

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.08 РХТУ им. Д.И. Менделеева по
диссертации на соискание ученой степени кандидата
наук

аттестационное дело
№32/23 решение
диссертационного совета от
27.02.2024 г. № 4

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Пояркову Андрею Александровичу, представившего диссертационную работу на тему «Интенсификация процессов массопереноса с использованием мембранных контакторов на основе нанопористых мембран», на соискание ученой степени кандидата технических наук по научным специальностям 2.6.15 Мембраны и мембранная технология и 2.6.17 Материаловедение.

Принята к защите 17.10.2023 г, протокол №3 диссертационным советом РХТУ.2.6.08 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 11 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 352А от «08» сентября 2022 г. Дополнительно в состав совета введено 5 человек в соответствии с приказом и.о. ректора РХТУ №348А от «22» ноября 2023 г.

Соискатель Поярков Андрей Александрович 1988 года рождения, гражданин Российской Федерации. Окончил факультет «Информатика и системы управления» МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2009 году диплом серия ВСБ номер 0987753 от 22 июня 2009, в 2020 году окончил в аспирантуру Факультета наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова диплом серия АА номер 002488 от 30 сентября 2020 г.

Соискатель с сентября 2018 работает ассистентом на факультете наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова.

Диссертация выполнена на факультете наук о материалах ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

Член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, Лукашин Алексей Викторович

Доцент, кандидат химических наук, Елисеев Андрей Анатольевич.

Официальные оппоненты:

Доцент, д.х.н, Гаврилова Наталья Николаевна, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой коллоидной химии

Профессор, д.т.н., Назаров Виктор Геннадьевич, ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», профессор кафедры инновационных материалов принтмедиаиндустрии

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 19 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 9 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, 5 тезисах докладов. По результатам диссертационной работы получено 4 патента РФ и 1 международный патент. Недостоверные сведения об опубликованных работах в диссертации отсутствуют.

Наиболее значимые работы:

1. Eliseev, A. A. Tunable sieving of ions using graphene oxide: Swelling peculiarities in free-standing and confined states / A. A. Eliseev, K. E. Gurianov, A. A. Poyarkov, M.A. Komkova, I. S. Sadilov, A. P. Chumakov, D. I. Petukhov // Nano Letters. – 2023. – V. 23, I. 21. – P. 9719–9725.
2. Poyarkov, A. A. Hollow fiber nanoporous membrane contactors for evaporative heat exchange and desalination / A. A. Poyarkov, D. I. Petukhov, A. A. Eliseev // Desalination. – 2023. – V. 550. – №. 116366.
3. Gurianov, K.E. Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading / K.E. Gurianov, A.A. Eliseev, V.A. Brotsman, A.A. Poyarkov, I.a. Ryzhov, T.A. Zotov, A.P. Chumakov, D.I. Petukhov // Desalination. – 2023. – V. 547. – №. 116238.
4. Petukhov, D.I. Nanoporous polypropylene membrane contactors for CO₂ and H₂S capture using alkali absorbents / D.I. Petukhov, M.A. Komkova, Ar. A. Eliseev, A.A. Poyarkov, An A. Eliseev // Chemical Engineering Research and Design. – 2022. – V. 177. – P. 448-460.
5. Petukhov, D.I. Membrane condenser heat exchanger for conditioning of humid gases / D.I. Petukhov, M.A. Komkova, V.A. Brotsman, A.A. Poyarkov, Ar.A. Eliseev, An.A. Eliseev // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 241. – №. 116697.
6. Eliseev, A.A. Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes / A.A. Eliseev, A.A. Poyarkov, E.A. Chernova, Ar.A. Eliseev, A.P. Chumakov, O.V. Konovalov, D.I. Petukhov // 2D materials. – 2019. – V. 6, I. 3. – №. 035039.
7. Петухов, Д. И. Применение технологий пертракции и капиллярной конденсации на микропористых мембранах для комплексной подготовки нефтяного газа / Д. И. Петухов, А. А. Поярков, А. А. Елисеев, А.В. Синюков, К.А. Шишканов, Е.С. Пятков, А.А. Елисеев // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 11. – С. 51-57.

