

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук д.х.н., член-корреспондент РАН

Иванов В.К.

05.08.2024

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу Пояркова Андрея Александровича **«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).

Актуальность диссертационной работы А.А. Пояркова определяется необходимостью разработки новых нанопористых мембранных материалов и процессов выделения компонентов из газовых смесей на их основе для очистки и осушения природных и технологических газов. В настоящее время задачи очистки и осушения газа решаются традиционными рефрижераторными, адсорбционными или абсорбционными методами, обладающими крайне высокой энергоёмкостью и требующими сооружения капитальных объектов газоподготовки. Это существенно ограничивает применимость технологий, особенно на малых месторождениях. Развивающейся в настоящее время альтернативой являются мембранные технологии, в том числе технологии создания мембранных контакторных устройств. Мембранные технологии позволяют существенно уменьшить массогабаритные характеристики установок подготовки газа и снизить капитальные вложения для производства. В работе А.А. Пояркова рассматриваются два пути повышения эффективности мембранных технологий – разработка мембран, обладающих крайне высокой селективностью и проницаемостью по нежелательным компонентам (парам воды), и разработки процессов очистки газа от кислых компонентов с использованием контакторных устройств.

В ходе выполнения диссертационной работы Поярковым А.А. были получены высокопроизводительные мембраны на основе оксида графена и изучены взаимосвязи их структуры и транспортных характеристик в процессах осушения газов в зависимости от парциального давления паров воды. Установлены закономерности эффективности удаления компонентов газовых смесей на мембранных контакторах газ/жидкость в зависимости от технологических условий проведения процесса. Предложен способ мембранного абсорбционно-конденсационного осушения газов, основанный на удалении паров из газовой смеси за счет их транспорта через нанопористую мембрану и поглощения охлаждаемым абсорбентом. Построена математическая модель массопереноса в газожидкостном мембранном контакторе, учитывающая множество параметров процесса и позволяющая произвести расчет контактора под необходимые задачи.

Результаты исследований были успешно использованы для создания полуволоконных мембранных контакторов с плотностью упаковки до $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и производительностью $>10 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{м}^2$ для процессов удаления «кислых» газов (сероводород и углекислый газ) и паров воды с использованием в качестве абсорбентов растворов щелочи, моноэтаноламина и триэтиленгликоля, что позволило очистить попутный газ от «кислых» компонентов до концентрации менее 0.005% по H_2S и менее 0,01% по CO_2 при начальном содержании 2-10%, а также продемонстрировать возможность осушения газа до точки росы по воде ниже -30°C при степени извлечения паров воды более 90%, с энергоэффективностью превышающей на 10-30% традиционные способы осушения газовых смесей.

Структура диссертационной работы содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, моделирование процессов массопереноса, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы из 216 источников и списки иллюстративных материалов. Диссертационная работа изложена на 223 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 27 таблиц.

Во введении представлена актуальность темы диссертационной работы, приведена научная новизна, и практическая значимость работы. В обзоре литературы представлены основные развиваемые направления технологий мембранного газоразделения и определены актуальные и нерешенные задачи в исследуемой области, обоснованно сформулированы цель и задачи работы.

В экспериментальной части описаны методики и условия получения полуволоконных мембран на основе полипропилена, их поверхностная модификация, а также синтез мембран на основе оксида графена. Представлены технические схемы процессов и описаны эксперименты по осушению газов на мембранном контакторе газ-жидкость, удалению кислых газов CO_2 и H_2S растворами NaOH и МЭА. Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов исследования полученных мембранных материалов и мембран на их основе. Детально описаны методы анализа микроструктуры и функциональных свойств материалов, а также методики обработки экспериментальных результатов. Описана реализация исследования структуры мембран оксида графена в процессе осушения газа в режиме эксплуатации с использованием рассеяния рентгеновского излучения при скользящем падении на синхротронном источнике

Раздел «Моделирование» описывает построенную в рамках работы систему компьютерного моделирования процесса удаления кислых компонентов из газовых смесей с помощью комбинированной технологии, основанной на использовании межфазных мембранных контакторов для реализации процесса извлечения компонентов газа в жидкий абсорбент через микропористую мембрану. В информационной системе учтены аспекты массопереноса при протекании жидких и газовых сред в наноразмерных каналах в зависимости от скорости потока газа, скорости потока абсорбента, давления газа, разницы давлений газ-жидкость и других параметров. Реализованы широкие возможности параметризации процесса, а также визуализация концентрации кислых компонентов в очищаемом газе и абсорбенте.

В разделе «результаты и обсуждение» представлено детальное обсуждение результатов, полученных в процессе выполнения исследования. Представлены результаты формирования полуволоконных мембран и способы их поверхностной модификации. С использованием комплекса методов, включая растровую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, определены особенности микроструктуры полученных мембран.

