

№ 322/0003, 06.03.2018

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук Риценка Ігоря Михайловича на дисертаційну роботу Вязовика Віталія Миколайовича на тему «ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ЕНДОТЕРМІЧНИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ І ОКИСНЕННЯ, РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОННО-КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ», поданої на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин 16 – Хімія та біоінженерія

Актуальність дисертаційної роботи. Ефективний розвиток держави неможливий без збалансованого і мінімалізованого споживання ресурсів. Це обумовлено вичерпанням невідновлювальних природних ресурсів, ризиками при їх транспортуванні, відсутністю реальних альтернатив їх заміни. Світ у ХХІ столітті зіткнувся з новими проблемами, що є результатом діяльності людей. Скорочення природних запасів нафти і газу, постійне зростання їх у ціні призводить до порушення надійності функціонування промисловості, транспорту та інших галузей світового господарства. Одночасно поглиблюється проблема погіршення екологічної ситуації, що пов'язано зі збільшенням вмісту парникових газів.

Ефективність переробки сировини в готову продукцію в значній мірі залежить від ініціювання первинних стадій. Ініціювання первинних стадій хімізму процесів, що протікають, горіння та окиснення, вимагає великої кількості енергії. Подолання високої енергії активації первинних стадій часто призводить до ускладнення технологічного процесу.

Зменшення енергії активації первинних стадій горіння та окиснення дозволить знизити енергетичні витрати на проведення усього технологічного процесу, що, в свою чергу, може підвищити ефективність переробки сировини в готовий продукт. Тому ці продукти отримують багатостадійно, що, в свою чергу, збільшує енерговитрати.

Дисертація виконана на кафедрі Хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету у відповідності з планами наукових робіт, координуваних МОН України: «Теоретичні основи гетерофазних і електрохімічних процесів у газових та рідких середовищах, моделювання технологій ресурсо- та енергозбереження» (2000-2002 роки, державний реєстраційний номер 0100U004426); «Використання низькотемпературної плазми в процесах синтезу радикалвміщуючих потоків для інтенсифікації процесів окиснення» (2003-2005 роки, державний реєстраційний номер 0103U003691), «Електронна активація гетерофазних каталітичних процесів» (2006-2008 роки, державний реєстраційний номер

0106U004498), «Низькотемпературна нерівноважна плазма при інтенсифікації каталітичних окислювальних процесів» (2011-2012 роки, державний реєстраційний номер 0111U002931), а також спільних науково-технічних розробок за напрямком «Інтенсифікація процесу горіння палива» між приватним підприємством «Радікал плюс» (м. Черкаси) і приватним підприємством «Аргус-Сервіс» (м. Черкаси) згідно основного договору № 502/13 від 15.02.13.

Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій. Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації, зроблені в дисертаційній роботі, є достатніми і належним чином обґрунтованими. Ключовою проблемою, яка аналізується та досліджується в дисертації, є розробка технологій інтенсифікації первинних ендотермічних стадій реакцій горіння та окиснення сировини, що містять вуглеводневі гази і тверді вуглеводні, які базуються на використанні направленої дії штучно створеної низькотемпературної плазми з упорядкованим рухом «повільних» електронів у присутності гетерогенного каталізатору та визначення оптимальних умов проведення цих процесів.

Слід зауважити, що ця проблема в повній мірі знайшла своє вирішення в дисертаційній роботі. Положення дисертації ґрунтуються на аналізі значного масиву сучасних публікацій та на проведених здобувачем необхідних теоретичних та значного об'єму експериментальних досліджень.

Дослідження в роботі проводились згідно методик, приведених в дисертації, із застосуванням сучасних методів контролю та за допомогою сучасного обладнання, а результати досліджень інтерпретуються із використанням системного науково обґрунтованого аналізу. В процесі детального аналізу дисертаційної роботи та автореферату не виявлено висновків та тверджень, що викликають сумніви.