8. Petukhov, D. I. Porous polypropylene membrane contactors for dehumidification of gases / D. I. Petukhov, A. A. Eliseev, A. A. Poyarkov, A.V. Lukashin, An.A. Eliseev // *Nanosystems: Physics, chemistry, mathematics*. – 2017. – V. 8, I. 6. – P. 798-803.
9. Petukhov, D. I. Removal of acidic components of associated petroleum gas by pertraction on microporous membranes / D. I. Petukhov, A. A. Poyarkov, E. A. Chernova A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, E.S. Pyatkov, V.N. Surtaev // *OIJ*. – 2016. – I. 11. – P. 55-58

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке работ к публикации.

Результаты диссертации представлены на 8 международных и всероссийских конференциях:

1. Poyarkov, A.A. Nanoporous membranes for evaporative heat exchange and air gap desalination / **A.A. Poyarkov**, Ar. A. Eliseev, An. A. Eliseev, D.I. Petukhov // *5th International Conference on Desalination using Membrane Technology, Shanghai, China, Nov. 14-17, 2021* (Стендовый)
2. Елисеев, А.А. Квазидвумерные наноструктуры для процессов массопереноса в жидкой и газовой фазе / А.А. Елисеев, Д.И. Петухов, И.С. Садилов, А.С. Кан, Е.А. Чернова, Ар.А. Елисеев, **А.А. Поярков**, А.В. Лукашин, Р.Г. Валеев, А.П. Чумаков, О. Коновалов // *Всероссийская школа молодых ученых "КоМУ-2020". Ижевск, 14-16 октября 2020 г, Ижевск, 14-16 октября 2020.* (Приглашенный)
3. Eliseev, A.A. Study of vapor capillary condensation in symmetric and asymmetric nanoporous membranes and treatment of associated petro / A.A. Eliseev, **A.A. Poyarkov**, A.A. Eliseev, D.I. Petukhov, M.V. Berekchiian // *15th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2018), Dresden, Germany, June 18-22, 2018* (Устный)
4. **Поярков, А.А.** Осушение газов с помощью мембранного контактора газ-жидкость на микропористых половолоконных мембранах / **А.А. Поярков**, Д.И. Петухов, Ан.А. Елисеев, Ар.А. Елисеев, А.В. Лукашин // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 10-11 апреля 2018* (Стендовый)
5. Елисеев, Ар. А. Очистка попутных нефтяных газов от кислых компонентов с использованием метода пертракции на микропористых мембранах / Ар.А. Елисеев, **А.А. Поярков**, Ан.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Д.И. Петухов // *52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018, Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия, 12-17 марта 2018* (Стендовый)
6. **Поярков, А.А.** Осушение газов с помощью половолоконных пористых мембран из полипропилена / **А.А. Поярков**, Д.И. Петухов, А.В. Лукашин, Ар. А. Елисеев, Ан.А. Елисеев // *XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Звенигород, 17-19 ноября 2017 г.* (Стендовый)
7. **Поярков, А.А.** Изучение процессов массопереноса в нанопористых материалах / **А.А. Поярков**, Е.С. Пятков, М.В. Берекчиан, Е.А. Чернова, А.В. Лукашин, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, А.А. Елисеев // *XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017", МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 20 апреля 2017* (Стендовый)

8. **Поярко́в, А.А.** Исследование процессов массопереноса через поры нанометрового размера / **А.А. Поярко́в**, Е.С. Пятков, М.В. Берекчиян, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, Е.А. Чернова // LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), Санкт Петербург, Россия, 11-16 марта 2017 (Стендовый)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

Отзыв официального оппонента - доктора химических наук, доцента, Гавриловой Натальи Николаевны, заведующего кафедрой коллоидной химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». В отзыве отражена актуальность темы, научная новизна, практическая значимость, достоверность и надежность полученных данных. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания и вопросы по диссертации:

