

ВІДГУК

офіційного опонента Суворіна Олександра Вікторовича
на дисертаційну роботу Слюзара Андрія Володимировича на тему
«ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ БЕЗКИСНЕВИХ
ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОНИМ МЕТОДОМ», поданої на
здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 -
технологія неорганічних речовин
16 – Хімічна та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Технології очищення безкисневих газів, які використовуються на сьогодні у багатотоннажних виробництвах неорганічних та органічних речовин, нафтопереробній, нафто- і коксохімічній галузях промисловості мають суттєві недоліки, серед яких багато стадійність, значні енергетичні та матеріальні питомі витрати й недосконалість в екологічному відношенні. Так, для очищення високодебітних безкисневих газів у газо- і нафтопереробній галузях промисловості традиційно застосовують комбінацію етаноламінових методів очищення газів з методом Клауса для з сірководню одержання грудкової сірки, яка має низьку якість і споживчу цінність. Для низькодебітних джерел такий метод є економічно невиправданим й через брак відповідних промислових технологій такі гази часто використовують тільки як паливо, що приводить до забруднення довкілля шкідливими викидами. Промислове ж значення процесів сіркоочищення газів постійно зростає з підвищенням вимог до якості вуглеводневої сировини, чистоти довкілля, а також із збільшенням питомого об'єму перероблення сірчистих і високосірчистих нафт, газів, вугілля.

Тому, актуальним завданням стає розроблення і впровадження у виробництво нових, ефективних і гнучких технологій очищення різних видів безкисневих газів різного походження, які б забезпечували одержання високоякісної вуглеводневої сировини або палива, мінімізували забруднення довкілля сірковмісними сполуками та за рахунок одержання додаткових товарних продуктів очищення здешевлювали ці процеси.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі Слюзара А.В. є достатніми і базуються на всебічному та ґрунтовному аналізі науково-технічної літератури щодо теоретичних основ і технологій очищення безкисневих газів природного і техногенного походження від сірководню хінгідронними окисними системами з метою збільшення їх технологічної і техніко-економічної ефективності

Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням сучасних методів аналізу та математичної обробки даних. Одержані нові наукові положення не суперечать існуючим науковим теоріям та положенням.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в розробленні теоретичних основ нових технологічних процесів очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом та визначення раціональних параметрів проведення цих процесів. Зокрема розширено знання про властивості та механізм формування хінгідронної окисної системи залежно від часу експозиції та складу карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону та хінгідронного поглинального розчину ХПР за підвищених концентрацій компонентів. Встановлено закономірності фазової рівноваги в системі сірководень – хінгідронний поглинальний розчин та розроблено технологічні засади двохстадійного очищення газів від сірководню цим методом. Визначений вплив компонентів безкисневих газів на ефективність очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним поглинальним розчином та його регенерацію.

Практичне значення дисертаційної роботи. На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень розроблені та уніфіковані технологічні схеми очищення безкисневих природних і технологічних газів від сірководню хінгідронним методом за атмосферним або підвищеним тиском, за однією або двома стадіями. Розроблені технології хімічної та електрохімічної регенерації розчинів з цілеспрямованим одержанням сірки чи тіосульфатного розчину.

Практична цінність отриманих результатів підтверджується впровадженнями розроблених технологій ТзОВ «Карпатнафтохім», ТзОВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» (м. Львів) та ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна). Теоретичні та технологічні положення, закономірності тощо, наведені в дисертації, використовують у навчальному процесі, у лекційних курсах та у лабораторних практикумах дисциплін «Технологія неорганічних речовин», «Теоретичні основи електрохімії» та «Теоретичні основи технології неорганічних речовин».

Аналіз змісту роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел інформації з 303 найменувань та додатків. Матеріали основної частини викладені на 257 сторінках, містять 47 рисунків і 46 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 365 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та планами, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача і відомості про апробацію наукових результатів, публікації та структуру дисертації.

