

В диссертационный совет 24.2.312.04  
на базе федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента, к.х.н. Ильясова Ильдара Равилевича  
на диссертационную работу 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 диссертационного исследования**

Кальцинированная сода находит широкое применение в химической, стекольной, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности. В мире её выделяют из природного минерала - троны, а также получают аммиачным способом и при переработке глинозёма. Производство соды в России осуществляют двумя способами: аммиачным и нефелиновым. Первый способ предполагает использование в качестве сырья химически чистых известняков и поваренной соли. Данным способом в России производят около 70 % соды.

Процесс получения кальцинированной соды включает в себя ряд параллельных и последовательных реакций, которые протекают в газовой и жидкой фазах и сопровождаются формированием не растворимых и растворимых в воде соединений. Реакции с участием газообразных соединений являются равновесными. Это определяет не полную степень превращения аммиака и углекислого газа в процессе их хемосорбции водным раствором хлорида натрия на стадии абсорбции. Так, общие потери аммиака могут достигать 15 кг/т.с., при этом на стадию абсорбции приходится около 14,5 кг/т.с..

Для увеличения выработки кальцинированной соды на производстве создают несколько параллельных технологических линий с одновременной установкой нескольких аппаратов на стадиях. Так на стадии абсорбции только в одной технологической линии установлено 2-3 абсорбционные колонны, характеризующиеся значительной металлоёмкостью, что определяет большие капитальные и эксплуатационные затраты.

Другим недостатком процесса является необходимость проведения отдельных стадий под неглубоким вакуумом, что при нарушении технологического режима может привести к протеканию обратных процессов десорбции аммиака и углекислого газа с вскипанием водного раствора.

Наличие в технологической схеме процесса нескольких крупногабаритных аппаратов, необходимость проведения процесса под разряжением и низкая степень использования газообразных компонентов определяет малую эффективность процесса, что требует его модернизации.

В связи с этим, актуальность диссертационной работы Старковой А.В., посвящённой оптимизации технологии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды не вызывает сомнений.

### **Новизна исследований и полученных результатов**

Представленные на защиту диссертационной работы Старковой А.В. положения и результаты являются новыми и представляют значительный научный и практический интерес. Основные научные достижения диссертанта заключаются в следующем:

1. Впервые 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. Величина константы скорости реакции в газе при температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа составляет 0,026 с<sup>-1</sup>. На первой стадии в газовой фазе в результате протекания химической реакции между аммиаком и диоксидом углерода происходит образование карбаминовой кислоты, которая далее на границе раздела фаз превращается в карбамат аммония.

2. Установлено, что скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака при постоянной концентрации  $\text{CO}_2$  в газе и степени аммонизации раствора от двух до пяти зависит от концентрации растворенного аммиака в первой степени. Скорость процесса достигает максимального значения при степени аммонизации раствора равной пяти. При увеличении степени аммонизации раствора выше пяти скорость процесса остается постоянной. Дальнейшее увеличение скорости хемосорбции  $\text{CO}_2$  возможно только при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  в газе.

3. Разработаны научно-технические основы модернизации технологии и оборудования стадии получения аммонизированного рассола, одновременно позволяющие сократить потери аммиака, повысить степень извлечения диоксида углерода и сократить эксплуатационные затраты на проведение процесса. При этом установлены технологические параметры для каждой стадии.

#### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений**

Достоверность полученных результатов и степень обоснованности научных положений подтверждается широким набором инструментальных физических и физико-химических методов, использованных в работе. Использование различных методов анализа в работе обосновано, результаты интерпретированы грамотно и квалифицированно. При этом методы дополняют друг друга, подтверждая полученные результаты.

Положения, выносимые на защиту, логичны и подтверждаются проведенным исследованием. Выводы и практические рекомендации автора научного исследования соответствуют поставленным задачам и полученным результатам исследования, хорошо обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертационного исследования.

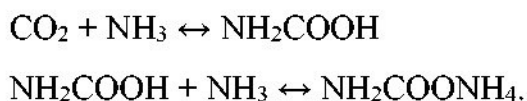
Материалы диссертации прошли широкую апробацию. Основное содержание диссертации изложено в 11 научных трудах, в том числе в 3 статьях в журнале из перечня ВАК РФ, в 1 статье, индексируемой международной базой цитирования Scopus и в патенте на изобретение. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня.

Таким образом, по обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, рассматриваемая научная работа не вызывает сомнений.

### **Значимость результатов работы для науки и практики**

Результаты, полученные в работе, имеют большое научное и практическое значение. На основе обобщения результатов исследований:

1. Установлена кинетика сложных физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола в условиях производства кальцинированной соды аммиачным способом. Показано, что первая стадия химического взаимодействия аммиака и диоксида с образованием карбаминной кислоты протекает в газовой фазе. Вторая стадия, в процессе которой образуется карбамат аммония, протекает на границе раздела фаз:



Определение кинетических параметров реакции образования карбамата аммония позволило впервые научно обосновать тип абсорбера, его геометрические параметры и внутреннее устройство.

