

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

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.т.н., профессора Почиталкиной Ирины Александровны 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

1. Актуальность темы диссертации

Аммиачный способ производства кальцинированной соды является наиболее распространенным в мировой практике. Технологические основы непрерывного процесса, разработанные бельгийским инженером Э. Сольве в 1865 г, реализуются в промышленных схемах с 80-х годов XIX века. На территории Российской Федерации действующие производства ОАО «Сода» г. Стерлитамак, АО «Березниковский содовый завод» г. Пермь, АО «Крымский содовый завод» г. Красноперекоск построены во второй половине XX века и к настоящему моменту претерпев сравнительно небольшие изменения, характеризуются несовершенством технологии, высокой степенью износа оборудования и, связанными с этим, экологическими проблемами. Экстенсивный путь современного развития производства не решает указанных проблем. В этой связи модернизация технологии кальцинированной соды и, в частности, аппаратного оформления стадии получения аммонизированного рассола, является актуальной задачей и предусматривает поиск скрытых резервов, оптимизацию технологических параметров, повышение степени извлечения диоксида углерода, снижение потерь аммиака и повышение эффективности работы оборудования.

2. Научная новизна работы

1. Впервые по результатам кинетического эксперимента установлена продолжительность химической реакции взаимодействия реагентов $\text{NH}_{3(\text{r})}$ и $\text{CO}_{2(\text{r})}$ в процессе их хемосорбции (30-45 с) на стадии (1) получения аммонизированного рассола, показана локализация последовательных стадий взаимодействия в газовой фазе $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{COOH}$ (1) и на границе раздела фаз $\text{NH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow$

$\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (2), получено значение константы скорости реакции (1) $0,026 \text{ с}^{-1}$ ($T=25$ °С и $P=0,1$ МПа).

2. Установлена зависимость скорости хемосорбции CO_2 (при $C_{\text{CO}_2(\text{r})}=\text{const}$) от концентрации растворенного аммиака (степень аммонизации раствора 2-5 моль/моль), которая описывается уравнением:

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

Показано максимально достигаемое значение скорости процесса при верхней границе степени аммонизации раствора, а дальнейшее увеличение концентрации гидрокарбонат ионов возможно только при увеличении давления (или концентрации) CO_2 :

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{d\tau} = K_V P_{\text{CO}_2}, \quad (4)$$

где K_V – объемный коэффициент массопередачи.

3. Разработаны научно-технические основы модернизированной ресурсоэффективной технологии получения аммонизированного рассола, заключающиеся в установлении технологических параметров отдельных стадий: (1) – температуры (40 °С) и кратности (7) циркулирующего раствора, концентрации в нем общего аммиака (100-104 н.д.) и общего диоксида углерода (40–45 н.д.), определении числа тарелок (8); (2) – объема рассола со стадии очистки (2,5 м³/т.с.), числа ступеней контакта фаз (2) и числа тарелок на каждой ступени (2), температуры жидкости (10–20 °С), поступающей на вторую ступень, что обеспечивает снижение потерь аммиака, повышение степени извлечения диоксида углерода и сокращение эксплуатационных затрат на проведение процесса.

3. Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в уточнении закономерностей 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 аммонизированного рассола с разделением процесса на три стадии: хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода с получением аммонизированного рассола, абсорбции остатков аммиака и стадию фильтрации газового потока. Основные преимущества разработанной технологии заключаются: в сокращении потерь аммиака (в три раза), в уменьшении гидравлического сопротивления аппаратов, в возможности увеличения производительности стадии (до трех раз).

Разработана модернизированная технологическая схема и запатентованная промышленная установка получения аммонизированного рассола, работоспособность и надежность основных элементов которой проверены в промышленных условиях, что позволяет рекомендовать ее к внедрению на предприятиях содовой промышленности.

Результаты диссертационного исследования используются в качестве методических материалов в курсе лекций, лабораторных и практических занятий по дисциплинам: «Производство неорганических веществ», «Технология химических производств», «Проектирование технологических комплексов» для направления подготовки бакалавров 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

4. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечивается использованием в работе стандартных методов анализа, современных приборов для экспериментальных исследований; подтверждается корректным постадийным математическим описанием исследуемого процесса, воспроизводимостью полученных результатов.

5. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертационная работа Старковой А. В. состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, пяти приложений. Диссертация изложена на 185 страницах, включает 71 рисунок, 10 таблиц и 130 источников литературы. Работа хорошо структурирована, аккуратно оформлена, содержит большой объем иллюстрационного материала, отражающего результаты кинетического эксперимента.

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны объект, предмет, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В первой главе с помощью всестороннего анализа производства кальцинированной соды аммиачным способом, были отмечены его основные достоинства и недостатки. Критический анализ кинетических закономерностей процессов на стадии получения аммонизированного рассола показал, что в математическом описании кинетики хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода не учтена протекающая между ними газофазная реакция и совершенствование этой стадии, направленное на сокращение потерь аммиака не обеспечивала достижения поставленной цели. Проблема повышения эффективности работы действующего оборудования состоит в его значительном гидравлическом сопротивлении и с учетом важной роли в экономике нашей страны существующей технологии показана необходимость ее дальнейшей модернизации.