Таким чином, ступінь обґрунтованості, достовірність наукових положень, розроблених автором, висновків та рекомендацій не викликає сумнівів.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень отримано наступні результати:

- розроблено теоретичну концепцію електронно-каталітичного методу подолання енергії активації ендотермічних стадій процесів горіння і окиснення;
- на основі досліджень вперше встановлено можливість заміни термічного ефекту подолання енергії активації первинних ендотермічних стадій реакцій горіння та окиснення дією направлених потоків електронів в зоні електричного бар'єрного та об'ємного розрядів;

- визначено вплив «повільних» електронів, параметрів електричного струму (напруга, частота), складу каталізатору, часу перебування в зоні розряду на процес горіння газоподібного і твердого палива; визначені енергетичні характеристики процесів, що досліджуються;
- визначено вплив параметрів електронно-каталітичного методу на процес виділення летких сполук при спалюванні вугілля та на ступінь вигорання вугілля;
- визначено вплив параметрів електронно-каталітичного методу на вміст оксидів азоту (II) і оксиду вуглецю (II) в димових газах при спалюванні палива;
- при аналітичному контролі встановлено, що крім утворення кисневмісних радикалів перед фронтом полум'я виникають і радикали типу CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O ;
- вперше складено і вирішено математичні моделі електронно-каталітичного спалювання та окиснення вуглеводнів.

Практична цінність дисертації полягає в наступному:

- розроблені і апробовані стендові установки по дослідженню плазмохімічного спалювання газоподібного і твердого палива.
- розроблена технологічна схема інтенсифікації горіння газоподібного палива, яка дозволяє зменшити витрати пального на 10-12 %.
- розроблена технологічна схема інтенсифікації горіння твердого палива (вугілля та деревини), яка дозволяє зменшити витрати пального на 11-20 %.
- при використанні електронно-каталітичного процесу збільшується вихід летких сполук з вугілля різних марок на 13,42-24,9 %;
- при використанні електронно-каталітичного методу спалювання твердого палива зменшуються викиди в навколишнє середовище оксидів азоту (II) до 80 %, оксиду вуглецю (II) - до 52 %, і збільшення ступеню вигорання палива на 32 %.
- для процесів спалювання газоподібного та твердого палива з використанням низькотемпературної плазми проведені економічні розрахунки. Згідно цих розрахунків економічний ефект складає від 1 429 200 до 1 530 000 \$ на рік, при терміні окупності до одного року.
- запропоновано метод інтенсифікації процесу синтезу формальдегіду неповним окисненням метану в зоні електричного розряду на каталізаторі при

атмосферному тиску. Визначено вплив складу газової суміші та способу обробки на процес синтезу формальдегіду в зоні електричного розряду на каталізаторі.

Щодо завершеності дисертації в цілому, то можна відзначити, що дисертація є завершеною науковою роботою, яка складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 402 найменування та 4 додатки.

Вступ вміщує актуальність, наукову новизну та основні завдання, які поставив дисертант для досягнення мети у дисертаційній роботі, а їх виконання та результати описані в подальших розділах.

В першому розділі представлено аналіз літературних джерел, огляд та критичний аналіз патентної та науково-технічної літератури по особливостям протікання окислювальних процесів на прикладі метану і твердого палива, розглянуті електричні аспекти горіння вуглеводнів, охарактеризовано фактори, що визначають закономірності протікання каталітичних процесів та процесів в зоні електричного розряду.

Також в розділі обґрунтовано та визначено основну мету дисертаційної роботи, наведено основні завдання, що необхідно було вирішити для її досягнення.

У другому розділі представлено опис обладнання та методики дослідження при роботі на лабораторних та стендових установках, опис аналітичного контролю.

Третій розділ присвячено теоретичним основам електронно-каталітичної інтенсифікації процесів горіння і переробки органічних сполук. В даному розділі наведено основні витрати енергії при ініціюванні первинних стадій горіння та окиснення газоподібного палива на прикладі метану.