2. Показано, что скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака при постоянной концентрации  $\text{CO}_2$  в газе и степени аммонизации раствора от двух до пяти зависит от концентрации растворенного аммиака в первой степени и описывается следующим уравнением:

$$-dP_{\text{CO}_2} / d\tau = d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}} / d\tau = A \cdot [\text{NH}_3].$$

Скорость процесса достигает максимального значения при степени аммонизации раствора равной пяти. При увеличении степени аммонизации раствора выше пяти скорость процесса остается постоянной. Дальнейшее увеличение скорости хемосорбции  $\text{CO}_2$  возможно только при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  в газе. При этом скорость процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  описывается уравнением:

$$-dP_{\text{CO}_2} / d\tau = d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}} / d\tau = K_v P_{\text{CO}_2}.$$

3. Разработана эффективная модернизированная технология получения аммонизированного рассола с разделением процесса на три стадии. Установлены технологические режимы для каждой стадии. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь аммиака (в три раза),

уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов, возможность увеличения производительности стадии (до трех раз).

4. Разработана модернизированная технологическая схема и новая промышленная установка получения аммонизированного рассола. На установку получен патент Российской Федерации № 2771659, МПК C01D 7/18, B01D 53/18. Принципиальная работоспособность и надежность основных элементов новой установки проверена в промышленных условиях.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс.

Результаты работы могут быть использованы в ряде научных и учебных учреждений и производственных организаций: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Предприятия «Крымский содовый завод», ПАО «Куйбышевазот», ООО «БСК» и др..

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации**

Диссертация Старковой А.В. изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит введение, четыре главы, заключение, библиографию, состоящую из 130 наименований, и пять приложений. Диссертация содержит 71 рисунок и 10 таблиц.

Диссертационная работа по оформлению, изложению материала, объему и построению в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к структуре кандидатских диссертаций.

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** выполнен анализ аммиачного способа получения кальцинированной соды, выделены его основные достоинства и недостатки. Показано, что производство кальцинированной соды аммиачным способом играет важную роль в экономике Российской Федерации и требует дальнейшей модернизации. Выполнен анализ закономерностей статистики и кинетики процессов,

протекающих на стадии получения аммонизированного рассола. Показано, что при описании кинетики хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на данной стадии не учитывают реакцию в газовой фазе между аммиаком и диоксидом углерода. Показано, что развитие технологической схемы процесса на стадии направлено на сокращение потерь аммиака, однако цель не достигнута. Кроме того, действующее оборудование обладает значительным гидравлическим сопротивлением, что ограничивает его эффективность и производительность.

**Во второй главе** дана характеристика объекта исследования, перечислены химические вещества и лабораторное оборудование, представлены схемы экспериментальных установок и порядок проведения экспериментальных исследований, описаны методики определения состава жидкости и газа.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментов и их обсуждение.

Исследована кинетика абсорбции  $\text{NH}_3$  водными и солевыми растворами аммиака. Анализ полученных данных и проведенный расчет показали, что для эффективной абсорбции аммиака рассолом требуется не менее трех ступеней контакта фаз. При этом температура раствора не должна превышать  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, требуется увеличение степени турбулизации газовой фазы, быстрое обновление активной поверхности контакта фаз и сокращение брызгоуноса между ступенями.

Исследовано влияние концентрации реагирующих компонентов в жидкости и газе и температуры растворов на кинетику хемосорбции  $\text{CO}_2$  водными растворами аммиака. Показано, что скорость процесса описывается уравнением первого порядка по аммиаку. Однако при увеличении концентрации аммиака в растворе в начале скорость процесса увеличивается по линейной зависимости, а затем наступает излом, после которого скорость хемосорбции  $\text{CO}_2$  практически не зависит от концентрации растворенного аммиака. Излом на кинетической кривой наблюдается при разной остаточной концентрации растворенного аммиака. Таким образом, на скорость хемосорбции  $\text{CO}_2$  влияет не только концентрация свободного аммиака, но и концентрация карбонатных солей в растворе. При этом максимальная скорость хемосорбции диоксида углерода достигается при степени аммонизации раствора равной пяти. Отмечено, что состав продукционного аммонизированного рассола соответствует степени аммонизации раствора равной пяти. Поэтому продукционный

аммонизированный рассол обеспечивает максимальную скорость поглощения диоксида углерода.

Сравнение закономерностей хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака с закономерностями абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами и с закономерностями хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия показало, что процесс хемосорбции  $\text{CO}_2$  водными растворами аммиака высокой концентрации описывается закономерностями легкорастворимого газа. При этом в газовой фазе между  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  протекает химическая реакция с образованием карбаминовой кислоты или карбамата аммония, которые являются легкорастворимыми в водно-аммиачном растворе соединениями.

Исследована кинетика газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода. Показано, что увеличением концентрации аммиака в газовой смеси повышает степень превращения диоксида углерода.