Грамотное сочетание методов малоугловой дифракции рентгеновского излучения и измерения газопроницаемости мембран из оксида графена, позволило диссертанту количественно установить взаимосвязь между параметрами микроструктуры композиционных мембран на основе оксида графена и их

газотранспортными характеристиками. В рамках эксперимента в режиме *in operando* показано квантование межслоевого расстояния, полученное при увеличении количества поглощенной мембраной воды что соответствует послойному росту пленки воды между плоскостями оксида графена. Построены зависимости межслоевого расстояния от уровня влажности на основе экспериментальных данных при абсорбции и десорбции водяного пара. Анализ теоретических и экспериментальных результатов позволил выявить зависимость абсорбционной способности от влажности. Полученные данные хорошо согласуются с недавними публикациями, что еще раз подтверждает их достоверность. Данные результаты особенно важны при проектировании мембранных материалов на основе оксида графена в условиях эксплуатации при повышенном давлении сырьевого потока.

На основании результатов изучения эффективности межфазного переноса газов и паров через нанопористые мембраны в раствор жидкого абсорбента установлены основные закономерности процесса селективного удаления компонентов газовой смеси в мембранных контакторах в зависимости от их содержания в исходном газе и жидком абсорбенте, предельной емкости абсорбента, потоков жидкой и газовой сред, давления процесса и трансмембранного давления. На основании проведенных экспериментов установлено, что ключевыми параметрами, определяющими эффективность работы мембранных контакторов, являются перепад межфазного давления, определяющий режим диффузии удаляемого компонента через поры мембраны, а также скорость подачи жидкого абсорбента.

В заключении обоснованно сформулированы выводы по результатам, полученным в рамках выполнения диссертационной работы. Следует отметить, что результаты Пояркова А.А. являются новыми и представляют высокий научный интерес. Научная новизна результатов работы А.А. Пояркова не вызывает сомнений. В работе впервые достоверно показана эффективность процесса межфазного переноса газов и паров через нанопористые мембраны в раствор жидкого абсорбента и установлены основные закономерности процесса селективного удаления компонентов газовой смеси на мембранных контакторах.

Диссертационная работа Пояркова А.А. также характеризуется высокой **практической значимостью**. Предложенные в данной работе методики предоставляют эффективное решение задачи подготовки технологических и

природных газов, что позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты на установки очистки и осушения газа

Исследования в диссертационной работе проведены с использованием целого комплекса современных физико-химических методов анализа, а полученные экспериментальные данные соотнесены с литературными данными, что свидетельствует о **достоверности** и обоснованности результатов диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы **опубликованы** в пяти статьях в высоко цитируемых международных журналах, непосредственно по тематике исследования и трех публикациях в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Апробация результатов пройдена на международных и всероссийских конференциях. Текст автореферата полностью соответствует содержанию работы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.15 мембраны и мембранная технология в пункте: 1. Принципы создания материалов для мембран. Способы получения и свойства мембран из органических и неорганических материалов. Разработка методов синтеза мембран с заранее заданными свойствами; 2. Теория мембранных процессов, механизмы переноса компонентов через мембраны различной природы. Кинетика мембранного транспорта; 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофльтрационных, пермеационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе. 4. Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование. 5. Комбинированные процессы мембранной технологии (сочетание мембранных процессов с другими процессами химической технологии: адсорбцией, ректификацией и др.). 6. Применение мембранных процессов в промышленности, охране окружающей среды и медицине, в том числе решение проблем водного хозяйства, разделения жидких и газовых смесей, выделения ценных компонентов из сточных вод и газовых выбросов, использование процессов и устройств для поддержания жизнедеятельности человека. 7. Методы расчета и оптимизация режимов работы мембранных аппаратов и систем с целью улучшения конструкции аппаратов и повышения эффективности их работы. Изучение особенностей

мембранных систем, таких как концентрационная поляризация, и методов борьбы с этим явлением.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение в пунктах: 1. Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной). 4. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физикомеханическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой. 8. Разработка и компьютерная реализация математических моделей физикохимических, гидродинамических, тепловых, хемореологических, фазовых и деформационных превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных металлических, неметаллических и композиционных материалов. Создание цифровых двойников технологических процессов, а также разработка специализированного оборудования. 12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

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.4.12.в) 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.

Стоит отметить, что указанные проблемы в основном связаны с неточностью формулировок и никоим образом не меняют общего прекрасного мнения о содержании диссертации.

Заключение. Диссертационное исследование Пояркова Андрея Александровича является завершенной 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 г., 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 № 11/1 от 05 февраля 2024 года.

Заведующий лабораторией

ионики функциональных материалов,

академик

Ярославцев Андрей Борисович



Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Индекс, почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

e-mail: info@igic.ras.ru Телефон: + 7-495-9520787