Велику роль в даному розділі надано факторам, що впливають на умови протікання хімічних реакцій в зоні низькотемпературної плазми, а саме:

- непружне і пружне зіткнення електронів і часток;
- йонізація;
- коливальне збудження та дисоціація молекул;
- температурна неоднорідність між газовим потоком і потоком низькотемпературної плазми;
- резонанс коливань молекул і електричного розряду.

Поєднання усіх цих факторів дозволяє створити умови для більш інтенсивного протікання хімічної реакції.

Додатково наведені особливості дії бар'єрного розряду на процеси горіння газоподібного та твердого палив.

Четвертий розділ присвячено дослідженню окиснення газоподібного палива (природний газ та пропан-бутанова суміш) з використанням електронно-каталітичного методу. Було досліджено процес горіння газоподібного палива на лабораторних та стендових установках. Отримані залежності збільшення теплотворної здатності палива при різних напругах, частотах току та складі каталізаторів.

Для підтвердження утворення радикалів типу $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ були проведені дослідження по утворенню формальдегіду та метанолу при різних складах газової суміші, напругах та каталізаторах.

Для більш детального вивчення процесів, що досліджуються, були складені та вирішені кінетичні та дифузійні математичні моделі процесів окиснення та горіння газоподібного палива.

У п'ятому розділі наведено результати експериментальних досліджень електронно-каталітичного методу інтенсифікації горіння твердого палива.

Було досліджено електронно-каталітичне горіння кам'яного та бурого вугілля, деревини (березові та соснові дрова, пелети). Отримані залежності зміни теплотворної здатності твердого палива від напруги, різної конструкції електронно-каталітичного блоку.

На прикладі дубових дров були проведені промислові випробування можливості використання електронно-каталітичного методу для спалювання твердого палива.

Також було досліджено вплив електронно-каталітичного методу на навколишнє середовище при спалюванні твердого палива. Визначено ступінь збільшення вигорання палива та зменшення викидів оксидів азоту (II) та вуглецю в атмосферне повітря.

Для більш детального вивчення досліджуваних процесів були складені та вирішені математичні моделі процесів окиснення та горіння антрациту та деревини.

Шостий розділ присвячено запропонованим технологічним схемам використання електронно-каталітичного методу інтенсифікації окислювальних процесів. Запропоновані методи електронно-каталітичної інтенсифікації процесу горіння газоподібного палива, вугілля і деревини з економічним ефектом.

Також було запропоновано спосіб електронно-каталітичної газифікації вугілля і технологію використання системи електронно-каталітичного горіння на автотранспорті.

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях. Основні положення дисертації, які у достатній мірі висвітлюють результати роботи, що виносяться на захист, опубліковано у 58 наукових працях, з них 26 статей у провідних фахових виданнях, з яких 13 в іноземних виданнях Росії, Білорусії, Польщі, Чехії, одержано 2 патенти України на винахід, 10 патентів Росії, Білорусії, США, КНР, Казахстану, країн Євросоюзу.

Оформлення дисертації відповідає вимогам ДСТУ 3008-95 “Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення” та вимогам до оформлення дисертації затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року № 40.

Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату

1. В дисертаційній роботі в першій главі велику увагу приділено каталізу та процесам горіння і лише на п'яти сторінках приділено увагу теоретичним основам бар'єрного розряду, а об'ємного розряду дано тільки на одній сторінці у четвертому розділі.

2. В дисертаційній роботі відсутній детальний опис властивостей радикалу CN_3^* , але йому в усій роботі приділено велику увагу. Слід було в першому розділі зробити цей опис.

3. В дисертаційній роботі не вказано, чому для досліджень були вибрані саме ці каталізатори, а не інші.

4. В математичних кінетичних моделях горіння газоподібного палива та синтезу формальдегіду наведені звичайні диференційні рівняння і ніде не вказано про вплив бар'єрного розряду на ці моделі. Також відсутній опис цього фактору і для математичної моделі горіння твердого палива.