У **першому розділі** наведений критичний аналіз виробництва і споживання сірки в Україні, ресурсів сірководневих, зокрема, безкисневих газів, методів очищення газів від H_2S в промисловості та окремих стадій хінгідронного процесу і попередніх робіт, присвячених його розробленню і промислового використанню. Виділено основні недоліки і невирішені питання хінгідронного процесу, які гальмують впровадження методу у промисловості для очищення безкисневих газів від H_2S . Проаналізовано конструкції та режими роботи масообмінної апаратури для здійснення хемосорбційних процесів у системах Г-Р для обґрунтування його вибору як для процесів хемосорбції H_2S з безкисневих газів хінгідронним поглинальним розчином на стадії очищення

газу, так і хемосорбції O_2 на стадії його регенерації.

Визначено мету дисертації та завдання, які необхідно було вирішити для її досягнення.

Другий розділ містить опис лабораторних установок, методик виконання експериментальних досліджень та аналізів. Зокрема, описано розроблені установки для визначення рівноважного парціального тиску H_2S над хінгідронним поглинальним розчином, досліджень хемосорбції H_2S з газів у барботажній колоні та горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами, а також для досліджень хемосорбції O_2 при регенерації хінгідронного поглинального розчину у барботажному та горизонтальному абсорберах. Наведений опис методики проведення експериментів та лабораторних установок для досліджень процесів електрохімічної регенерації поглинального розчину, впливу домішок у промислових безкисневих газах на хемосорбцію H_2S і регенерацію розчину. Описано методики досліджень фізико-хімічних і окисно-відновних властивостей хінгідронних розчинів, аналізу поглинального розчину та газів на вміст H_2S та інших сірковмісних сполук.

У третьому розділі представлений матеріал повністю ґрунтується на результатах власних досліджень автора щодо фізико-хімічних властивостей хінгідронного поглинального розчину залежно від його складу та теоретичних досліджень вибору масообмінної апаратури для здійснення процесів хемосорбції як H_2S на стадії очищення газу, так і O_2 на стадії регенерації розчину.

Наведені результати оцінки впливу фізико-хімічних та гідродинамічних параметрів на коефіцієнти масовіддачі та величини дифузійних опорів, що створюють газова і рідинна фази. На основі результатів проведених експериментальних досліджень та розрахунків на їх основі наведена оцінка переваг і недоліків розглянутих типів абсорберів. Наведені ґрунтовні рекомендації щодо вибору для процесів хемосорбції H_2S і кисню або диспергуючих, або барботажних абсорберів в залежності від тиску в системі.

Четвертий розділ містить результати досліджень зміни окисно-відновних властивостей хінгідронного окисника при його приготування. Електрохімічним та УФ-спектроскопічним методами встановлено, що окисно-відновні властивості поглинального розчину залежать від форми хінгідрону - вихідний чи олігомеризований за допомогою розчину Na_2CO_3 , тривалості та послідовності його приготування. На основі виконаних чисельних експериментальних досліджень запропонована орієнтована структура хінгідронної окисної системи та технологія приготування ефективних хінгідронних поглинальних розчинів, а саме: час попередньої експозиції розчинів від 5 до 10 діб залежно від концентрації хінгідрону за мольного співвідношення Na_2CO_3 :хінгідрон від 2:1 до 1:1 і доступу повітря.

У п'ятому розділі наведені результати теоретичних і експериментальних досліджень хемосорбції сірководню з безкисневих газів у горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами і вертикальному абсорбері з суцільним барботажем шаром. Детально розглянутий вплив рушійної сили процесу ΔP , коефіцієнта масопередачі K і поверхні розділу фаз F на швидкість абсорбції газів, ступенів насичення розчину сірководнем на опір з боку рідинної та газової фаз, а також складу хінгідронних поглинальних розчинів на коефіцієнт фазового розподілу H_2S . На підставі проведених досліджень, з метою забезпечення нормативних показників, запропоновано здійснювати двостадійне очищення газів: на 1-шій стадії для очищення застосовувати регенований поглинальний розчин, а на 2-ій – свіжий хінгідронний поглинальний розчин. Доведено, що застосування свіжого хінгідронного поглинального розчину дає змогу досягти залишкової концентрації H_2S не більше $0,007 \text{ г/м}^3$ та корегувати його склад за вмістом компонентів та значенням рН.

