



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «ПНИПУ») на диссертацию Старковой Алены Владимировны «Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

Кальцинированная сода это один из важнейших продуктов химической промышленности с многолетней историей производства. Сферы применения кальцинированной соды многообразны: она используется в стекольной, целлюлозно-бумажной, химической и пищевой промышленности, черной и цветной металлургии, горнодобывающей отрасли, производстве строительных, отделочных и других материалов. Кроме того, карбонат натрия нашел свое применение в процессах нефтепереработки и водоочистки, в агропромышленном комплексе, в нефтегазовой и легкой промышленности, а также в машиностроении, электроэнергетике и приборостроении.

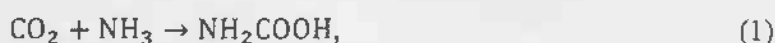
В связи с тем, что аммиачный способ получения кальцинированной соды на территории Российской Федерации является основным, но имеет ряд значительных недостатков, как с экономической, так и с экологической точки зрения, то в настоящее время актуальными являются задачи модернизации технологии.

Диссертация Старковой Алены Владимировны, посвященная разработке модернизированной технологии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом, предлагает решение проблемы сокращения потерь аммиака в производстве кальцинированной соды, повышения степени использования диоксида углерода и увеличения производительности стадии получения аммонизированного рассола.

Для решения поставленных задач автор использует кинетический, дифференциальный и интегральный методы обработки экспериментальных данных, анализирует и сравнивает полученные данные с данными известных процессов.

Основные научные результаты и оценка их новизны

1. Установлено, что химическая реакция между аммиаком и диоксидом углерода в газовой фазе, протекающая в процессе хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола, завершается менее чем за одну минуту. Первая стадия двухстадийной химической реакции преимущественно протекает в газовой фазе, а вторая стадия протекает на границе раздела фаз:



При температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа величина константы скорости реакции составляет 0,026 с⁻¹.

2. Установлено, что скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака при постоянной концентрации CO₂ в газе и степени аммонизации раствора менее пяти (степень аммонизации раствора – это отношение количества общего аммиака¹ в растворе к количеству общего диоксида углерода² в растворе, моль/моль) описывается уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{огм}}}{dt} = A \cdot [\text{NH}_3]. \quad (3)$$

Однако при постоянной концентрации CO₂ в газе и увеличении степени аммонизации раствора выше пяти скорость процесса хемосорбции CO₂ не зависит от концентрации аммиака и остается практически постоянной.

Дальнейшее увеличение скорости хемосорбции CO₂ возможно только при увеличении концентрации CO₂ в газе. При степени аммонизации раствора выше пяти и при увеличении концентрации CO₂ в газе скорость хемосорбции CO₂ описывается уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{огм}}}{dt} = K P_{\text{CO}_2}, \quad (4)$$

где K – коэффициент массопередачи.

Выполненное исследование закономерностей механизма и кинетики сложных гомогенных и гетерогенных физико-химических процессов позволило сформулировать научно-технические основы модернизации технологии получения аммонизированного рассола.

¹ Общий аммиака – это аммиак, который образует в растворе следующие соединения: гидроксид аммония, растворенный аммиак, карбаминовою кислоту, карбамат, карбонат и бикарбонат аммония. Количество общего аммиака определяют прямым титрованием раствора кислотой.

² Общий диоксид углерода – это диоксид углерода, который образует карбонатные соединения в растворе, а именно: карбаминовою кислоту, карбаматы, карбонаты и бикарбонаты. Количество общего диоксида углерода определяют по ГОСТ 13455-91.

3. Для повышения степени хемосорбции диоксида углерода и аммиака впервые разработаны научно-технические основы отдельной интенсификации каждого из упомянутых процессов с проведением их в двух отдельных принципиально новых аппаратах. При этом в первом по ходу газа аппарате для интенсификации хемосорбции диоксида углерода предложено: проводить процесс хемосорбции диоксида углерода при температуре 40 °С, осуществить циркуляцию жидкости через теплообменник и первый аппарат с помощью насоса с кратностью циркуляции жидкости равной 7, поддерживать концентрацию общего аммиака в циркулирующем растворе в пределах 100-104 н.д., применить в первом аппарате 8 тарелок с вихревыми контактными устройствами, работающими в режиме нисходящего способа взаимодействия фаз.

