

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Слюзара Андрія Володимировича на тему

«Теоретичні основи і технології очищення безкисневих газів
від сірководню хінгідронним методом»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Дисертація Слюзара А.В. присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми - очищенню безкисневих (природних та технологічних) газів від сірководню хінгідронними окисними системами (хінгідронним методом) з одержанням сірки.

Актуальність теми дисертаційної роботи. Сірка є важливим продуктом хімічної промисловості. Вже більше ніж два десятиліття основною сировиною для виробництва сірки є сірководень природних та технологічних газів. Очищення газів від сірководню є технологічно і екологічно необхідним. Вміст сірководню у паливних газах не повинен перевищувати 20 мг/м³, а максимальна разова ГДК H₂S в атмосферному повітрі населених пунктів дорівнює 0,008 мг/м³. Успішно вирішивши проблеми очищення газів, можна забезпечити промисловість сіркою або сульфатною кислотою. Кількість сірки, яку можна одержувати при очищенні технологічних газів нафтопереробних (НПЗ) і коксохімічних заводів (КХЗ) України, оцінюється у 80...100 тис. на рік.

У світовій та українській практиці застосовують різні методи очищення газів від сірководню. Наприклад, в Україні на нафтопереробних підприємствах застосовують технології етаноламінового очищення (МЕА, МДЕА тощо), а на коксохімічних заводах - вакуум-карбонатного та арсеносодового очищення. Кожна з технологій має свої переваги і недоліки. Для більшості технологій постає потреба в переробленні концентрованого сірководню до сірки або сульфатної кислоти, доочищення відхідних газів, утилізації поглинальних розчинів тощо.

Перспективи розвитку енергетики, газо- і нафтопереробної галузей промисловості вказують на необхідність залучення нових технологій для очищення газів від сірководню, особливо для низькодебітних газів (наприклад, біогазів). Ці гази часто використовують як паливо, тобто вони є безкисневими.

Значними перевагами серед відомих технологій очищення газів, такими як простота і висока ефективність, характеризується хінгідронний метод, розроблений на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка». Продуктом очищення є цінна дрібнодисперсна сірка (3...5 мкм), яка знаходить широке застосування в сільському господарстві, будівництві, шинній промисловості. Однак хінгідронний метод розроблявся і був впроваджений для очищення від сірководню вентиляційних (кисневмісних) газів на підприємствах природної сірки. Вищевикладене дає підстави стверджувати, що дослідження, спрямовані на розробку хінгідронного методу для очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню є актуальними, важливими і мають велике значення для економіки, так як спрямовані на вирішення технологічних, екологічних і енергетичних питань промисловості України.

Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка» – «Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної та калійної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсощадних технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їхніх сполук, металевих порошків та інших продуктів». Вона є частиною досліджень, виконаних відповідно до 4 держбюджетних та 2 госпдоговірних тем.

Оформлення дисертаційної роботи. Матеріал дисертації викладено у логічній послідовності державною мовою і відповідно до вимог, що ставляться до докторських дисертацій. Автореферат стисло передає зміст дисертації і не містить наукових висновків, які відсутні в дисертації.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій. Сформульовані у дисертації Слюзара А.В. наукові положення та висновки науково обґрунтовані. Вони базуються на значному обсязі результатів досліджень, достовірність яких підтверджується теоретичним обґрунтуванням базових положень, відповідністю їх результатам, одержаних іншими авторами та іншими методами. Дисертант коректно використав сучасні методи досліджень: редокс- і рН-потенціометрію, циклічну і лінійну вольтамперометрію, об'ємний аналіз, ІЧ та УФ спектроскопію, скануючу електронну мікроскопію. Здійснював термодинамічні та кінетичні розрахунки. Для одержання експериментальних даних автор використав сконструйовані ним лабораторні установки. Оброблення результатів досліджень здійснював з використанням сучасного математичного апарату.

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях. Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у відомих фахових наукових виданнях. Основні положення та висновки дисертаційної роботи обговорені на авторитетних наукових конференціях. За темою дисертації дисертант Слюзар А.В. опублікував всього 69 робіт, серед яких 23 статті у наукових фахових виданнях України, у тому числі 5 – у журналах наукометричних баз Scopus та Web of Science та 5 патентів України, з них 3 патенти на винахід, решта - тези доповідей і матеріали міжнародних і вітчизняних конференцій.

Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Наукова новизна. До найбільш суттєвих наукових результатів автора можна віднести закономірності фазової рівноваги в системі сірководень – хінгідронний поглинальний розчин, на підставі чого виведено математичну залежність рівноважного парціального тиску сірководню від складу хінгідронного поглинального розчину та розроблено технологічні засади двостадійного очищення газів від сірководню хінгідронним методом; використання електрохімічних методів досліджень, що дало можливість розширити знання про властивості та механізм формування ХОС

залежно від часу експозиції та складу карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону та запропонувати вдосконалення до методики приготування поглинального розчину; розроблено і експериментально перевірено математичну модель процесу хемосорбції H_2S з безкисневих газів ХПР у барботажному апараті, що враховує вплив тиску, ступеня насичення сірководнем та і початкової концентрації натрію карбонату; встановлено кінетичні параметри процесу хемосорбції кисню у абсорбері з суцільним барботажем шаром, що дало змогу аргументовано не використовувати цей масообмінний апарат для здійснення регенерації хінгідронного поглинального розчину киснем повітря; вперше вивчено вплив компонентів безкисневих газів на очищення безкисневих газів від H_2S хінгідронним поглинальним розчином та його регенерацію, що дало змогу практично уніфікувати технологічні схеми очищення різних природних і технологічних газів; вперше встановлені закономірності впливу складу карбонатного розчину хінгідрону та технологічних параметрів на електрохімічну регенерацію ХПР, що дало змогу запропонувати технологічну схему хінгідронного методу очищення газів від H_2S з електрохімічною і напівелектрохімічною регенерацією ХПР.

Практичне значення дисертаційної роботи. Основними практичним результатами є обґрунтований вибір масообмінної апаратури для хемосорбційних процесів, удосконалення методики одержання ХОС, встановлення впливу тиску на процес хемосорбції сірководню у барботажному режимі та умов, за яких поглинальний розчин ще має достатню поглинальну здатність, але як відпрацьований може безпосередньо використовуватись для одержання полімерної сірки. Важливе практичне значення має розроблення електрохімічних методів регенерації поглинального розчину, однак, як на мене потребує подальших досліджень. На основі проведених досліджень розроблено низку технологічних процесів для очищення безкисневих (природних і технологічних) газів від сірководню хінгідронним методом, особливістю яких є здійснення процесів за

атмосферного чи підвищеного тиску, стадійність (одно- чи двостадійне), хімічна чи електрохімічна регенерація розчинів, цілеспрямоване одержанням сірки чи тіосульфатного розчину. Дві технології запропоновано до промислового впровадження, а саме технологію очищення піролізного газу олефінового виробництва ТзОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.) та вуглеводневого газу установки сповільненого коксування ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна Івано-Франківської обл.), що підтверджено відповідними документами.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація складається із анотації, вступу, 8 (восьми) розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (333 найменування) та 7 (семи) додатків. Загальний обсяг дисертації - 365 стор. Обсяг основного тексту – 257 стор. У дисертації наведено 47 рисунків і 46 таблиць, з них рисунків і таблиць, що займають повну сторінку - 18 стор.

Окремі розділи структуровані, наприкінці кожного розділу наведено висновки та перелік друкованих праць, в яких опубліковано відповідні результати.

Дисертація починається з **анотацій** українською та англійською мовами і **списку публікацій** здобувача.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дисертаційного дослідження, наведено зв'язок з державними науковими програмами та госпдогвірними темами, сформульовано мету та завдання дисертації, методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів роботи, деталізовано особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі дисертації проаналізовано виробництво і споживання сірки в Україні, ресурси сірководневих газів, які можуть стати джерелом одержання сірки, методи очищення газів від H_2S в промисловості та стадії хінгідронного процесу. Описано основні його недоліки і невирішені питання, які гальмують впровадження методу у промисловості для очищення безкисневих газів від H_2S . Проаналізовано масообмінну апаратуру, яку

використовують для здійснення хемосорбційних процесів у системах Г-Р. Описано електрохімічні процеси, які можуть відбуватись у хінгідронному поглинальному розчині. Наприкінці розділу визначено мету дисертації та завдання, які необхідно було вирішити для її досягнення.