За результатами досліджень запропоновано модель процесу поглинання H_2S у барботажному режимі, яка враховує значення ступенів насичення розчину сірководнем, початкову концентрацію Na_2CO_3 у розчині та тиск газу.

Проведеними дослідженнями добавки вуглеводнів фракцій C_3 , C_4 та C_5 та

їх сумішей в широкому діапазоні концентрацій та при температурі 298-308К показано, що вони практично не впливають на показники процесу очищення безкисневого (або піролізного) газу від сірководню.

Запропоновані інтервали варіювання технологічних параметрів для високоефективного проведення процесу поглинання сірководню з безкисневих природних або технологічних газів хінгідронними розчинами.

Шостий розділ присвячений дослідженням процесу хімічної регенерації поглинального розчину масообмінних апаратах горизонтального та вертикального типів. Наведені результати визначення коефіцієнта прискорення абсорбції кисню і константи швидкості реакції між розчиненим O_2 і хінгідронними окисними системами, які ґрунтуються на результатах ретельних досліджень хемосорбційного і абсорбційного процесів за таких однакових поверхні контакту, витрати повітря, температури, об'ємів карбонатного і карбонатно-хінгідронного розчинів, концентрації Na_2CO_3 . Доведено, що коефіцієнт прискорення абсорбції кисню залежить від відношення швидкості реакції у плівці до швидкості дифузії O_2 через рідинну плівку та відношення швидкостей дифузії через рідинну плівку відновної форми хінгідронної окисної системи і O_2 . Розрахунками встановлено оптимальні чисельні значення цих параметрів для здійснення швидкої реакції, яка відбувається у плівці. Доведено, що реакція між розчиненим O_2 і відновною формою хінгідронної окисної системи є швидкою і закінчується саме у рідинній плівці, а над хінгідронним поглинальним розчином, який містить хемосорбований H_2S , парціальний тиск O_2 дорівнює нулю.

На підставі представлених результатів розрахунків кінетичних величин реакції між розчиненим киснем та відновною формою хінгідронної окисної системи зроблений висновок про недоцільність використання для процесів регенерації вертикальних абсорберів з суцільним барботажним шаром та рекомендовано горизонтальні абсорбери з ковшоподібними диспергаторами зі швидкістю руху кінців диспергатора 8-10м/с та їх кількістю 3-4 шт/м.

Визначені значення технологічних параметрів проведення процесу при

яких досягаються оптимальні швидкість та селективність окиснення сірководню до сірки. Наведені технічні характеристики отриманої елементарної сірки, які дозволяють використовувати її як товарний продукт.

Сьомий розділ містить результати досліджень, присвячених збільшенню гнучкості та розширенню сфери застосування хінгідронного методу за рахунок спрямування процесів на одержання наперед заданого продукту: або дрібнодисперсної сірки, або тіосульфатного розчину – безпосередньої сировини для одержання полімерної модифікації сірки.

Аналізом діаграм Пурбе встановлені інтервали можливого варіювання рН середовища для одержання сірки анодним окисненням розчиненого H_2S . Представлені власні експериментальні дані щодо впливу на швидкість та селективність процесу окиснення сірководню таких важливих технологічних параметрів, як щільність струму, температури, рН середовища, концентрації компонентів розчину та інтенсивності його перемішування. Встановлено, що при електрохімічній регенерації над хінгідронного поглинального розчину відбувається конкурування процесів окиснення як сполук сірки, таких як $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaHS , так і відновних форм хінгідронної окисної системи. Це дало змогу розробити концепцію напівелектрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину, яка була експериментально підтверджена. Відповідно до неї для хемосорбції сірководню необхідно використовувати хінгідронний поглинальний розчин, який не вмістить $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Насичений сірководнем розчин після хемосорбції в першу чергу піддавати хімічному окисненню хемосорбованого H_2S електрохімічно регенованим поглинальним розчином з відділенням одержаної сірки, а одержаний очищений розчин подавати в електролізер для анодного окиснення відновних форм хінгідронної окисної системи.