Во втором аппарате для интенсификации хемосорбции оставшегося в газе аммиака и сокращение его потерь в окружающую среду разработаны научно-технические основы новой конструкции вихревого абсорбера с рукавными фильтрующими элементами. При этом число тарелок с вихревыми устройствами во втором аппарате равно четырем. Аппарат разделен на две ступени – по две тарелки на каждой ступени. В верхнюю по ходу газа вихревую ступень предложено вводить слабоаммонизированный рассол после промывателя воздух фильтров и второго промывателя газа колонн, а в нижнюю ступень – вводить чистый рассол со стадии очистки. Образующийся слабоаммонизированный рассол с каждой ступени перетекает вниз в первый по ходу газа аппарат, образуя общий противоток фаз между аппаратами. Для эффективного улова тумана и ликвидации брызгоуноса жидкости впервые в технологии получения аммонизированного рассола рекомендовано применение рукавных фильтрующих элементов, которые открыли пути проектирования новых промышленных установок большой единичной мощности. Впервые показана возможность полного высвобождения всего комплекта действующих дорогих и громоздких промышленных аппаратов: АБ-1, АБ-2, промывателей газа абсорбции.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением стандартных методик химического анализа, современных приборов для экспериментальных исследований, подтверждается воспроизводимостью и точностью результатов, согласованностью с данными литературы.

Выводы автора являются достоверными, имеют существенную новизну и могут быть использованы для интенсификации процессов, протекающих на стадии получения

аммонизированного рассола в условиях производстве кальцинированной соды аммиачным способом.

По материалам кандидатской диссертации опубликовано 11 научных трудов, из них: три статьи в журналах из перечня ВАК, одна статья, индексируемая базой Scopus, и одно свидетельство о государственной регистрации изобретения.

Значимость результатов работы для науки и практики

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении особенностей механизма и кинетики гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих при хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективной модернизированной технологии получения аммонизированного рассола, которая позволяет сократить потери аммиака в производстве кальцинированной соды и открывает новые пути увеличения производительности промышленной стадии получения аммонизированного рассола. На разработанную установку получен патент Российской Федерации № 2771659, МПК C01D 7/18, B01D 53/18. Разработанная установка может быть рекомендована к внедрению.

Материалы диссертационной работы внедрены в учебный процесс и используются в курсе лекций, лабораторных и практических занятий для направления подготовки бакалавров 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и пяти приложений. Работа изложена на 185 страницах, содержит 10 таблиц и 71 рисунок. Список использованной литературы включает 130 наименований.

Во введении обоснована актуальность и представлена степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования. Кроме того представлены: научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В первой главе выполнен анализ аммиачного способа получения кальцинированной соды, выделены его основные достоинства и недостатки. Показано, что в производстве кальцинированной соды аммиачным способом аммиак теряется преимущественно с отходящими газами стадии получения аммонизированного рассола. Выполнен анализ

закономерностей физико-химических процессов, технологических схем и оборудования стадии получения аммонизированного рассола. Показано, что в литературе при описании закономерностей механизма и кинетики процессов хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола не учитывают газофазную реакцию между аммиаком и диоксидом углерода. Показано, что развитие технологической схемы производства направлено на сокращение потерь аммиака. Однако цель до сих пор не достигнута. Кроме того, показано, что действующее оборудование обладает значительным гидравлическим сопротивлением, что ограничивает не только его производительность, но и эффективность.

Во второй главе дана характеристика объекта исследования, перечислены химические вещества и лабораторное оборудование, методики определения состава жидкости и газа, описаны экспериментальные установки, используемые в процессе проведения экспериментальных исследований, и порядок проведения исследований.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований механизма и кинетики процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола и их обсуждение.

Для эффективной абсорбции аммиака на стадии получения аммонизированного рассола достаточно всего трех теоретических ступеней контакта фаз. Однако в технологии процесс проводят в 16 ступенях контакта фаз. Кроме того хемосорбцию смеси аммиака и диоксида углерода проводят при высокой температуре, которая достигает 60 °С. Последнее объясняется тем, что в парогазовой смеси, поступающей на стадию получения аммонизированного рассола, содержится смесь аммиака с диоксидом углерода. Эта смесь образует не только карбамат аммония ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$), но и сесквикарбонат аммония ($2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), растворимость которого значительно ниже растворимости карбамата аммония. Последнее приводит к кристаллизации солей на охлажденных поверхностях аппаратов и нарушению режимов их работы. Поэтому на практике для предотвращения образования солей поддерживают высокую температуру жидкости (около 60 °С), что приводит к увеличению числа ступеней контакта фаз. В свою очередь увеличение числа ступеней контакта фаз приводит к росту гидравлического сопротивления аппаратов, увеличению разрежения внутри аппаратов и резкой потере эффективности по абсорбции аммиака.