У другому розділі наведено опис лабораторних установок і методик виконання досліджень і аналізів.

У третьому розділі наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей ХПР залежно від його складу та, на їх основі, теоретичних досліджень вибору масообмінної апаратури для здійснення процесів хемосорбції H_2S на стадії очищення газу і O_2 на стадії регенерації розчину.

Здійснено оцінку взаємної розчинності інгредієнтів у системі хінгідрон- $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 - $Na_2S_2O_3$ та встановлено межі їх граничних концентрацій. Встановлено можливість використання розчину з підвищеним вмістом натрію тіосульфату до $350...400 \text{ кг/м}^3$, що потім буде використано з метою комбінування хінгідронного методу і технології полімерної сірки з відхідного тіосульфатного розчину. Встановлено математичну залежність густини і кінематичної в'язкості розчину від концентрацій двох важливих компонентів - Na_2CO_3 і $Na_2S_2O_3$.

Розраховано величини дифузійних опорів, що створюють газова і рідинна фази у трьох різних типах абсорберів (насадковому, барботажному і розпилюючому), та обґрунтовано вибір диспергуючих або барботажних абсорберів для процесів хемосорбції сірководню і кисню.

У четвертому розділі наведено результати досліджень зміни окисно-відновних властивостей хінгідронного окисника під час його приготування.

Для досліджень окисно-відновних властивостей системи використано сучасний електрохімічний метод – метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). За піками струмів окиснення і відновлення визначено потенціали процесів, які характеризують окисно-відновні властивості ХОС. Визначено вплив часу експозиції розчину за доступу повітря, концентрацій і співвідношень хінгідрону, натрію карбонату і натрію

тіосульфату у хінгідронних розчинах.

Методом УФ і ІЧ -спектроскопії водних розчинів хінгідрону встановлено, що утворення хінгідронної окисної системи у карбонатних розчинах відбувається через стадію утворення семіхінонних радикалів, олігомеризації хінгідрону за їх участі з утворенням полісеміхінонів та збільшенням полімерного ланцюга. Найбільша окисна і відновна активність ХОС досягається за мольних співвідношень Na_2CO_3 : хінгідрон як 1...2:1 за експозиції впродовж 5 діб за доступу повітря. Методом ЦВА встановлено, що відбувається електрохімічна активація хінгідрону чи його олігомеру і взаємодія з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, який міститься у поглинальному розчині, з утворенням гідрохінонних сульфозаміщених фрагментів хінгідронного окисника. Такий окисник має меншу селективність окиснення H_2S до сірки.

У п'ятому розділі наведені результати теоретичних і експериментальних досліджень хемосорбції сірководню з безкисневих газів у абсорбері ГАКД і абсорбері з барботажем шаром (БАБШ).

Досліджено рівновагу в системі H_2S – ХІР і визначено константу рівноваги хемосорбції сірководню карбонатним розчином, що має важливе значення для здійснення процесів хемосорбції саме безкисневих газів від сірководню. Показано значний вплив на неї ступеня насичення поглинального розчину сірководнем. Запропоновано принцип двостадійного очищення газів для досягнення низької залишкової концентрації сірководню в очищених газах - на першій стадії для очищення застосовувати регенерований поглинальний розчин, а на 2-ій стадії – свіжий. Цей принцип ліг в основу патенту України на винахід.

За допомогою відомих критеріальних рівнянь було розроблено математичну модель процесу хемосорбції H_2S у барботажному режимі, яка враховує вплив тиску, початкової концентрації натрію карбонату і ступеня насичення розчину сірководнем. Розроблену модель перевірено на експериментальній установці хемосорбції H_2S з азото-сірководневої суміші під тиском до 10 МПа у барботажному режимі. Для розробки такої установки

автору потрібно було залучати допомогу фахівців з ТзОВ «Карпатнафтохім». Показано, що з підвищенням тиску коефіцієнт масопередачі знижується, але швидкість хемосорбції сірководню зростає, що характерно для сірководню як «помірно розчинного» газу, а процес хемосорбції характеризується опором як газової так і рідинної фази.