У восьмому розділі наведений опис розроблених технологічних схем очищення безкисневих газів від H_2S та результати їх техніко-економічної оцінки. Зокрема наведені дані щодо 4-х варіантів схем, які відрізняються

параметрами очищення та за величиною залишкової концентрації сірководню відповідно до нормативних показників та цільовим продуктом (сірка або натрію тіосульфат), які підтверджують ефективність розроблених технологій. Відмінність схем обумовлена використанням різних апаратів для очищення газів та регенерації відпрацьованих розчинів. Так, для очищення природного газу Локачинського газового родовища Волинської обл. запропоновано використання одностадійної схеми з барботажним абсорбером і хімічною регенерацією поглинального розчину. При цьому техніко-економічними розрахунками показано, що тільки за рахунок реалізації дрібнодисперсної сірки може бути зменшені річні витрати на очищення газів на 8440\$.

На олефіновому виробництві ТзОВ "Карпатнафтохім" для очищення піролізного газу від «кислих» (H_2S і CO_2) компонентів запропоновано використання 2-ох діючих абсорберів лужного промивання, що дозволило запобігти утворенню сульфідно-лужних стоків, які потребують знешкодження. Для регенерації ХПР було запропоновано використовувати хімічний метод з використанням кисню у ГАКД та одержувати дрібнодисперсну сірку, а відхідний тіосульфатний розчин накопичувати і переробляти до полімерної сірки.

Наведений опис проекту модульної дослідно-промислової установки очистки супутнього нафтового газу від сірковмісних сполук родовища «Прорва» (Республіка Казахстан), виконаного на замовлення ПрАТ «Сєверодонецький Оргхім». Проектом запропоновано двостадійне очищення: на першій стадії – регенованим поглинальним розчином, а на другій - свіжим поглинальним розчином без вмісту $Na_2S_2O_3$. Розрахунками показано, що на 1000 м^3 газу можна одержати приблизно 38,57 кг дрібнодисперсної сірки.

Для утилізації сірководневмісного газу на коксохімічних підприємствах, на прикладі АТ «Алчевськкокс», рекомендована технологічна схема з використанням горизонтальних абсорберів як для абсорбції, так і регенерації розчину. Наведені витратні коефіцієнти на 1 т отримуваної сірки. Аналогічна схема рекомендована для очищення факельних газів на Надвірнянському НПЗ. При проведенні дослідно-промислових випробувань були отримані такі результати: ступінь очищення газу від H_2S 90-92%, ступінь конверсії сірководню до елементарної

сірки 85-91%. Зазначені процеси забезпечують залишковий вміст сірководню в очищених газах не більше 20 мг/м³.

У додатках представлені копії документів від організацій, у яких здійснено чи розглядалися можливість впровадження розроблених технологій, та список публікацій здобувача за темою дисертації

Повнота викладення здобувачем основних результатів роботи в науково-технічних публікаціях. Основні положення дисертації опубліковано в 69 наукових працях, з них: 23 статті у наукових фахових виданнях України, з них 7 – у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus, Web of Science та Index Copernicus International; 41 тези доповідей та матеріали конференцій різних рівнів; одержано 5 патентів України, з них 3 патенти на винахід.

Оцінка оформлення автореферату та дисертації.

Дисертаційна робота та автореферат оформлені згідно існуючих вимог Міністерства освіти і науки України. Автореферат стисло передає основний зміст дисертації і не містить висновків та положень, які відсутні в дисертації. Здобувач послідовно та доступно викладає матеріал й узагальнює запропоновані рішення, рекомендації та висновки.

