

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

КРЮЧКОВА Сергея Сергеевича

на тему: «**Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15 – Мембраны и мембранная технология (технические науки)

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Крючкова Сергея Сергеевича посвящена разработке физико-химических основ мембранно-абсорбционного газоразделения применительно к задаче выделения аммиака из рециркуляционного газа процесса Габера–Боша. Работа выполнена в актуальном и научно значимом направлении, связанном с повышением эффективности и энергоэффективности процессов разделения техногенных газов.

Актуальность работы

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что аммиак является одним из ключевых продуктов химической промышленности, а эффективность промышленных агрегатов синтеза NH_3 во многом определяется совершенством узла отделения продукта и глубиной очистки циркуляционного газа. Наличие остаточного аммиака в рецикле ограничивает эффективность контура и требует либо углубления охлаждения в конденсационном узле, либо применения альтернативных методов. В этой связи развитие процессов, позволяющих повышать степень извлечения NH_3 при умеренных температурных режимах, без усложнения холодильного оборудования и без энергоемкой термической регенерации абсорбента, является своевременной задачей. Предложенный автором подход, основанный на совмещении селективной абсорбции и мембранного переноса растворенного компонента, представляется обоснованным именно с позиции задач интенсификации и повышения управляемости газоразделения в NH_3 -содержащих системах.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в систематическом исследовании мембранно-абсорбционного выделения аммиака из азотоводородных смесей, определении газотранспортных характеристик промышленных мембран в условиях гибридного процесса, установлении влияния толщины слоя абсорбента на эффективность разделения и разработке оригинальной конструкции полуволоконного модуля. Полученные

результаты расширяют представления о массопереносе в гибридных системах и имеют теоретическое значение для развития мембранной технологии.

Практическая значимость

Практическая значимость работы состоит в создании лабораторного образца мембранно-абсорбционного аппарата, пригодного для дальнейшего масштабирования, а также в экспериментальном подтверждении возможности интенсификации очистки рециркуляционного газа процесса Габера–Боша.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных и их согласованностью с литературными сведениями. Выводы, сформулированные по результатам исследования не противоречат им и полностью соответствуют цели исследования.

Содержание

Диссертационная работа Крючкова С.С. построена логично и включает введение, пять глав, заключение, список литературы (125 наименований) и приложение; общий объем составляет 113 страниц, работа содержит 42 рисунка и 17 таблиц. Структура работы отражает последовательный переход от анализа литературы и постановки проблемы к методам и объектам исследования, далее — к основным экспериментальным результатам и их интерпретации, а затем – к разработке и апробации аппаратного решения.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, определены объект и предмет работы, показаны научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о публикациях и апробации результатов.

В первой главе диссертации приведен обстоятельный анализ современного состояния проблемы выделения аммиака из газовых смесей. Рассмотрены конденсационные, адсорбционные, абсорбционные и мембранные методы, подробно проанализированы особенности транспорта аммиака в полимерных мембранах, эффекты пластификации и устойчивость материалов к воздействию NH_3 . Литературный обзор выполнен на высоком уровне и демонстрирует глубокую проработку источников и понимание физико-химической природы исследуемых процессов.

Во второй главе изложены материалы, методы и подходы исследования. Представлены конструкции плоскокамерного радиального мембранно-абсорбционного модуля и экспериментальной установки, описаны методы приготовления газовых смесей и абсорбентов, методы анализа составов потоков, а также методики определения проницаемости индивидуальных газов методом Дайнеса–Баррера. Данная глава создает необходимую методическую основу для интерпретации результатов, представленных

далее, и позволяет оценить корректность постановки эксперимента и воспроизводимость измерений.

В третьей главе приведены результаты экспериментальной оценки эффективности плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля. Существенным результатом является установление влияния толщины слоя абсорбента на фактор разделения для системы NH_3/N_2 : автор демонстрирует, что изменение толщины жидкого слоя приводит к направленному изменению эффективности разделения, что связано с перераспределением вкладов массообменных сопротивлений и особенностями переноса в трехфазной системе газ–жидкость–полимер. Наряду с этим в третьей главе проводится сравнительная оценка применимости различных жидких сред, включая ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители на основе NH_4SCN , что расширяет возможные технологические решения и позволяет аргументированно подойти к выбору пары «абсорбент–мембрана» для задач выделения аммиака.

В четвертой главе описана разработка и создание мембранно-абсорбционного модуля с половолоконной конфигурацией ячейки, реализующей принцип «волокно в волокне». Предложенная конструкция является оригинальной и направлена на повышение равномерности распределения абсорбента и возможности масштабирования процесса. Разработка защищена патентом Российской Федерации, что подтверждает ее новизну и прикладную значимость.