Досліджено вплив на хемосорбцію сірководню вуглеводневих компонентів газів. Цей вплив порівнювали за результатами досліджень очищення модельної азото-сірководневої суміші і промислового піролізного газу ТзОВ «Карпатнафтохім» у барботажному режимі.

За допомогою критеріальних рівнянь (але до подібного процесу) створено модель процесу хемосорбції сірководню ХПР у апаратах з диспергуючим режимом роботи - абсорбері ГАКД. Перевірку теоретичних досліджень процесу хемосорбції H_2S з безкисневих газів у диспергуючому режимі здійснено у моделі абсорбера ГАКД. Встановлено інтенсивність диспергування, за якого вже дифузійний опір газової фази визначає хемосорбцію H_2S з безкисневого газу.

У шостому розділі вивчено стадію хімічної регенерації поглинального розчину у двох типах масообмінної апаратури - абсорберах ГАКД і ВАБШ.

Встановлено, що у ВАБШ за низького газовмісту кисню в розчині опір масовіддачі з боку рідинної фази є значно більшим від опору газової фази. Тому ступінь хемосорбції кисню з повітря ХПР є низьким. Визначено коефіцієнт прискорення абсорбції кисню $\chi = 5,14$ та кінетичні параметри реакції між хемосорбованим O_2 і відновною формою ХОС. Показано, що у ВАБШ швидкість хемосорбції кисню є низькою і тому цей апарат не рекомендовано для регенерації хінгідронного поглинального розчину.

У абсорбері ГАКД визначено швидкість окиснення хемосорбованого сірководню змінюючи співвідношення лінійної швидкості диспергаторів і їх числа, та встановлено раціональну інтенсивність диспергування ($V_{\text{лін.}} = 10$ м/с і $S = 4$ шт/м).

Досліджено вплив вуглеводневих компонентів під час окиснення

хемосорбованого H_2S хінгідронним окисником при регенерації розчину.

У сьомому розділі автором наведено результати досліджень, присвячених збільшенню гнучкості хінгідронного методу за рахунок спрямування процесів на одержання наперед заданого продукту – дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки. Здійснено термодинамічні дослідження в системі сірка - вода і за допомогою діаграм Пурбе показано, що одержати сірку анодним окисненням сірководню можна лише у вузькій зоні потенціалів і рН. Здійснено дослідження електролізу модельних (без хінгідрону) і хінгідронних розчинів. Встановлено вплив часу електролізу, густини струму, складу содового розчину, концентрації хінгідрону та гідродинамічних параметрів на швидкість окиснення хемосорбованого сірководню при електролізі. Показано, що при електрохімічній регенерації ХПР відбувається одночасні процеси окиснення сполук сірки і відновних форм ХОС, що негативно впливає на електроліз. Розроблено метод напівелектрохімічної регенерації ХПР з розділенням окиснення H_2S (хімічне окиснення) і окиснення відновної форми ХОС (електрохімічне окиснення).

З метою використання відхідних тіосульфатовмісних розчинів як сировини для одержання полімерної сірки технологією кислотного розкладу здійснено дослідження впливу концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та температури на ступінь і коефіцієнт масопередачі процесу хемосорбції H_2S . Показано, що за підвищення концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до 350 кг/м^3 ступінь хемосорбції падає, однак його можна компенсувати підвищення температури процесу до $303\text{...}308 \text{ К}$. Розчин з такою концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можна переробляти на полімерну сірку. А хінгідрон є стабілізатором її властивостей.

Встановлено також вплив рН поглинального розчину на вихід сірки у хінгідронному процесі у абсорбері ГАКД. За рН не вище $8,8\text{...}8,9$ відбувається одержання сірки, а за вищих рН більше 10 в основному одержується $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

У восьмому розділі дисертант Слюзар А.В. запропонував 4 варіанти

технологічних схем і режимів очищення газів від сірководню з одержанням наперед заданого продукту - дрібнодисперсної сірки чи тіосульфатного розчину – сировини для одержання полімерної модифікації сірки. Ці схеми відрізняються за умовами здійснення окремих стадій технологічного процесу (тиском), допустимим значенням залишкового вмісту сірководню в розчині та за цільовим продуктом очищення (сірка чи натрію тіосульфат). Відмінність схем полягає у використанні на стадії очищення газів різних апаратів (абсорбер ГАКД чи барботажний тарілковий абсорбер), застосуванні одно- чи двостадійного очищення, здійсненні регенерації ХПР хімічним (абсорбер ГАКД) або електрохімічним (окиснювач і мембранний електролізер) способами.