Исследование кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака показало, что в отсутствии карбонатных солей в растворах скорость хемосорбции диоксида углерода практически не зависит от начальной концентрации аммиака. При наличии карбонатных солей в растворах скорость процесса описывается двумя формами кинетических уравнений. Переход от одной формы кинетического уравнения к другой наступает при степени

аммонизации раствора равной пяти. При этом установлено, что максимальная скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака наступает при степени аммонизации раствора равной пяти. Дальнейшее увеличение скорости процесса возможно лишь при увеличении концентрации диоксида углерода в газовой фазе. Показано, что температура водных растворов аммиака незначительно влияет на скорость хемосорбции диоксида углерода. Определена энергия активации процесса при степени аммонизации раствора равной и выше пяти.

Проведено сравнение закономерностей кинетики хемосорбции диоксида углерода с закономерностями кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами. Показано, что оба процесса описываются одним обобщающим уравнением. Последнее свидетельствует о том, что закономерности кинетики хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака могут быть подобны закономерностям кинетики абсорбции легкорастворимого газа. Последнее объясняется тем, что в газовой фазе между NH_3 и CO_2 протекает газофазная химическая реакция с образованием карбаминовой кислоты по реакции (1) и карбамата аммония по реакции (2), которые являются легкорастворимыми в водно-аммиачном растворе соединениями. Для раскрытия этого механизма проведено дополнительное исследование закономерностей кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и водными растворами гидроксида натрия. При хемосорбции CO_2 водными растворами гидроксида натрия газофазной реакции нет. Впервые показано, скорость процесса хемосорбции CO_2 прямо пропорциональна величине равновесного давления аммиака над раствором. Следовательно, диоксид углерода действительно реагирует в газовой фазе с аммиаком с образованием карбаминовой кислоты по уравнению (1). Далее карбаминовая кислота быстро нейтрализуется аммиаком на границе раздела фаз с образованием карбамата аммония. Реакцию нейтрализации карбаминовой кислоты аммиаком можно отнести к быстрым реакциям.

Исследование газофазной реакции аммиака с диоксидом углерода при отсутствии жидкой фазы показало, что мольное отношение NH_3 к CO_2 в образующихся солях составляет 2:1 независимо от объемной доли газов в колбах. Последнее подтверждает механизм образования карбамата аммония из газовой смеси в отсутствие жидкости. Исследование кинетики газофазной реакции аммиака с диоксидом углерода в установке периодического действия показало, что равновесие реакции наступает за 30-45 с. Скорость газофазной реакции аммиака с диоксидом углерода при небольшом избытке диоксида углерода описывается уравнением псевдопервого порядка по NH_3 . Полученное значение константы скорости газофазной реакции между CO_2 и NH_3 автор использовал для обоснования величины объема промышленного аппарата на первой стадии процесса получения аммонизированного рассола.

В четвертой главе описана разработанная модернизированная технологическая схема и аппаратное оформление стадии получения аммонизированного рассола. Приведены материальный и тепловой баланс модернизированной технологии, представлено сравнение показателей действующих и разработанной установок стадии получения аммонизированного рассола, проведена технико-экономическая оценка предлагаемой технологии.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы и рекомендации по дальнейшей разработке темы исследования.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

По материалам диссертации Старковой А.В. опубликовано 11 научных трудов, в том числе: три статьи в журналах из перечня ВАК, одна статья, индексируемая базой Scopus, одно свидетельство о государственной регистрации изобретения, шесть тезисов и материалов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Результаты диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражены в публикациях автора по теме исследования. Автореферат диссертации полностью отражает её содержание, актуальность темы исследования, научную новизну, практическую и теоретическую значимость, содержит все основные положения и выводы. Полученные соискателем результаты и заключение свидетельствуют о достижении поставленной цели.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационной работы Старковой А.В. представляют научно-практический интерес для предприятий химической промышленности Российской Федерации и стран ближнего зарубежья, специализирующихся на производстве кальцинированной соды аммиачным способом (АО «Башкирская содовая компания», АО «Березниковский содовый завод», АО «Крымский содовый завод», ООО СП «Кунградский содовый завод» и др.); для научно-исследовательских институтов (ГУ «Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии»), а также вузов («Пермский национальный исследовательский политехнический университет», «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова») и могут быть рекомендованы для совершенствования технологии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом. Разработанная модернизированная технология рекомендуется к внедрению в производство.

