



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Гильмутдинов И.М.



_____ апреля 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») на диссертационную работу Крючкова Сергея Сергеевича «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

Актуальность исследования

Интенсификация стадий разделения и очистки технологических газовых потоков без существенного роста энергозатрат является одной из центральных задач современной химической технологии. В полной мере это относится и к синтезу аммиака по процессу Габера–Боша, где присутствие остаточного аммиака в циркуляционном газе снижает эффективность замкнутого контура и ограничивает возможности повышения общей производительности агрегата. Традиционное выделение аммиака низкотемпературной конденсацией не обеспечивает полного удаления NH_3 из рецикла без увеличения холодильной нагрузки. В этой связи поиск дополнительных, менее энергоемких способов углубления очистки рециркуляционного газа представляет несомненный научный и практический интерес.

Диссертационная работа Крючкова С.С. посвящена разработке мембранно-абсорбционного газоразделения применительно к задаче выделения аммиака из рециркуляционного газа процесса Габера–Боша. Предложенный подход является совмещенным процессом абсорбции и мембранного транспорта растворенного компонента, что позволяет увеличить количество поглощаемого аммиака из газовой смеси, и потому является перспективным направлением развития промышленных процессов газоразделения. Актуальность работы определяется не только выбором объекта исследования, но и постановкой задачи в целом: автор стремится не просто показать возможность извлечения

аммиака в лабораторных условиях, а выявить физико-химические закономерности, позволяющие обоснованно выбирать мембрану, абсорбент, геометрию жидкой фазы и конструкцию аппарата для реализации процесса.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация Крючкова С.С. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 125 наименований и приложения. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 17 таблиц.

Во введении представлена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения об апробации работы и публикациях. Автором корректно показано место мембранно-абсорбционного газоразделения среди других методов выделения аммиака из газовых смесей и обоснована необходимость исследования системы $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ применительно к рецикловому контуру синтеза аммиака.

В первой главе выполнен обзор литературных данных, посвященных физико-химическим основам разделения газов, методам выделения аммиака и особенностям его транспорта в мембранных системах. Рассмотрены конденсационные, адсорбционные, абсорбционные и мембранные подходы, а также гибридные процессы газоразделения. Существенным достоинством обзора является то, что автор уделяет внимание не только традиционным схемам выделения NH_3 , но и ограничениям одноступенчатых мембранных процессов, явлениям пластификации и деградации мембранных материалов под действием аммиака. Это создает необходимую теоретическую основу для последующих экспериментальных разделов.

Во второй главе подробно изложены материалы, методы и подходы, использованные в работе. Описаны конструкции плоскокамерного радиального модуля и половолоконной мембранно-абсорбционной ячейки, приведены методики приготовления модельных газовых смесей и абсорбентов, а также методы определения газотранспортных характеристик мембран и анализа состава потоков. Экспериментальная часть поставлена грамотно, описание методик достаточно подробно, что позволяет судить о воспроизводимости результатов.

Наиболее существенные научные результаты представлены в **третьей главе**, посвященной экспериментальной оценке эффективности плоскокамерного мембранно-абсорбционного модуля. В данной главе автор последовательно показывает, что эффективность гибридного процесса определяется не одним параметром, а совокупностью факторов: свойствами мембраны, природой абсорбента и толщиной жидкого слоя. Важным

результатом является вывод о том, что мембранный материал должен оцениваться не только по максимальной проницаемости по аммиаку, но и по сочетанию проницаемости с технологичностью. В работе показано, что полисульфоновая мембрана характеризуется проницаемостью по NH_3 на уровне 1691 GPU и по совокупности параметров является наиболее рациональным вариантом для дальнейшей аппаратурной реализации.

