

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Казанина Ивана Викторовича

“ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛЫХ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И СОРБЕНТА НА ИХ ОСНОВЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГЕЛИЮ”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

Оценка актуальности диссертационной работы

В настоящее время основным способом получения гелия является криогенная ректификация природного газа, которая экономически эффективна только при значительных объемах перерабатываемого сырья. Альтернативные некриогенные методы, основанные на мембранных и адсорбционных технологиях, с успехом используются для переработки газовых смесей (разделение воздуха, выделение H_2 , удаление CO_2), но практически не применяются для промышленного получения гелия. Разрабатываемые в настоящее время установки выделения гелия с использованием полых полимерных волокон импортного производства вряд ли могут составить существенную конкуренцию криогенной технологии. Вместе с тем, в целом ряде прикладных задач, в первую очередь связанных с переработкой малых и средних объемов газов, мембранные технологии, несомненно, предпочтительнее, в первую очередь за счет меньшей материалоемкости и энергоэффективности. Предложенная в ИТПМ СО РАН мембранно-сорбционная технология разделения с использованием полых микросферических стеклянных частиц является альтернативой классической конфигурации мембранного аппарата и имеет перед ней преимущества, связанные с высокой селективностью по отношению к гелию, высокой механической прочностью микросфер, их термической стойкостью, а также большей эксплуатационной устойчивостью, поскольку разрушение части микросфер не приводит к фатальному снижению эффективности разделения.

Для развития мембранно-сорбционной технологии газоразделения, в том числе для выделения гелия из природного газа, требуется решение ряда фундаментальных и прикладных задач: создание микросферических частиц с высокой проницаемостью и селективностью по отношению к разделяемым газам; создание методов надежного определения величин проницаемости по различным газам; создание эффективных сорбентов на их основе; разработка аппаратной реализации процесса.

Поэтому несомненно, что представленная диссертационная работа Казанина И.В., в которой решаются задачи, связанные с развитием нового энергоэффективного

направления мембранных технологий - разделения газовых смесей с использованием селективно проницаемых микросфер, является актуальной.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН, изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 63 иллюстрации, 13 таблиц. Состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 79 наименований и Приложения.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) приведены основные технологические схемы криогенного выделения гелия из природного газа (ПГ) и сопоставлены криогенный и некриогенные методы разделения. Приведена краткая характеристика мембранных способов разделения газовых смесей, проанализированы области применения и мировой опыт промышленной эксплуатации мембранных технологий, включая разрабатываемые укрупненные установки по выделению гелия из природного газа. Отдельный раздел посвящен использованию адсорбционных технологий получения гелия из ПГ, а также разделению ПГ с использованием гидратообразования. Заканчивается раздел выводами, в которых на основании критически рассмотренных литературных данных сделано аргументированное заключение об оригинальности предлагаемой мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из ПГ и перспективности использования в процессе мембранных элементов на основе полых микросферических частиц.

Во второй главе диссертации приведено описание экспериментальных установок для определения проницаемости микросфер, методики проведения экспериментов и обработки экспериментальных результатов. Методики расчетов погрешностей измерений помещены в Приложение. Материалы, касающиеся характеристик используемых микросфер и методики приготовления композитного сорбента, также в данной части не представлены, а вынесены в главы III и IV, хотя традиционно они помещаются в главу Экспериментальная часть. Особенностью экспериментальной реализации работы является значительная емкость сорбционных аппаратов (до 45 литров), что позволяет не только определять количественные параметры процесса диффузии, но и в определенной степени прогнозировать поведение слоя микросфер при масштабном переходе (укрупнении установок).

Третья глава посвящена экспериментальному определению проницаемости стенок микросфер различного типа в отношении гелия, метана и воздуха, выявление подобия сорбционных и десорбционных процессов, определение величин коэффициентов проницаемости и энергии активации процесса. Установлено, что в исследуемых условиях скорость диффузии компонентов воздуха и метана во внутреннюю полость микросфер находится ниже предела обнаружения. Для ряда микросфер определены удельные показатели проницаемости по гелию и установлено, что изменение экспериментальных значений проницаемостей в ряду микросфер различного состава (натрий боросиликатное

стекло – алюмосиликатные стекла – силикатное стекло) и соответствующих им энергий активации процессов соответствуют литературным данным, определенным для плоских мембран. Проведено моделирование процесса диффузии гелия во внутреннюю полость частиц и показано, что кинетика адсорбционно-десорбционных процессов полностью описывается с использованием базового уравнения диффузии в предположении идеальных газов. Последний результат представляется особенно важным, поскольку подтверждает возможность простого моделирования процесса для осуществления масштабного перехода.

