

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пояркова Андрея Александровича на тему: «Интенсификация процессов массопереноса с использованием мембранных контакторов на основе нанопористых мембран», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.15. Мембраны мембранные технология (технические науки) и 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Очистка природного и попутного нефтяного газа от серосодержащих, «кислых» газов (CO_2 , H_2S , меркаптаны), а также паров воды является очень актуальной задачей нефтегазодобывающей отрасли. Используемые в настоящее время технологии очистки газов являются достаточно энергоемкими, в связи с чем разработка альтернативных технологий, не требующих столь существенных энергозатрат, представляет несомненный интерес.

Наиболее перспективным подходом в подготовке газа является использование мембранных технологий – традиционное мембранное газоразделение, а также новые гибридные технологии с использованием газожидкостных мембранных контакторов, выполняющих несколько функций. Мембранные материалы в этом случае позволяют снизить равновесные парциальные давления в фазе пермеата, достигая таким образом более высоких степеней очистки.

Поскольку эффективность мембранной газоочистки во многом определяется свойствами материала мембраны, большое значение приобретают работы, направленные на создание новых, в том числе композиционных мембранных материалов с заданными газотранспортными характеристиками.

Поэтому тема диссертации Пояркова А.А., направленная на разработку новых нанопористых мембранных материалов, в том числе композиционных мембран на основе оксида графена и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов, является, несомненно, **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы Пояркова А.А, определяется как выбором объектов исследования, так и достигнутыми результатами. Автором получен и обобщен экспериментальный материал, касающийся разработки новых нанопористых мембранных материалов и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов

Автором установлены основные закономерности процесса селективного удаления компонентов газовых смесей в мембранных контакторах, разработана математическая модель массопереноса в газожидкостном мембранном контакторе, показано, что ключевыми параметрами, влияющими на эффективность работы мембранных контакторов являются перепад межфазного давления, определяющим режим массопереноса через поры мембраны, а также диссоциация и диффузия извлекаемых компонентов в слое жидкого абсорбента.

Также обнаружен синергетический эффект, основанный на одновременной конденсации и абсорбции конденсирующихся паров в охлажденный жидкий абсорбент, использованный для создания мембранного абсорбционно-конденсационного контактора с улучшенной энергоэффективностью.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что предложенные в данной работе способы предоставляют эффективное решение для подготовки технологических и природных газов, что позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты на установки очистки и осушения газа, а также повышает эффективность и экологичность производства.

Высокопроизводительные мембранные контакторы с плотностью упаковки до $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и производительностью более $10 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2/\text{ч})$ позволяют очищать сырьевой поток от «кислых» компонентов до концентрации менее 0.0005% по H_2S и менее 0.01% по CO_2 при начальном содержании 2-10%, используя в качестве абсорбентов растворы щелочи и моноэтаноламина.

Продемонстрирована возможность осушения газов с использованием триэтиленгликоля до точки росы по воде ниже -15°C с удалением более 95% паров воды. При этом, использование комбинированной мембранно-абсорбционной технологии с охлаждаемым абсорбентом позволяет дополнительно увеличить энергоэффективность установок на 10-30% по сравнению с традиционными схемами осушения газовых смесей.

Необходимо отметить, что в представленной работе проведены экономические расчеты, включающие капитальные и операционные затраты на создание и эксплуатацию установок осушения и очистки попутного нефтяного газа на основе разработанных принципов и показана высокая экономическая эффективность предлагаемых решений.

Несомненной практической значимостью работы А.А. Пояркова является то, что работоспособность предложенной технологии очистки попутных нефтяных газов от сероводорода и углекислого газа Доказана в ходе проведения промышленных испытаний (Нефтегорский газоперерабатывающий завод ПАО «НК «Роснефть», 08.2017; УПСВ Гаршино ПАО «Оренибургнефть», 11-12.2019; 10-12.2022 г.).

К числу наиболее значимых результатов, полученных Поярковым А.А. можно отнести:

- Данные о структуре селективных слоев мембран на основе оксида графена, полученные в условиях перепадов давления в режиме их эксплуатации (in-operando). Установленные зависимости проницаемости мембран с их структурой и межплоскостным расстоянием, а также данные о механизме транспорта паров воды между слоями в зависимости от условий проведения процесса и возможности изменения механизма транспорта.
- Экспериментальные данные об эффективности удаления кислых компонентов газовых смесей на мембранных контакторах газ/жидкость в зависимости от содержания удаляемого компонента в сырьевом потоке, степени насыщения жидкого абсорбента, потоков сырьевой смеси и абсорбента, давления процесса и межфазного перепада давления на мембране а также

разработанную модель массопереноса в газожидкостном мембранном контакторе, учитывающей геометрию системы, распределение скоростей потоков и диффузию компонентов в газовой и жидкой фазах, диффузию через поры мембраны, абсорбцию компонентов жидким абсорбентом на границе раздела газ/жидкость, а также химические равновесия в жидком абсорбенте.

- Разработку способа мембранного абсорбционно-конденсационного осушения газов, основанного на удалении паров из газовой смеси за счет их транспорта через нанопористую мембрану и поглощения охлаждаемым абсорбентом. Возможность осушения влагонасыщенных газовых сред данным способом с достижением температуры точки росы подготовленного газа менее -30°C при степени удаления паров воды более 90%, удельной производительности контактора более $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ и плотности упаковки мембраны в контакторе более $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Достоверность полученных в работе А.А. Пояркова результатов подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, включающий микроскопические, дифракционные, спектроскопические и хроматографические методы.

По работе имеются следующие замечания:

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 H2 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 H4, 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 ссылки [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.

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

Диссертационная работа А.А. Пояркова, состоящая из введения, четырех глав (Литературный обзор, Экспериментальная часть, Моделирование процессов массопереноса в мембранных контакторах, Обсуждение результатов), заключения, списка литературы, а также избыточных глав (Список иллюстративного материала – Рисунки, Список иллюстративного материала - Таблицы) изложена на 223 страницах, проиллюстрирована 87 рисунками и 27 таблицами. Анализ литературных источников содержит 216 ссылок достаточно полно отражает современное состояние исследований в областях, относящихся к тематике диссертации.

Работа прошла всестороннюю **апробацию**, полученные А.А. Поярковым результаты были представлены на всероссийских и международных конференциях. **Основные результаты работы** отражены в 19 печатных изданиях, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 6 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 — в тезисах докладов. Зарегистрированы 5 патентов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации Пояркова А.А.

Личный вклад автора состоял в формулировании цели и задач работы, планировании и проведении преобладающей части экспериментальных исследований, анализе, интерпретировании и обобщении полученных данных, подготовке к представлению их на конференциях и к публикации в научной литературе.

Диссертация Пояркова А.А. является законченной 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 г., а ее 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.

Официальный оппонент



Н.Н. Гаврилова

09 февраля 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте:

Гаврилова Наталья Николаевна, доктор химических наук (1.4.10 – Коллоидная химия), доцент. Заведующий кафедрой коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

+7 (499) 978-84-12
gavrilova.n.n@muctr.ru