Пятая глава содержит результаты испытаний разработанного половолоконного мембранно-абсорбционного модуля, то есть фактически демонстрирует работоспособность предложенного подхода на уровне аппаратурной реализации. Автором выполнено тестирование модуля и оценена его эффективность при разделении модельной пятикомпонентной газовой смеси, имитирующей состав рециркуляционного контура. Показано, что при исходной концентрации аммиака порядка 4,5 об.% возможно снижение его содержания в очищаемом потоке до 1,5 об.%, при этом пермеат может содержать до 97,5 об.% NH_3 , что является важным прикладным результатом для задач очистки рецикла. В главе исследуются режимы продувки полости низкого давления (в том числе с использованием инертного газа и смеси H_2/N_2), что позволяет оценить влияние выбранного режима на движущую силу процесса и качество разделения. Кроме того, автор уделяет внимание динамике выхода на стационарный режим, сравнивая особенности установления стационарного состояния для различных конфигураций ячейки и режимов продувки; данный аспект имеет принципиальное значение для эксплуатации и управления процессом в реальных условиях, когда важны как показатели разделения, так и устойчивость режимов.

В заключении диссертации сформулированы выводы, которые логично вытекают из представленных результатов и подтверждают достижение цели и решение поставленных задач. Заявленные автором положения, выносимые на защиту, в целом подтверждаются экспериментальными данными и демонстрацией работоспособности разработанного аппаратурного решения.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы.

1. На с.76 диссертационной работы указано, что «была определена зависимость между эффективностью выделения аммиака и производительностью процесса, был выявлен диапазон с наиболее выгодным соотношением эффективность/производительность». Однако, не ясно, какая была производительность процесса и каково значение выявленного диапазона с наиболее выгодным соотношением эффективность/производительность, так как на рис. 3.1.-3.10 приведены данные лишь об эффективности разделения для различных комбинаций мембраны и абсорбента для смесей аммиак/азот, аммиак/водород.
2. Не указаны геометрические размеры (диаметр, толщина стенки) и транспортные характеристики полволоконных ультрафильтрационной и газоразделительной мембран, используемых в полволоконном мембранно-абсорбционном модуле. В связи с этим возникает вопрос, какова была толщина абсорбционного слоя в полволоконном мембранно-абсорбционном модуле.
3. При обсуждении результатов в главе 3 (с.68 и далее) не указано, какая использовалась толщина абсорбционного слоя. Не ясно, как контролировалась толщина абсорбционного слоя в плоскокамерном мембранно-абсорбционном модуле.
4. Для обсуждения зависимости времени выхода на стационарный режим от расхода питающего потока (с.100) целесообразно было бы представить соответствующую графическую зависимость.
5. Необходимы пояснения к графикам зависимостей 5.4 и 5.6 на с.96 и с.98. В подписи к графикам обозначено, что это «концентрация H_2 , N_2 , Ar и CH_4 (об.%) в потоках пермеата и ретентата в случае продувки ячейки смесью H_2/N_2 (He) в зависимости от величины питающего потока ($см^3/мин$) в процессе улавливания аммиака (стационарное состояние)», однако, две оси ординат имеют иные обозначения.
6. Из текста диссертации не следует, какие преимущества предоставляет конфигурация мембранно-абсорбционного модуля «волокно в волокне» по сравнению с плоскокамерным мембранно-абсорбционным модулем. Есть ли преимущество по производительности процесса?
7. Какие требования предъявляются к полволоконной ультрафильтрационной мембране в полволоконном мембранно-абсорбционном модуле? Возможно, было бы

целесообразно исследовать полуволоконные мембраны с различным внутренним диаметром для установления оптимальной толщины абсорбционного слоя.

Высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный и уточняющий характер, не затрагивают принципиальных положений диссертационной работы и не снижают общей положительной оценки выполненного исследования. Следует подчеркнуть, что диссертационная работа Крючкова С.С. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научно-техническая задача, имеющая значение для развития мембранной технологии и гибридных процессов газоразделения. Представленный материал свидетельствует о том, что автор владеет современными экспериментальными методами и корректно интерпретирует полученные результаты с позиций физико-химических закономерностей массопереноса.

Полученные в диссертации результаты обладают научной новизной и практической значимостью, а разработанное аппаратное решение (половолоконный модуль типа «волокно в волокне») подтверждено патентом Российской Федерации, что дополнительно характеризует работу как ориентированную на практическую реализацию. Представленные экспериментальные данные, включая демонстрацию снижения концентрации аммиака в рецикле с 4,5 до 1,5 об.% и получение пермеата с содержанием до 97,5 об.% NH_3 , являются существенными и подтверждают эффективность предложенного подхода.

Диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 2.6.15 Мембраны и мембранная технология (п. 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофльтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей, в том числе в мембранных контакторах и мембранном катализе; п. 4. Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование; п. 5. Мембранные процессы очистки, извлечения (кондиционирования) жидких и газообразных энергоносителей из смесей их содержащих природного, биогенного и техногенного происхождения. Комбинированные и гибридные процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: абсорбцией, адсорбцией, ректификацией, дистилляцией). Также работа 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 г. № 103ОД, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15 Мембраны и мембранная технология.

Плиско Татьяна Викторовна,
доктор химических наук, профессор
заведующая лабораторией
мембранных процессов
Государственного научного учреждения
«Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Контактная информация:

Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»; 220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул.
Сурганова, 13.

Тел./факс.: +375173782055; Моб. тел.: +375333025744

E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com, plisko@ifoch.bas-net.by

Подпись Плиско Т.В.
удостоверяю



Зам. директора по научной и
инновационной работе
Государственного научного
учреждения
«Институт физико-
органической химии
Национальной академии
наук Беларуси»
Т.Н. Невар

01.04.2026