Вопросы и замечания по содержанию диссертационной работы

1. В экспериментах по изучению кинетики взаимодействия газов аммиака и CO_2 генерированный аммиак получали отдувкой из водного раствора аммиака, без его осушения. То есть реакция взаимодействия аммиака и диоксида углерода проводилась в присутствии паров воды, а не сухих газов. Присутствие воды может изменить механизм реакции, что следовало бы учесть в заключении и научной новизне. При этом состав получаемых продуктов не идентифицирован современными методами Ф/Х анализа.
2. В методиках проведения экспериментов по кинетике абсорбции указано, что концентрации газов аммиака и углекислого газа определяли на газоанализаторе ИГС-98 «Комета-М». Но этот анализатор может измерять только малые концентрации (NH_3 – менее $1,6 \text{ г/м}^3$, CO_2 -менее 5% об.) и не применим для анализа высоких концентраций, которые поддерживались в экспериментах.
3. На стр. 83 отмечено, что при «простом барботаже через слой жидкости высотой 0,07 м и времени контакта фаз одна секунда процесс абсорбции аммиака водными и солевыми растворами протекает до равновесия». Как это доказано?
4. На стр. 99 сделано заключение, что «принятый на стадии абсорбции многоступенчатый противоточный способ контакта фаз с получением аммонизированного рассола не является научно обоснованным и может быть заменен на более эффективный одноступенчатый способ с нисходящим прямоточным взаимодействием фаз». Но исследования кинетики абсорбции в диссертации проведены в лабораторном аппарате барботажного типа и экспериментальных подтверждений преимуществ способа абсорбции с нисходящим прямоточным взаимодействием фаз не приведено.
5. Также не приведены данные, доказывающие высокую эффективность использования рукавных фильтров для снижения потерь аммиака с отходящими газами.
6. В заключении диссертации предложено поддерживать «температуру жидкости, поступающей на нижнюю тарелку второй по ходу газа ступени 10–20°». В работе все исследования по кинетике абсорбции были проведены при температурах выше 20°C. Чем обоснован выбор температуры 10°C и каким образом в летних условиях будет обеспечиваться такая температура?
7. В диссертации отсутствует акт о проведении опытно-промышленных испытаний модернизированной технологии, хотя в тексте работы отмечено о проведении таких испытаний.

Следует отметить, что перечисленные замечания не отражаются на новизне, полезности и положительной оценке диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Старковой Алены Владимировны на тему «Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды» представляет собой завершенное исследование, выполненное на достаточно высоком уровне.

Диссертационная работа Старковой А.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения, которые имеют большое значение для производства кальцинированной соды аммиачным способом.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по направлениям исследований:

п. 2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений;

п. 4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты;

п. 6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

По актуальности поставленных задач, методическому и научному уровню исследований, новизне и практической значимости диссертационная работа Старковой А.В. отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На основании вышесказанного можно заключить, что Старкова Алена Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв подготовили: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химических технологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Пойлов Владимир Зотович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Рябов Валерий Германович.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химических технологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», протокол от

« 11 » апреля 2024 г. № 12 (в обсуждении приняли участие 22 человека, в том числе 10 кандидатов и 2 доктора наук).

Отзыв подготовили:

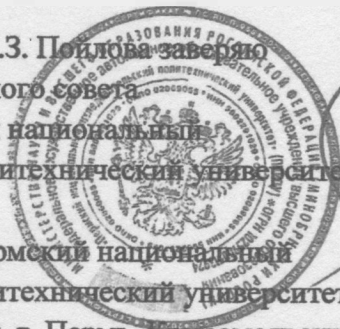
Заведующий кафедрой химических технологий
ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»,
доктор технических наук, профессор
Диссертация защищена по специальности:
05.17.07 – Химическая технология топлива

Рябов
Валерий Германович

Профессор кафедры химических технологий
ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»,
доктор технических наук, профессор
Диссертация защищена по специальности:
05.17.01 – Технология неорганических веществ

Пойлов
Владимир Зотович

Подписи В.Г. Рябова, В.З. Пойлова заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»



Макареннич
Владимир Иванович

Адрес ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»:
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
Тел.: +7 (342) 219-80-67, факс: +7 (342) 212-39-27
e-mail: rector@pstu.ru
<https://pstu.ru/>

Вход. № 05-8002
« 13 » 05 2024г.
подпись