Зауваження щодо представленої дисертації:

1. На стор. 99-100 тексту наведений опис схеми лабораторної установки для вивчення рівноважних концентрацій сірководню в системі «хінгідронний поглинальний розчин – H₂S – інертний газ» й зазначено, що дослідження рівноваги проводили в статичних умовах, однак виходячи із опису роботи установки витікає, що експерименти проводили в комбінованих умовах – статичних по рідкій фазі й протічних по газовій.

2. Зміст висновку 9 до розділу 4 свідчить, що для контролю процесу можна використовувати нікелеві електроди замість платинових. Чи підтверджується це експериментально?
3. При приготуванні поглинального розчину, час попередньої його експозиції від 5 до 10 діб є дуже тривалим й не є «технологічним».
4. Таблицю 4.5 можна розглядати як своєрідну матрицю. Однак, з чисельних значень окисно-відновний потенціалу за часу 9 та 15 діб явно випадають зразки 5 та 6. Чим це можна пояснити?
5. У розрахунках за розділом 5 не враховане збільшення об'єму рідкої фази за рахунок газонаповнення системи в барботажному режимі абсорбції, до того ж не зазначено, чи був в наявності процес піноутворення.
6. Твердження про те, що реакція 6.3, яка є результатом сумачії реакції 6.1 окиснення сірководню та 6.2, яка є регенерацією окисника, є каталітичною не обґрунтовано, оскільки в розділі 6 відсутні відповідні підтвердження. Крім того, такому твердженню суперечать результати, які викладені в розділі 5.
7. У різних рівняннях, щонайменше за розділом 6, величини R та g мають різне значення та різний фізичний смисл, що ускладнює тлумачення отриманої інформації.
8. Дані таблиці 6.7 не співпадають з висновками п.8 до розділу 6 щодо відношення поверхні у абсорберах різних типів.
9. На мій погляд до п.4 висновків до розділу 7 доцільно було б додати інформацію щодо найбільшої концентрації хемосорбованого сірководню, при якій досягається найбільша селективність його анодного окиснення й порівняти цю концентрацію з концентраціями, які характерні в інших методах окиснення, розглянутих Вами. Це дало б змогу більш обґрунтовано рекомендувати метод окиснення.
10. Представлені рисунки у роботі інколи не несуть будь-якої технічної інформації (наприклад, рис. 2.4, 2.6 та 2.8), а на деяких відсутня необхідна інформація (технологічні схем 8-го розділу).
11. Оформлення деяких математичних рівнянь потребує додаткових описів. Так, для формул 3.1 та 3.2 та інших за текстом необхідно було зазначити інтервали

варіювання параметрів, а для рівняння 6.28 доцільно було б навести пояснення щодо розмірності та фізичного смислу чисельного значення «390».

12. У дисертаційній роботі зустрічаються не вірні посилання (на відсутнє рівняння 6.30, на хімічну реакцію на стор. 139), застосування несистемних одиниць (рис. 3.1 та 3.2) та не обґрунтовані повторення інформації (щодо незмінності властивостей хінгідронного розчину протягом 8-років).

Загальний висновок. Актуальність теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані в роботі, їх новизна та достовірність, повнота їх висвітлення у науково-технічних працях, значення отриманих результатів для науки і практики, зміст дисертації та її завершеність дають можливість зробити висновок, що дисертаційна робота Слюзара Андрія Володимировича на тему «Теоретичні основи і технології очищення безкисневих газів від сірководню хінгідронним методом» відповідає пп. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 27.04.2013р. № 567 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:
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімічної інженерії
і екології Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля

О.В. Суворін

Підпис д.т.н., проф., завідувача кафедри хімічної інженерії і екології засвідчую:

Вчений секретар Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля
к.т.н., доц..



Г.О. Бойко