1. В методической части не охарактеризованы используемые реагенты (жидкие абсорбенты) и их чистота (стр. 69). Для описания объекта суспензии оксида графита использовано неудачное выражение «коллоидный раствор» (стр. 74).
2. При исследовании пористых характеристик полученных мембран (полимерных, модифицированных) автор ограничивается данными электронной микроскопии. Имело смысл дополнить эту информацию традиционными методами исследования пористой структуры, которые позволяют получить значительно большую информацию об исследуемом объекте (порометрия, адсорбционные исследования и др.). Тем более, что часть этих параметров (размер пор, пористость) использовалась при разработке математической модели массопереноса в мембранном контакторе.
3. Автор не совсем корректно использует термин «нанопоры», и это приводит к дальнейшим спорным рассуждениям. Согласно классификации М.М. Дубинина (ИЮПАК) пористые материалы подразделяются на три класса: микропористые (размер пор менее 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (более 50 нм). Несмотря на то, что все эти поры относятся к нанометровому диапазону, механизмы сорбционных взаимодействий очень сильно различаются. Поэтому рассуждения автора о том, что «изотерма адсорбции десорбции типа N₂ характерна для микропористых тел, имеющих пористую структуру с бутылочным горлом» вызывает недоумение, т.к. классификация петель гистерезиса, предложенная Де Буром имеет отношение все же к мезопористым, а не микропористым структурам. Тип петли, приведенный на рис. 4.46 (д), на который ссылается автор, может быть отнесен и к типу N₄, которая характерна для узких мезопор щелевой формы, что может отразиться на трактовке полученных результатов.
4. На рис. 4.11 приведены зависимости вязкости растворов этиленгликоля. Если это экспериментальные данные, то в работе не указано каким образом они были получены.
5. На приведенных экспериментальных зависимостях эффективности удаления компонентов (рис. 4.4, 4.6., 4.7, 4.8., 4.14, 4.19, 4.20, 4.26, 4.31.), а также скоростей/степени отбора (рис. 4.23, 4.24, 4.34) отсутствуют доверительные интервалы.
6. Замечания по оформлению. Первое цитирование литературы встречается во введении со ссылкой [63], литературный обзор начинается со ссылки [208]. Технологические схемы, представленные на рис. 4.54 и 4.55 не читаемы, из-за слишком мелкого шрифта и обозначений. На многие данные, приведенные в таблицах и на рисунках в литературном

обзоре (рисунки. 1.1 1,6, 1.8, табл.1.3., 1.4., 1.6, 1.7, 1.10), отсутствуют ссылки на литературные источники.

Заключение по работе положительное. Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления о проведенном исследовании и не влияют на достоверность и обоснованность сделанных автором выводов.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

Диссертация Пояркова А.А. является завершенной научно-квалификационной работой, направленным на решение важной и актуальной задачи разработки новых нанопористых мембранных материалов и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов.

Диссертационная работа соответствует паспортам специальности 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (пункты 1-7) и 2.6.17. Материаловедение (пункты 1, 4, 8, 12), Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости в полной мере удовлетворяет требованиям определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И.Менделеева №103ОД от 14.09.2023, а ее автор Поярков Андрей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.15 Мембраны и мембранная технология и 2.6.17 Материаловедение.

Отзыв официального оппонента - кандидата технических наук, профессора Назарова Виктора Геннадьевича, профессора кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет» (Московский Политех).

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность результатов и выводов. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания и вопросы по диссертации:

1. Большое количество полученных экспериментальных данных в большинстве случаев не аппроксимировались какими бы то ни было статистическими или аналитическими модельными зависимостями (рис. 4.4, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9б, 4.13, 4.14, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.31, 4.34). Как следствие, ряд утверждений об идентификации координат критических точек и/или оптимизации тех или иных рассмотренных процессов носит условный характер. Например, в параграфе 4.3.1 (стр.126) написано, что «На зависимости поглощения CO₂ появляются две характерные точки перегиба при уровнях насыщения абсорбента ~0.5 (соответствует Na₂CO₃) и ~1 (соответствует NaHCO₃). В случае H₂S возникает только одна точка перегиба при степени насыщения абсорбента ~1 (NaHS), что свидетельствует об абсорбции кислых компонентов в виде различных ионных форм».