Описано також установку і методику досліджень під час випробувань хінгідронного методу на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття».

Запропоновані технологічні схеми описано, наведено дані по витратних коефіцієнтах, розрахунках обладнання та оцінено їх ефективність.

Висновки до роботи відображають найважливіші наукові і практичні результати.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Викликає певні питання твердження автора, що «технології з одночасним одержанням водню та цінних модифікацій сірки є найперспективнішими» (огляд літератури). Як тоді з перспективами хінгідронної технології?

2. Автор стверджує, що «розчинність газів у хінгідронному поглинальному розчині, у порівнянні з водою, за рахунок баластних компонентів і за рахунок насичення сірководнем буде різко зменшуватись [138]», але поглинальні розчини є лужні і слаболужні, а відтак є всі передумови для збільшення розчинності сірководню.

3. У табл. 7.7 і 7.8 об'єм реактиву на титрування варто було б перераховувати на концентрацію окисної форми.

4. Для методу напівелектрохімічної регенерації рекомендовано попереднє хімічне окиснення хемосорбованого сірководню регенованим поглинальним розчином з коефіцієнтом надлишку 1,5, однак це в роботі не аргументовано. Як і температуру в електролізері 50...60 °С.

5. Основним апаратом установки для досліджень очищення піролізного газу від сірководню була абсорбційна колона з фільтром Шотта № 4, який імітував 1 барботажну тарілку висотою 43 мм та об'ємом 60 см³. Згідно яких критеріїв це розраховано чи яким методом визначено? Чи не створювався на цій тарілці пінний режим?

6. У роботі не достатньо висвітлено питання очищення інших, не вуглеводневих, домішок у коксовому газі (наприклад, HCN, COS, CS₂, NH₃).

7. Не зрозуміло чому (рис. 3.5). при зростанні концентрації NaHCO₃ рН поглинального розчину зменшується. Оскільки, як відомо, NaHCO₃, як сіль сильної основи і слабкої кислоти, гідролізує у водних розчинах з рН >7.

8. Техніко-економічний аналіз технологій запропонований дисертантом не враховує екологічних штрафів, які виникають при використанні існуючих технологій очистки газоподібних забруднень.

9. Так як лабораторних установок є декілька, вони є різнопланові, то, на мій погляд, краще було б їх описувати у розділах, які присвячені тому чи іншому процесу, а не зводити в один розділ.

10. У роботі зустрічаються стилістичні помилки та описки, вживаються загальновідомі висновки (напр., «із збільшенням вмісту натрію карбонату та натрію тіосульфату у поглинальному розчині зростає його густина. Збільшення температури розчину приводить до незначного її зменшення»).

У цілому слід відзначити, що дисертація Слюзара А.В. є закінченою науковою працею. Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи. Дисертаційна робота викладена у логічній послідовності і згідно вимог МОН України. Наукові положення, висновки і рекомендації є обґрунтованими. Вищевказані зауваження не

принципові і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

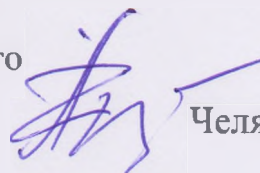
Загальний висновок.

Дисертація Слюзара А.В. за актуальністю, науковим рівнем та ступенем обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірністю і новизною повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 з усіма змінами і доповненнями, а також вимогам МОН щодо докторських дисертацій, а її автор – Слюзар Андрій Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

професор кафедри хімії

Івано-Франківського національного технічного
університету нафти і газу, д.т.н., проф.



Челядин Л.І.

Підпис проф. Челядина Л.І. засвідчую

Завідувач відділу аспірантури і докторантури

Івано-Франківського національного технічного
університету нафти і газу, к.т.н., доцент

Угеліс секретар



В.Р. Процюк

09.12.21