Показано, что газофазная реакция завершается за 30–45 секунд, что соизмеримо с временем пребывания парогазовой смеси в аппаратах на стадии получения аммонизированного рассола. Определена константа скорости газофазной реакции между  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Полученное значение константы скорости автор использовал для расчета объем аппарата первой стадии процесса получения аммонизированного рассола.

Таким образом, проведенные исследования показали, что необходимые технологические режимы для проведения хемосорбции аммиака и для проведения хемосорбции диоксида углерода аммонизированным рассолом значительно отличаются друг от друга. Последнее требует создания отдельных стадий с разными параметрами проведения технологического процесса.

**Четвертая глава** содержит описание разработанной модернизированной технологической схемы и аппаратного оформления стадии получения аммонизированного рассола. Приведена сравнительная характеристика технико-экономических показателей действующих и разработанной абсорбционных установок, технико-экономическая оценка модернизированной технологии получения аммонизированного рассола.



**Приложения** включают материальный и тепловой баланс разработанной технологии, расчет кратности циркуляции жидкости через аппарат первой стадии получения аммонизированного рассола.

**Заключение** содержит обобщение результатов проведенных исследований, основные научные результаты работы и их практическую ценность.

По своему содержанию автореферат и публикации автора полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Вместе с тем по материалу диссертации необходимо сделать ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе 2.7.1 и 2.7.2 показано, что исследование кинетики абсорбции аммиака и диоксида углерода водно-аммиачными растворами проводили в аппарате барботажного типа периодического действия по жидкой фазе с проточной газовой фазой. При этом в литературном обзоре было показано, что среди аппаратов на стадии получения аммонизированного рассола наиболее эффективными являются не многоступенчатые барботажные аппараты, а аппараты скрубберного типа. Почему на стадии лабораторных исследований был выбран аппарат барботажного типа?

2. В работе показано, что формирование карбамата аммония протекает в две стадии. При этом первая стадия химического взаимодействия аммиака и диоксида углерода протекает в газовой фазе и сопровождается образованием карбаминовой кислоты. Кинетические параметры данной реакции приведены при давлении 0,1 МПа. Является ли это значение давления оптимальным для данной реакции на стадии абсорбции?

3. В серии экспериментов по исследованию влияния температуры растворов на скорость процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  водными и водно-солевыми растворами аммиака с концентрацией хлорида натрия 250 г/л (стр. 101) показано, что десорбция аммиака из растворов чувствительна к содержанию хлорида натрия. На основании, каких данных при проведении исследований в рамках диссертационной работы была выбрана концентрация хлорида натрия 250 г/л?

4. В разделе 3.1 экспериментальное исследование кинетики абсорбции  $\text{NH}_3$  водными и солевыми растворами аммиака были проведены 26 - 50 °С. В серии же



экспериментов по исследованию влияния температуры растворов на скорость процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  водными и водно-солевыми растворами аммиака (раздел 3.2) температурный диапазон составил 30 - 50 °С. Чем обусловлена разница температурных диапазонов?

5. В работе (стр. 114) показано, что парогазовая смесь, поступающая на стадию абсорбции газов, содержит до 60 % аммиака, до 20 % диоксида углерода и до 20 % паров воды. В разделе 3.2 при исследовании кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака диапазон концентраций диоксида углерода варьировали от 20 до 60 % об.. Почему не были проведены исследования при содержании диоксида углерода менее 20 % об.?

6. В разделах 3.1 и 3.2 при исследовании кинетики хемосорбции аммиака и диоксида углерода водными растворами не хватает данных по химическому составу растворов и материальному балансу выхода продуктов.

7. В разделе 3.2 представлены данные по трём сериям различных экспериментов. Вероятно, для более простого понимания данный раздел можно было бы разделить на три подраздела с формированием выводов по каждому из них.

Приведенные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности общих выводов и положений, которые выносятся на защиту, и не влияют на общую положительную оценку работы.

### **Заключение**

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что диссертация Старковой А.В. представляет собой комплексное, завершённое научно-квалификационное исследование, которое содержит решение задач, имеющих существенное значение для развития содовой промышленности Российской Федерации, а именно:

- по модернизации технологии получения аммонизированного рассола с разделением процесса на три стадии;
- по разработке эффективного типа абсорбера с расчётом его параметров и внутренних устройств.

По своему содержанию, основным положениям, выносимым на защиту, и полученным научным результатам диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа «Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды» по своей актуальности, научной новизне, уровню и значимости полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Старкова Алена Владимировна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

**Официальный оппонент:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом», кандидат химических наук

Ильясов  
Ильдар Равилевич

« 3 » мая 2024 г.

Диссертация к.х.н. Ильясова И.Р. защищена по специальности:

02.00.15 Кинетика и катализ (2010 г.)

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова

Тел.: +7(843) 2-315-346

Адрес электронной почты: [ilildar@yandex.ru](mailto:ilildar@yandex.ru)

Подпись Ильясова Ильдара Равилевича заверяю:

Бход. № 65-7998  
« 07 » 05 20 24 г.  
ПОДПИСЬ