Во-первых, вторая точка перегиба зависимости эффективности извлечения углекислого газа от степени насыщения абсорбента наблюдается (а) при $f \approx 0,8$;

- во-вторых, при использовании различных аппроксимирующих функций точки перегиба будут наблюдаться (а, б) при различных значениях независимой переменной (в точке

перегиба производная второго порядка аппроксимирующей функции должна обращаться в ноль); следовательно, необходимо уточнять, какая именно математическая модель была использована при аппроксимации экспериментальных данных;

- в-третьих, из текста работы не ясно, связаны ли представленные теоретические кривые на (в, г) с решением системы дифференциальных уравнений (4.3) и каков уровень качества аппроксимации ими соответствующих экспериментальных данных.

2. На рисунке 4.41 (стр.159) представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исходной и модифицированной полипропиленовых мембран. Не ясно, из каких соображений соискатель выбрал столь разные диапазоны значений независимой переменной (энергии связи) для демонстрации эффективности процесса модификации поверхности полимерной матрицы.

3. На рисунке 4.42 представлены результаты ИК-спектроскопии фторированного полипропилена. В известных работах по фторированию полимеров наличие прореагировавшего фтора (C-F связи) идентифицируются, как правило, в области 1000-1300 см⁻¹; при этом при ~3000 см⁻¹ наблюдаются спектральные линии, которые обычно идентифицируются как характеризующие связи между атомами углерода. Таким образом, из рис.4.42 можно сделать вывод о наличии структурных перестроек в модифицированном материале, но доказательством присоединения фтора к углероду представленный спектр, видимо, не является.

4. Некоторые ошибки в тексте:

В формулах 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 4.1 (вероятно, при трансформации docx-файла в pdf) некорректно распознались индексы «ip» при переменных.

На стр.46 представлены фразы «Соотношение проницаемостей воды и других растворителей достигает 10⁴» и «Авторам удалось достичь проницаемости по отношению к парам воды до 81.5 м³/(м² атм ч), при селективности в паре H₂O/N₂ более 10⁴ (влажность сырьевой смеси 80%)», в которых, вероятнее всего, «10⁴» следует читать как 10⁴(=10000). На стр.61, вероятно, требуется убрать символ % из описания единицы измерения площади мембраны:

В расшифровке обозначений к формуле 4.2 должна быть убрана искажающая смысл запятая.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

Сделанные замечания и обнаруженные неточности не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Методики выполнения измерений, описания испытательных стендов и приборов для проведения экспериментов, а также объекты исследований и полученные научные результаты достаточно подробно описаны в публикациях соискателя.

Сравнительный анализ диссертации, докладов, патентов и научных статей соискателя показывает, что основные результаты, составляющие научную новизну и практическую значимость диссертационной работы, сформулированные соискателем, опубликованы в статьях, ссылки на которые приведены в автореферате и в диссертации.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

В тексте диссертации не обнаружен заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования.

Диссертация Пояркова Андрея Александровича на тему «Интенсификация процессов массопереноса с использованием мембранных контакторов на основе нанопористых

мембран» по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 № 103ОД, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научным специальностям 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (технические науки) и 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Отзыв ведущей организации - федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. В отзыве отражена актуальность исследования, анализ содержания диссертационной работы, практическая значимость, достоверность и обоснованность результатов. Отзыв положительный.

Вопросы и замечания по работе:

1. В качестве одного из признаков новизны работы (стр.8) отмечено «Снижение химического потенциала удаляемых компонентов в подмембранном пространстве (при равенстве химических потенциалов остальных компонентов газовой смеси) позволяет значительно снизить потери подготавливаемого газа и обеспечивает высокую эффективность процесса за счет высокой проницаемости пористой мембраны.» Видимо стоило бы несколько конкретизировать эту формулировку. В общем виде она выглядит очевидной.
2. На рисунке 4.12 приведены температуры точки росы ретентата и остаточное содержание водяных паров в ретентате от расхода сырьевого газа для абсорбционно-рефрижераторного осушения газа с использованием абсорбентов различного состава. Не вполне понятно, как согласуется с законом сохранения то, что точка росы ретентата в пределах погрешности не меняется (рис.4.12а), в то время как степень удаления паров воды (рис.4.12в) понижается. Подпись к рисункам 4.12 б, в не соответствуют их содержанию.
3. На стр. 16 автореферата автор пишет «Было установлено, что для оксида графена наблюдается существенное возрастание межплоскостного расстояния от ~ 8 до ~ 11 Å при увеличении парциального давления паров воды, соответствующее изотерме абсорбции паров типа H_2 (рисунок 15а)». Как возрастание межплоскостного расстояния может соответствовать типу изотермы абсорбции?
4. В выводе 5 указано, что «Для осушения газовых смесей предложены ультратонкие (до 50 нм) газоплотные композиционные мембраны на основе слоев оксида графена». Видимо имеется в виду толщина селективного слоя? В противном случае какова будет прочность таких мембран.