5. Чомусь при описанні експериментальних досліджень не вказується такий важливий параметр електричної енергії, як сила електричного струму.

6. В дисертаційній роботі міститься багато припущень і стверджень без доказів, наприклад дані про утворення радикалів в результаті перебігу реакцій. Методи досліджень, що наведені на стор. 10, не дозволяють підтвердити наявність, або відсутність радикалів про які вказується в роботі.

7. Потребує пояснення використання в роботі температур за двома температурними шкалами (Цельсією та Кельвіна) (стор. 16, 17, 19, 22 і далі). Вважаю недоцільним використання в роботі терміну «кімнатна температура» (стор. 21).

8. Рівняння (1.36) не відповідає даним рис. 1.2 (стор. 28). На рис. 1.4 (стор. 29) присутня помилка на осі абсцис (0,24-0,28-0,3). Рівняння (1.39) не відповідає даним рис. 1.5 (стор. 29). Потребують роз'яснення дані рис. 1.11 та їх зв'язок з рівнянням (1.66) (стор. 58). Потребують пояснення дані рис. 1.14 та 1.15 (стор. 69).

9. В роботі присутні різні варіанти одного й того ж поняття «рівень Ферма» (стор. 51), «рівня Ферми» (стор. 53-56). В дисертаційній роботі присутні у великій кількості рівняння без позначення розмірності величин, що до них входять, наприклад, рівняння (1.66) (стор. 58).

10. В описанні рис. 1.16 мова йде про «прикладання на струмопровідні обкладки V_1 і V_2 різниці потенціалів...», але самі обкладки на рисунку не позначені.

11. Робота містить значну кількість граматичних, стилістичних помилок, а також невірне використання семантичних синонімів, наприклад «прикордонного шару» (стор. 77), коли треба «граничного шару» та інші.

12. Форма надання схем установок та ескізів апаратів (рис. 2.1, 2.5-2.7) не дозволяє в повній мірі зрозуміти принцип їх дії.

13. В п.п. 2.1.2.1 (стор. 99) вказується про дослідження «...на лабораторній установці, яку *було* описано в розділі 2.2.2» якого, нажаль, в роботі зовсім немає.

14. В третьому розділі описується, що однією з основних причин збільшення виділення тепла при використанні електронно-каталітичного методу є зменшення витрат енергії на попереднє енергоємне нагрівання та руйнування молекули води повітря та палива, але в літературі відомі факти про збільшення теплотворної здатності палива при додаванні до нього невеликої кількості води.

15. В четвертому розділі при описі попередніх досліджень синтезу формальдегіду аналізувалися одночасно вихід формальдегіду та метанолу, при подальших дослідженнях аналізувався лише формальдегід, і не аналізується вихід метанолу. Чому?

16. Для експериментальних даних, наведених в розділі 4, не зазначено ступінь відтворюваності експериментальних даних. Скільки було проведено експериментів?

17. В четвертому розділі в таблиці 4.1 особливу увагу приділено додаванню до газоподібного палива води, тоді як в третьому розділі вже згадувалося про те, що вода споживає на себе велику кількість енергії. Навіщо було проведено ці дослідження? В тій же таблиці 4.1 слід було більш детально приділити увагу дослідженням по додаванню CO_2 до палива, оскільки на сторінці 210 з таблиці 4.4 видно різкі коливання CO_2 в природному газі протягом року. Наведені результати не дозволяють створити уявлення про вплив CO_2 на процес, що досліджується.

18. Стор. 168. Інформація в таблиці 4.1. важка для сприйняття. Як розраховувався або визначався час контактування?

19. На стор. 169 констатується, що при проведенні досліджень з метаном була досягнута середня економія палива 12 %, але результати самих досліджень не наводяться. Стор. 170-189. В тексті забагато графічних залежностей, але не зазначено, яка з них впливає технологічна інформація, наприклад рекомендації до технологічного режиму процесу спалювання. Криві, що наведені на рис. 4.26-4.46, не можна називати «синусоїдами» через те, що вони не відповідають для цього певним законам.