Отдельного внимания заслуживают результаты, связанные с выбором абсорбента. Автор исследует не только водные растворы ПЭГ-400 и ионные жидкости, но и глубокие эвтектические растворители на основе тиоционата аммония. В диссертации убедительно показано, что системы $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{Urea}$ и $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$ представляют наибольший интерес не просто как более эффективные среды для поглощения аммиака, а как рабочие жидкости с различным поведением в процессе: одна из них обеспечивает более стабильное протекание разделения, другая – более высокий уровень концентрирования аммиака. Такой подход показывает, что автор оценивает абсорбенты не формально, а через призму технологического компромисса между эффективностью и устойчивостью режима.

Принципиально важным результатом третьей главы является установление зависимости фактора разделения от толщины жидкого слоя. В работе показано, что толщина слоя абсорбента не является второстепенной конструктивной характеристикой, а выступает как самостоятельный параметр управления процессом. Для системы ПЭГ-400/Лестосил автором определена оптимальная толщина слоя, равная 6 мм. Данный результат представляет не только практический, но и методический интерес, поскольку позволяет перейти от эмпирического подбора условий к целенаправленному проектированию мембранно-абсорбционного аппарата.

В четвертой главе описана разработка и создание половолоконного модуля мембранно-абсорбционного газоразделения. Автор рассматривает несколько вариантов конструктивной реализации и показывает ограничения более простых конфигураций. На этом фоне обоснован переход к схеме «волокно в волокне», которая обеспечивает контролируемое формирование жидкого слоя, компактность и более высокую воспроизводимость характеристик. Положительно следует оценить то, что аппаратурное решение в диссертации не вводится как формально удачная конструкция, а вытекает из анализа выявленных в предыдущих разделах закономерностей и ограничений. Такой путь разработки повышает доверие к результатам и свидетельствует о хорошем инженерном уровне работы.

Пятая глава посвящена оценке эффективности созданного половолоконного модуля. Именно в этой части диссертации показано, что установленные ранее физико-химические

закономерности действительно могут быть реализованы в аппаратурной форме. Испытания проведены на модельной пятикомпонентной смеси, имитирующей состав рециркуляционного газа процесса Габера–Боша. Автором показано, что предложенная конфигурация модуля позволяет получить высокую концентрацию аммиака в пермеате и обеспечить существенное снижение его содержания в очищаемом потоке. Вместе с тем значимость главы определяется не только приведенными концентрационными показателями. Существенно, что автор сравнивает два режима продувки полости низкого давления – гелием и смесью H_2/N_2 – и показывает, что использование азотоводородной смеси является более технологически оправданным вариантом. Таким образом, диссертация ориентирована не на демонстрацию лучшего результата в искусственно упрощенных условиях, а на приближение режима работы к потенциально промышленной реализации.

Не менее важны данные по кинетике выхода на стационарный режим. Автор впервые приводит для полволоконной конфигурации характеристики переходного процесса и показывает, что время достижения стационарного состояния находится в диапазоне от 4 до 5,25 ч в зависимости от расхода питающего потока. Для инженерной интерпретации мембранно-абсорбционного процесса это обстоятельство имеет большое значение, поскольку позволяет рассматривать разработанный модуль не только как объект статического разделения, но и как систему, режимные свойства которой могут быть предметом последующей оптимизации и управления.

В заключении сформулированы основные результаты работы. Выводы носят логичный и завершенный характер, соответствуют поставленным задачам и подтверждаются приведенным экспериментальным материалом.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в представленных данных газотранспортных характеристик полимерных мембран, и влияния на фактор разделения жидкой фазы абсорбента. Особый интерес представляют данные по вязкости сорбентов, насыщенных аммиаком, исследования свойств системы мембрана-абсорбент, а также измерение проницаемости мембран для пятикомпонентной модельной газовой смеси.