Заключение по работе положительное. Отмечено, что приведенные замечания не снижают научную значимость представленных в диссертационной работе результатов и не влияют на ее положительную оценку.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы

Диссертационное исследование Пояркова Андрея Александровича является завершённой научной работой, выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Основные результаты и выводы работы логичны, сделаны на большом экспериментальном

материале и не вызывают сомнений. Работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов и их научной и практической значимости удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Представленные в работе данные позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа Пояркова А.А. является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям, определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химикотехнологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева №103ОД от 14.09.2023, а её автор, Поярков Андрей Александрович может претендовать на присуждение ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.15 мембраны и мембранная технология и 2.6.17 материаловедение.

Диссертационная работа Пояркова Андрея Александровича «Интенсификация процессов массопереноса с использованием мембранных контакторов на основе нанопористых мембран» обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании секции «Физическая химия» Ученого совета Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, протокол № 11 от 08 ноября 2023 года.

Отзыв на автореферат кандидата химических наук, и.о. с.н.с. лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС РАН, Алентьева Дмитрия Александровича. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. Из текста автореферата непонятно, какого состава сырьевые смеси газов использовались в экспериментах по абсорбционному и абсорбционно-рефрижераторному осушению. Из рисунка 5 можно понять, что это воздух, но это требует пояснения и вызывает вопрос, могут ли измениться характеристики мембраны если воздух заменить на газ, для осушения которого и предназначены такие мембранные контакторы (метан с примесью воды H_2S и CO_2).
2. Чем обосновано различие абсорбентов, применяемых в абсорбционном и абсорбционно-рефрижераторном осушении газов (растворы этиленгликоля и триэтиленгликоля)?
3. Раздел «Научная новизна» оформлен несколько неоднообразно. Например, первое и последнее предложение логичнее было бы начать со слова «найжены» и «обнаружен» соответственно.

Отзыв на автореферат кандидата физико-математических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН УдмФИЦ УрО РАН Валеева Ришата Галеевича. Отзыв положительный. По автореферату имеется замечание:

1. Автором предложены ультратонкие (до 50 нм) мембраны на основе нанослоев оксида графена для осушения' и селективного разделения газов. Представлены результаты исследований межслоевого расстояния. Однако на процессы сепарации также могут влиять такие параметры, как степень окисленности графена, наличие и количество различных функциональных групп на поверхности слоев. Данные об этих характеристиках могут быть получены таким методом, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, и их

наличие могло бы повысить фундаментальную значимость работы. Какова эффективность удаления примесей кислых газов методом мембранно-абсорбционного газоразделения по сравнению с альтернативными методами?

Отзыв на автореферат доктора технических наук, заведующей кафедрой информационных технологий РХТУ им. Д.И.Менделеева Кольцовой Элеоноры Моисеевны.

Отзыв положительный. Однако, к автореферату есть замечания:

1. В автореферате не представлены собственно математическая модель массопереноса и структура информационной системы компьютерного моделирования, поэтому непонятно, диссертант сам разрабатывал программный продукт для решения уравнений математической модели или использовал прикладные пакеты для моделирования и массопереноса (тогда какие?).
2. Из автореферата непонятно какой размерности рассматривалась математическая модель (двумерная или трехмерная); так как от размерности существенно зависит сложность моделирования и построение расчетной сетки?
3. Также непонятно, откуда брались кинетические параметры (скоростей адсорбции и диссоциации сероводорода): из литературных источников, рассчитывались или определялись диссертантом из сопоставления с экспериментальными данными?