В четвертой главе описывается процедура синтеза композитного сорбента на основе проникаемых для гелия частиц и псевдобемита в качестве связующего компонента. В главе приведены результаты изучения его физико-химических свойств: проницаемости в отношении гелия, воздуха, метана; сорбционной емкости по He; влиянию температуры на процессы сорбции и десорбции. Дополнительно, изучено влияние сопутствующих газов в гелийсодержащей смеси на сорбцию и десорбцию гелия. Установлено, что общая емкость всех сорбентов была ожидаемо ниже емкости индивидуальных микросфер, использованных в процессе приготовления, а скорость поглощения He не коррелировала с проницаемостью исходных микросферических частиц, используемых для приготовления сорбента. Для боросиликатных микросфер величина гелиевой проницаемости увеличилась на два порядка по сравнению с исходными частицами, тогда как для сорбента на основе модифицированных HF ценосфер наблюдалось снижение проницаемости в 250 раз. Факт изменения проницаемости индивидуальных частиц в составе композитного сорбента автор связывает модификацией материала стенки микрочастиц в процессе изготовления композитного сорбента. Хотя в задачу исследования не входило определение причин, приводящих к формированию, по существу, мембранной поверхности с новыми свойствами, обнаруженный эффект является интересным и важным, поскольку открывает возможность для тонкого целенаправленного регулирования проницаемости стенки частиц одновременно с получением композитного материала, что, в дальнейшем, может упростить технологию производства сорбента.

Научная новизна

Впервые синтезирован композитный сорбент на основе селективно проникаемых для гелия микросфер и псевдобемита в качестве связующего. Выполнены исследования проницаемости микросферических компонентов в составе сорбента в отношении различных газов, изучена динамика процессов сорбции и десорбции гелия композитными сорбентами. Установлена зависимость гелиевой проницаемости микросферических компонентов в составе сорбента от химической природы стеклофазы, составляющей основу стенки частиц и показана возможность изменения проницаемости материала стенки на стадии приготовления сорбента. Впервые продемонстрирована практическая возможность разделения смеси воздух-гелий с использованием микросферического материала на основе модифицированных ценосфер.

Практическая значимость

Отработанная в работе методика определения проницаемости полых микросферических частиц и композитного сорбента на базе этих частиц могут быть использованы для характеристики и выбора оптимального полого микросферического материала для его использования в мембранно-сорбционной технологии разделения газовых смесей. Выявленные в работе закономерности кинетики адсорбционно-десорбционных процессов и их описание с использованием базового уравнения диффузии в предположении идеальных газов могут быть применены для моделирования процесса в укрупненных аппаратах при масштабировании технологии. Обнаруженный эффект изменения проницаемости стенки микросфер в процессе приготовления сорбента может оказаться полезным для тонкого целенаправленного регулирования свойств микросферического наполнителя на стадии приготовления гранулированного материала.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием автоматизированных стендов и современного оборудования, характеристика используемых микросферических компонентов проведена с привлечением современных методов электронной микроскопии. Детальное описание использованного математического аппарата и формул расчета не оставляет сомнений в корректности полученных на основе экспериментальных данных расчетных величин, а исчерпывающее описание оценки погрешностей измерений убеждает в достоверности приведенных значений. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Приведенные в работе характеристики использованных материалов достаточны для целей исследования, а приборы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам.

Обоснованность выносимых на защиту положений и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное теоретическое и практическое значение при разработке новых композиционных сорбентов на основе микросферических материалов, способных к селективному поглощению гелия из газовых потоков. Предложенные математические и экспериментальные подходы по определению величин гелиевой проницаемости стенки полых микросферических частиц и сорбентов на их основе могут широко использоваться при создании аппаратов газоразделения выделения по уникальной мембранно-сорбционной технологии.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в организациях и учреждениях научно-исследовательского и проектно-технологического направления. Результаты исследования представляют несомненный

интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся разработками в области создания новых систем мембранного газоразделения и селективно проницаемых композиционных материалов, в том числе, для процессов выделения гелия.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 14 конференциях различного уровня и опубликованы в тезисах докладов и материалах конференций.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена.