Практическая значимость

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что в ней предложен и экспериментально обоснован подход к построению мембранно-абсорбционного узла для выделения аммиака из рециркуляционного газа. Существенным является не только создание лабораторного образца полволоконного модуля, но и формирование критериев

выбора мембраны, рабочей жидкости, толщины слоя абсорбента и режима продувки. Тем самым работа вносит вклад не только в развитие конкретного аппарата, но и в методологию проектирования мембранно-абсорбционных процессов для сложных технологических смесей.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается корректным применением современных экспериментальных методик, воспроизводимостью измерений и согласованностью выводов с физико-химической природой исследуемых процессов. В диссертации использованы метод Дайнеса–Баррера для определения проницаемости мембран, газохроматографический анализ состава потоков, а также сопоставление результатов, полученных в различных конфигурациях аппарата и при различных режимах продувки. Выводы, сформулированные автором, логично следуют из представленных экспериментальных данных.

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также получен патент Российской Федерации на изобретение. Основные результаты диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. В тексте диссертации присутствуют неточности и ошибочные интерпретации, например:

- *«Коэффициенты массопереноса зависят от площади контакта, режима течения и...»*

Коэффициенты массопереноса от площади контакта не зависят по их определению!

- *« более толстый слой жидкости ... увеличивает путь диффузии молекул газа от поверхности к мембране, что способствует увеличению времени контакта фаз и более полному поглощению целевого компонента...»*. Время контакта (время пребывания) определяется только объемом, в котором движется газовая фаза и ее объемным расходом. Поэтому увеличение слоя жидкости приведет к уменьшению пространства для газа и как следствие увеличения его скорости и сокращению времени пребывания (контакта).

- *«...устанавливается равновесное остаточное содержание NH₃ в газовой фазе после конденсации, что требует либо интенсификации конденсационного отделения ...»*

Интенсификацией на равновесие повлиять нельзя.

- «Второй класс – интегрированные аппараты, в которых два механизма реализуются в одном устройстве». Не механизма, а процесса. Два процесса протекающие в одном аппарате называются совмещенными.

2. Уравнение 2.2 для сопротивления в жидкой фазе записано не корректно по следующим причинам:

- не совпадёт размерность с сопротивлением мембраны 2.3;
- не учитываются другие механизмы переноса массы в пленке абсорбента кроме диффузионного. Так как по конструкции ячейки в слое жидкости происходит барботаж, нужно учитывать конвективный и турбулентные механизмы и описывать массоперенос в жидкой фазе коэффициентом массоотдачи а не диффузии;
- качественно неверное поведение - большой коэффициент Генри меньшая растворимость, а значит большее сопротивление стадии абсорбции. В уравнении 2.2 зависимость от коэффициента Генри обратная.

3. Как регулировалась доля отбора? Что означает доля отбора 1? Если это значит, что ретанга не было, о какой селективности тогда может идти речь?

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. В целом работа Крючкова С.С. является завершённым научно-квалификационным исследованием, в котором решена актуальная задача в области мембранной технологии и совмещенных процессов газоразделения. Представленные результаты обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью, а выводы являются обоснованными и достоверными.

Заключение

По тематике, постановке задачи, используемым методам исследования и полученным результатам диссертационная работа Крючкова Сергея Сергеевича соответствует паспорту специальности 2.6.15. «Мембраны и мембранная технология», в частности п. 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофльтрационных, перапорационных, 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).

Диссертация Крючкова Сергея Сергеевича на тему «Физико-химические основы мембранно-абсорбционного газоразделения техногенных газов» удовлетворяет требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, 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, Крючков Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.15. Мембраны и мембранная технология.

Диссертация, автореферат и отзыв были рассмотрены и одобрены на заседании кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» (протокол № 7 от «02» апреля 2026 г.)

Доцент кафедры «Процессы и аппараты химической технологии»
к.т.н.

Handwritten signature and initials

Фазлыев Азат Равилевич
т: +7(843)231-40-46
FazlyevAR@corp.knrtu.ru

Partial circular stamp

«02» *апреля* 2026 г.

Подпись Фазлыева А.Р. удостоверяю
Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Сведения о ведущей организации:

Handwritten mark



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Почтовый адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: www.kstu.ru; office@kstu.ru
т.: +7 (843) 231-42-16