Отзыв на автореферат кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника ИНХС РАН Шалыгина Максима Геннадьевича. Отзыв положительный. Автореферат диссертации составлен с соблюдением всех формальных требований и оставляет приятное впечатление. Однако к работе, отраженной в автореферате, имеются замечания:

1. Автор очень часто использует слово «эффективность», оно встречается в тексте 40 раз. При этом, термин использован даже там, где это совсем не уместно, например, эффективностью названо парциальное давление H_2S на рис. 3.
2. Имеет место неаккуратное использование терминологии. Например, для определения одного и того же показателя использованы термины: «эффективность удаления, эффективность извлечения, степень удаления, степень извлечения». В другом случае величина размерности $г моль/(м^2 \cdot с)$ названа сначала «удельной скоростью массопереноса», а далее «скоростью массопереноса», при этом величина размерности названа «производительностью», хотя нормирование потока на площадь, как правило, подразумевает удельный показатель.
3. При описании результатов технико-экономической оценки мембранных контакторов для систем очистки и осушения газов было бы уместно представить не только общие выводы о целесообразности и преимуществах, но также привести значения конкретных показателей по сравнению с используемыми в настоящее время системами.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на компетентности оппонентов в соответствующей отрасли науки, наличия у них публикаций по научной специальности и тематике защищаемой диссертационной работы. В качестве ведущей организации выбрана организация, широко известная своими достижениями в соответствующей отрасли науки и способная определить научную и практическую ценности диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны технические решения для селективного извлечения компонентов из газовых сред с использованием мембранных контакторов газ/жидкость, позволяющие реализовать:

– осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -15°C с эффективностью удаления паров воды до 95% и скоростью массопереноса паров воды до $0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) с использованием растворов триэтиленгликоля в качестве абсорбентов;

– осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -30°C при степени удаления паров воды более 98% и скоростью массопереноса паров воды до $0.6 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) в комбинированном абсорбционно-конденсационном процессе;

– очистку газовых сред от кислых компонентов с начальным содержанием кислых газов до 10% до остаточного содержания менее 7 мг/м³ для H₂S и менее 0,01% для CO₂ с использованием растворов моноэтаноламина и NaOH в качестве абсорбентов.

Предложен способ поверхностной модификации полуволоконной нанопористо мембраны из полипропилена путем создания покрытия из соединений, образующих фторсодержащие функциональные группы. Подтверждена стабилизация гидрофобных свойств поверхности модифицированной мембраны, а также, новые ультратонкие (до 50 нм) композиционные капиллярнопористые мембраны на основе слоев оксида графена для процессов осушения газов. Исследована структура селективных слоев мембран в различных режимах эксплуатации. Установлено существенное изменение межслоевого расстояния в оксиде графена в диапазоне от 7,2 до 11,5 Å в зависимости от относительной влажности сырьевого потока и пермеата.

Доказана перспективность применения предложенного технического решения для селективного извлечения компонентов из газовых сред с использованием мембранных контакторов газ/жидкость.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что для мембранного абсорбционно-конденсационного осушения газов показаны основные зависимости эффективности извлечения компонентов от их содержания в исходном газе, степени насыщения жидкого абсорбента, предельной емкости абсорбента, потоков жидкой и газовой сред и условий проведения процесса (температура, давление).

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) разработана и использована математическая модель физико-химических превращений в мембранном контакторе газ-жидкость.

Изложены факторы, определяющие эффективность и производительность процесса пертракции.

Раскрыта закономерности процесса отбора кислых компонентов из сырьевой смеси. А именно, процесс предпочтительно проводить на мембранных элементах, при повышенных давлениях (6 атм), малом перепаде давления газа вдоль волокна (<0,05 атм).