По материалам диссертации следует сделать следующие замечания:

- 1 При сопоставлении свойств исходных микросфер и композитного сорбента, полученного на их основе, экспериментально показано, что гелиевая проницаемость последнего превосходит соответствующее значение для исходных боросиликатных микросфер практически на два порядка при сохранении селективности, и резко снижается для сорбента на основе ценосфер. Важность этого результата трудно переоценить, поскольку понимание механизмов изменения свойств сферических мембран открывает дорогу к синтезу сорбентов с контролируемой проницаемостью. Однако, этот интересный факт практически не обсуждается в работе. Хотя на с.109 указано, что "...существует несколько возможных объяснений причин изменения темпов процессов сорбции-десорбции для композитного сорбента...", по существу, объяснение сводится к "...возможному ... взаимодействию материала микрочастиц и связующего". В частности, не анализируется возможность выщелачивания компонентов натрийборосиликатного стекла на этапе пептизации микросфер концентрированной азотной кислотой, что, как известно, является стандартным способом получения пористых стекол.
- 2 Проведенные исследования показали, что экспериментальный удельный коэффициент проницаемости микросферических сорбентов изменяется в очень широких пределах. Представляется очевидным, что с практической точки зрения, низкие величины коэффициента неприемлемы из-за большого времени установления равновесия, а слишком большие неэффективны по причине выхода части гелия из внутренней полости микросфер на стадии сброса давления. Логично предположить, что может существовать оптимальное соотношение между характеристиками пористого слоя, текстурой гранул сорбента и коэффициентом проницаемости микросфер, при котором обеспечивается максимальная эффективность процесса (полнота извлечения, коэффициент обогащения и др.). Было бы уместно включить такие оценки в диссертацию.

- 3 В работе исследована практическая возможность использования микросферических сорбентов для селективного выделения гелия из смесей газов, и показано, что для ряда сорбентов за приемлемые времена достигается полное заполнение внутреннего объема частиц гелием с установлением равенства парциальных давлений He снаружи и внутри микросфер. Данный факт предоставляет возможность теоретической оценки максимальной степени разделения (обогащения) He-содержащих смесей за один цикл набора-сброса давления. Такая оценка (оформленная как отдельный раздел главы) могла бы быть логическим завершением диссертации, равно как и обсуждение возможных областей применения технологии разделения газовых смесей с использованием микросферических селективно-проницаемых сорбентов с учетом реального содержания гелия и объемов газовых потоков. К сожалению, этот анализ в диссертации отсутствует.
- 4 Используемые в работе реактора имеют различные геометрические размеры, в том числе и со значительной величиной отношения высоты слоя сорбента (L) к диаметру аппарата (D) (например, стенд №2, $L/D=110/2.5=44$, с.45). При заполнении таких аппаратов возможно возникновение “хроматографического эффекта”, т.е. неравномерного распределения концентраций газов по длине и формирование движущегося фронта сорбирующегося компонента (а именно, гелия). Возможность появления этих эффектов в работе не рассматривается, их влияние на вид кинетических кривых поглощения гелия и определенные экспериментально величины проницаемости не анализируются.
- 5 Несмотря на то, что диссертация и автореферат аккуратно оформлены, имеется ряд замечаний по представлению материала (на Рис 3.6 отсутствует маркировка осей в гистограммах распределения частиц по размерам; в подписи к Рис.2.8 отсутствует расшифровка обозначений 1-5, ошибка индексации ссылок [78,79]). Кроме того, имело смысл на отдельном листе привести список всех используемых сокращений и обозначений.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают положительной оценки диссертации. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Казанина И.В. «Экспериментальное исследование избирательной проницаемости полых микросферических частиц и сорбента на их основе по отношению к гелию» представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработки научной новизны и практической значимости, в которой на основании выполненных автором исследований решены задачи создания экспериментальной базы для исследования сорбционных характеристик полых микросферических частиц, исследования параметров гелиевой проницаемости полых микросферических частиц и

создания и применения композитного сорбента в мембранно-сорбционном процессе выделения гелия из гелийсодержащих смесей.

По объему, актуальности, уровню полученных результатов представленная диссертационная работа «Экспериментальное исследование избирательной проницаемости полых микросферических частиц и сорбента на их основе по отношению к гелию» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Казанин Иван Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы.

Ведущий научный сотрудник лаб. 2-2
Института химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
– обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН,

кандидат химических наук

ещагин Сергей Николаевич

24.01.2020 г.

Тел. +7 913 519 1402, E-mail: snv@icct.ru
660036, г.Красноярск, Академгородок 54/24
ИХХТ СО РАН

Подпись Верещагина С.Н. за

Врио ученого секретаря ИХХТ
к.х.н.

Ю.Н. Зайцева