20. На мій погляд, дані рис. 4.26-4.46 необхідно було апроксимувати певними кривими, щоб можна було побачити похибку експерименту, а не описувати поліномом.

21. Стор. 211 – 213. Якщо при проведенні експериментів початковою сировиною є тільки метан, то як може утворитися формальдегід? Який використовувався окиснювач? В якій кількості (або співвідношенні до метану)? Стор. 221 – 225. Ви використовуєте вже відомі моделі та відомі константи для них. В чому полягає новизна отриманих результатів?

22. На мій погляд, моделі, наведені на стор. 221-225, 230-233, через складність їх використання, мають сумнівний практичний сенс. П.п. 4.4.3, 5.4.1 присвячені одержанню певних математичних моделей, але наведені набори рівнянь більш схожі на порядки розрахунку. Стор. 248 – 266. Що означають підписи під рисунками 4.71 – 4.106: $0,01\text{CO}$, $10 \text{H}_2\text{O}$, 100O_2 і таке інше. Пояснення по тексту до цього - відсутні?

23. Стор. 276. Як розуміти подану інформацію про те, що підвищення виділення тепла при напрузі 9 кВ складає 7,8%, а при 8 кВ – 15,6%

опублікована Вами аж у 8 публікаціях? Теж саме стосується впливу надлишку повітря на кількість виділеного тепла (стор. 281).

24. Апроксимування одержаних даних поліномом певного ступеню не дає змоги оцінити похибку експерименту (рис. 5.1-5.8, 5.11-5.19, 5.20-5.23). В роботі відсутні рис. 5.9, 5.10. Криві, що наведені на рис. 5.20, 5.23, 5.24, 5.26, 5.27, 5.29-5.34, 5.37, 5.40-5.43 заходять у негативну область, що суперечить фізичному смислу.

25. Стор. 293. Який сенс з другої частини таблиці 5.3 – це просте множення даних першої частини таблиці на 2000. Все одно відсутні експериментальні дані для спалювання 1 т. деревини. Краще було б додати експериментальні дані для 7 – 8 кВ для обґрунтування висновків. Теж саме стосується таблиці 5.4.

26. В шостому розділі дуже стисло наведені економічні розрахунки. Наведено лише вартість електронно-каталітичного обладнання та витрати електроенергії. За цими параметрами важко уявити собівартість отриманого тепла на котлоагрегатах. Визиває сумнів економічний ефект від електронно-каталітичного спалювання газоподібного палива (стор. 350), так як спалюється газу на \$2700 і ще «спалюється» електрична енергія на суму \$17280 (що в 6,4 рази більше).

Рекомендації щодо використання одержаних результатів. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані при проведенні досліджень для подальшого розвитку нових напрямків інтенсифікації процесів горіння та окиснення. Теоретичні рішення, що розроблені при виконанні даної роботи, доведені до рівня ДКР з наступним впровадженням на хімічних, нафтопереробних, харчових підприємствах і теплоенергетиці України.

Висновки. Приведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не знижують наукової новизни одержаних результатів. Дисертація Вязовика Віталія Миколайовича є завершеною науковою працею, основні положення якої не викликають заперечень і відповідає паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Основні положення дисертаційної роботи узгоджуються з положеннями автореферату.

В цілому дисертаційна робота за актуальністю, новизною отриманих результатів, їх достовірності та практичною цінністю відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно пп. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Вязовик Віталій Миколайович, заслуговує на присудження йому

наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

Директор навчально-наукового інституту
хімічних технологій та інженерії,
доктор технічних наук, доцент, професор
кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»



І.М.Рищенко

Підпис директора навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії, д.т.н., доцента, професора кафедри загальної та неорганічної хімії засвідчую:

Вчений секретар

Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»



О.Ю. Заковоротний