Проведена модернизация изначально предложенной модели в результате экспериментальной верификации результатов моделирования. Были оптимизированы значения константы скорости абсорбции и константы скорости диссоциации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработана и внедрена технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа. Предложенная технология была испытана на площадке промышленного партнера - ПАО «НК «Роснефть» (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренбургнефть», 11-12.2019; 10-12.2022). Был разработан способ поверхностной модификации полволоконной нанопористой мембраны из полипропилена путем создания покрытия из соединений, образующих фторсодержащие функциональные группы. Подтверждена стабилизация гидрофобных свойств поверхности модифицированной мембраны. Предложены новые ультратонкие (до 50 нм) композиционные капиллярно-пористые мембраны на основе слоев оксида графена для процессов осушения газов. Исследована структура селективных слоев мембран в различных режимах эксплуатации. Установлено существенное изменение межслоевого расстояния в оксиде графена в диапазоне от 7,2 до 11,5 Å в зависимости от относительной влажности сырьевого потока и пермеата.

Определены условия проведения процесса, обеспечивающие возможность снижения концентрации примесей кислых газов в исходящем газовом потоке до 0,0005% по H₂S и менее 0.01% по CO₂ при начальном содержании 2 - 10%.

Создана система практических рекомендаций, направленных на создание технических решений, позволяющих осуществлять:

– осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -15°C с эффективностью удаления паров воды до 95% и скоростью массопереноса паров воды до $0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/(м²·с) с использованием растворов триэтиленгликоля в качестве абсорбентов;

– осушение влагонасыщенных газовых сред до точки росы подготовленного газа по воде менее -30°C при степени удаления паров воды более 98% и скоростью массопереноса паров воды до $0.6 \cdot 10^{-3}$ моль/(м²·с) в комбинированном абсорбционно-конденсационном процессе;

– очистку газовых сред от кислых компонентов с начальным содержанием кислых газов до 10% до остаточного содержания менее 7 мг/м³ для H₂S и менее 0,01% для CO₂ с использованием растворов моноэтаноламина и NaOH в качестве абсорбентов.

Представлены предложения по дальнейшему совершенствованию рассматриваемой технологии, основанные на полученных экспериментальных результатах и выполненных экономических расчетах, включающих капитальные и операционные затраты на создание и эксплуатацию установок осушения и очистки попутного нефтяного газа на основе разработанных принципов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Для экспериментальных работ достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих инструментальных методов физико-химического исследования при определении состава, структуры и свойств материалов: сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения на синхротронном источнике, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, измерения контактных углов смачивания, определения газовой и жидкостной проницаемости мембранных материалов, а также компонентного анализа состава сырьевого, ретентатного и пермеатного потоков с помощью газовой хроматографии.

Теория построена на известных, проверяемых данных. Используемая математическая модель согласуется с экспериментально установленными зависимостями.

Идея базируется на анализе современного состояния проблемы удаления кислых газов и обобщении передового опыта в разработке технических решений для решения подобных задач.

Установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным.

Использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов анализа, отвечающий современным требованиям к точности и воспроизводимости получаемых результатов. Выбор конкретных методов исследования логичен, обоснован и адекватен поставленным задачам.

Личный вклад соискателя:

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном формулировании и обосновании целей и задач, выборе методов исследования, проведения анализа и обработке полученных результатов. Автор формировал мембранные элементы, проектировал экспериментальные установки для всех экспериментов, представленных в работе, принимал непосредственное участие в постановке задач, проектировании и апробации мембранно-абсорбционных модулей, и экспериментальной работе по оценке их эффективности, а также статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, формулировании выводов и положений, подготовке публикаций. Разработал математическую модель и реализовал программную часть системы моделирования процесса извлечения компонентов в газожидкостном контакторе. Принимал непосредственное участие во всех промышленных испытаниях установок в рамках данной работы.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.08 РХТУ 27.02.2024, принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Пояркову Андрею Александровичу.

Присутствовало на заседании 14 человек, в том числе в режиме видеоконференции 5.

Докторов наук по научным специальностям рассматриваемой диссертации:

2.6.15. Мембраны и мембранные технологии – 8.

2.6.17. Материаловедение – 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения
ученой степени проголосовали:

«за» _____ 14 _____,

«против» _____ 0 _____,

«воздержались» _____ 0 _____.

Председатель диссертационного совета _____ д.т.н. профессор Каграманов Г.Г.

Ученый секретарь диссертационного совета _____ к.т.н. Атласкин А.А.

Дата «27» февраля 2024