Во второй главе представлены характеристики объекта исследования, химических реагентов, описаны методики определения состава жидкости и газа, лабораторное оборудование, схемы экспериментальных установок и алгоритм экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены результаты экспериментов и их обсуждение.

Процесс получения аммонизированного рассола включал: хемосорбцию аммиака, хемосорбцию диоксида углерода, а также химическую реакцию между

газообразными компонентами NH_3 и CO_2 . Выполнено систематическое последовательное исследование кинетики каждой из перечисленных стадий. Установлено, что для увеличения скорости абсорбции аммиака водным раствором хлорида натрия наряду с необходимостью увеличения движущей силы процесса, площади поверхности контакта фаз и коэффициента массоотдачи в газовой фазе, требуется снижение гидравлического сопротивления абсорбера.

По характеру кинетической зависимости при разной остаточной концентрации свободного аммиака в растворе установлено влияние на скорость хемосорбции углекислого газа концентрации свободного аммиака и концентрации карбонатных солей в растворе. Прямо пропорциональная зависимость скорости процесса хемосорбции водными растворами аммиака углекислого газа от его концентрации характерна для газовой фазы, а скорость образования карбаминовой кислоты прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих компонентов, но только в случае сохранения их эквимолярного количества на протяжении всего процесса взаимодействия. Полученное значение константы скорости газофазной реакции между NH_3 и CO_2 позволило рассчитать объем аппарата первой стадии процесса получения аммонизированного рассола.

В четвертой главе рассмотрены пути модернизации технологической схемы и аппаратурного оформления стадии получения аммонизированного рассола. Отличительной особенностью предлагаемой технологической схемы стало разделение процесса на три последовательные по ходу газа стадии: хемосорбцию смеси аммиака и диоксида углерода, очистку отходящих газов от остатков аммиака и фильтрацию газового потока для улавливания тумана карбонатных солей и устранения брызгоуноса. Приведены материальный и тепловой балансы, технико-экономическая оценка предлагаемой технологии. К преимуществам разработанной установки отнесено уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов (3-10 раз), увеличение производительности стадии (до 3 раз), сокращение потерь аммиака (в 3 раза).

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы и общие выводы.

6. Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные положения диссертационной работы отражены в 11 научных трудах, из них 1 статья в журналах, индексируемых базой Scopus, 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации изобретения.

Автореферат диссертации содержит все основные положения представленного научного исследования. Автором обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, научные положения, выносимые на защиту, научная новизна результатов, их практическая и теоретическая значимость, приведена методология исследования. Достоверность

экспериментальных данных подтверждается результатами независимых методов исследования и применяемых стандартных методик. Полученные соискателем результаты и заключение свидетельствуют о достижении поставленной цели.

7. Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Какие допущения принимает автор при интерпретации механизма образования карбамата аммония (не карбоната или гидрокарбоната аммония) при взаимодействии газообразных аммиака и диоксида при условиях очень далеких (температура комнатная, давление углекислого газа близкое к атмосферному) от условий производства мочевины (давление около 50-100 атм, температура более 150°C).
2. Каким образом экспериментально аналитически определялось индивидуальное содержание растворенного и свободного аммиака и его общее содержание применительно к выражению скорости хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака ((3), (7) и (8) автореферата)?
3. Для выражения скорости газофазной реакции взаимодействия аммиака и диоксида углерода во избежание разночтений в выражении (17) автореферата и (3.25) диссертации следовало бы к символу концентрации аммиака добавить индекс «у».
4. Каким образом получены данные, представленные на рисунке 3.36 диссертации и нет ли ошибки в количественном индивидуальном определении концентрации гидроксида натрия и гидроксил-ионов, поскольку последующее сопоставление графических данных указывает на низкую (45% и менее) степень диссоциации гидроксида натрия в водном растворе, что противоречит представлениям о его принадлежности к сильным электролитам?

8. Заключение

Диссертация Старковой Алены Владимировны «Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой научно обоснованы направления модернизации технологии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды и предложены технические решения действующей схемы, направленные на сокращение потерь аммиака, что имеет важное практическое значение для развития ресурсосберегающих технологий.

По своему содержанию, основным положениям, выносимым на защиту, и полученным научным результатам диссертация отвечает 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 проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, достоверности результатов и уровню их интерпретации диссертационная работа Старковой Алены Владимировны соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Старкова Алена Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, доктор технических наук, профессор

Почиталкина
Ирина Александровна

« 27 » апреля 2024 г.

Диссертация д.т.н., профессора Почиталкиной И.А. защищена по специальности: 05.17.01 – Технология неорганических веществ (2020 г.)

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева».

Тел.: +7 (495) 495-50-62.

Адрес электронной почты: pochitalkina@list.ru

Подпись Почиталкиной Ирины Александровны заверяю:

Ученый секретарь РХТУ имени Д.И. Менделеева

Н.А. Макаров

код. № 05-7999
« 28 » 05 2024 г.
дпись

