

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
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.

Диссертационная работа Казанина Ивана Викторовича посвящена исследованию сорбционных характеристик полых микросферических мембран с необходимыми свойствами (высокая проницаемость, селективность, высокая механическая прочность, термическая стойкость) для их обоснованного применения в мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа в качестве наполнителя композитного сорбента.

Актуальность работы.

Известно, что криогенный метод извлечения гелия из природного газа характеризуется большими затратами на строительство заводов/установок (работа при криогенных условиях требует специальных материалов, сложных контрольно-измерительных приборов и т. д.) и значительными энергозатратами на охлаждение и сжижение компонентов природного газа. В связи с этим является перспективной замена криогенного способа получения гелиевого концентрата на некриогенные, поскольку последние были бы намного более экономичными как с точки зрения их сооружения, так и с точки зрения их эксплуатации и технического обслуживания (меньше потребление энергии, быстрота запуска установок, более простая диагностика и ремонт).

Одной из отличительных особенностей предлагаемого Институтом теоретической и прикладной механики СО РАН мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа является использование полых микросферических частиц из силикатных материалов в качестве мембранных элементов, стенка которых селективно проницаема для гелия и непроницаема для остальных компонентов природного газа. Развитие данного метода, объединяющего в себе мембранную технологию и короткоцикловую адсорбцию, требует создания эффективных сорбентов на основе мембранных элементов с высокой проницаемостью и селективностью по отношению к гелию, высокой механической прочностью, термической стойкостью и высокими эксплуатационными характеристиками.

Все это подчеркивает высокую научную и практическую актуальность темы диссертационной работы. Считаю, что диссертационная работа И.В. Казанина является важным шагом в решении данной задачи.

Перечень новых научных результатов, полученных автором, довольно широк. С точки зрения оппонента наиболее важными и принципиальными из них являются следующие:

1. На базе созданных в ИТПМ СО РАН экспериментальных стендов впервые исследованы параметры гелиевой проницаемости синтетических полых микросферических частиц. Предложен метод представления кинетических кривых сорбции/десорбции в нормированном виде, позволяющий проводить корректное сравнение данных по сорбции/десорбции из различных экспериментов.
2. На основе большого цикла экспериментальных исследований определены параметры удельной гелиевой проницаемости для различных типов полых микрочастиц, включая синтетические полые микрочастицы – микросферы и ценосферы – побочный продукт при сжигании угля на ТЭС. Показано, что более высокую гелиевую проницаемость продемонстрировали ценосферы, темпы процессов поглощения гелия для ценосфер НМ-R-5А-0.16 HF выше аналогичных для натрийборсиликатных микросфер примерно в 40 раз, а для термически модифицированных ценосфер НМ-R-5А-0,063+0,05 (1000 °С) – почти в 70 раз. Наибольшую гелиевую проницаемость продемонстрировали кремнеземные микросферы примерно в 2000 раз более высокую, чем для натрийборсиликатных микросфер.
3. Впервые показана возможность использования синтетических полых микросферических частиц для создания бифункционального композитного сорбента. На основе синтетических микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-R-5А-0,16 в качестве наполнителя и псевдобемита в качестве связующего материала созданы образцы композитных сорбентов для извлечения гелия из гелийсодержащих смесей (природного газа). Обнаружено, что для композитного сорбента на базе ценосфер НМ-R-5А-0,16 HF гелиевая проницаемость уменьшилась в 250 раз по сравнению с ценосферами НМ-R-5А-0,16 HF. Для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л темпы поглощения гелия, наоборот, увеличились практически на два порядка по сравнению с исходными микросферами, входящими в состав сорбента в качестве наполнителя. Установлено, что повышение температуры в интервале 20–170 °С приводит к росту гелиевой проницаемости композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л в 20 раз.

Все полученные в диссертационной работе результаты обладают безусловной новизной.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, приведенных в диссертации И.В. Казанина, обеспечивается использованием в работе традиционных и достоверных методов измерения давления, температуры, состава газовых смесей, использованием современного сканирующего (растрового) электронного микроскопа Zeiss EVO MA 15 для определения структуры и строения микросферических объектов. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается сравнением данных, полученных в результате многократных экспериментов, и тщательным анализом погрешностей определения коэффициента гелиевой проницаемости, энергии активации и других определяемых характеристик.

Все научные положения, выводы и рекомендации диссертационной работы основываются на проверенных и тщательно проанализированных результатах и являются обоснованными.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования сорбционных свойств полых микросферических частиц и композитного сорбента на их основе, безусловно, могут быть использованы при практической реализации мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа. Создание на основе предложенных рекомендаций эффективных сорбентов и их применение в данной технологии может позволить снизить энергетические и капитальные затраты при выделении гелия из природного газа. Применение исходных отечественных компонентов при производстве композитного сорбента делает независимой от внешнеэкономических факторов технологию извлечения гелия из природного газа.

Результаты диссертации можно рекомендовать для использования в профильных отраслевых НИИ (ООО «Газпром ВНИИГАЗ») и предприятиях химической, нефтегазовой промышленности (ОАО «Газпром», ООО «Газпром добыча Иркутск», ПАО «ВНИПИ газдобыча», АО «ЦКБН», ООО «Газпром переработка», ООО «Газпром проектирование», ОАО "Энергомаш", АО «Газовые системы», АО «Грасис» и т.д.), криогенной промышленности (ПАО «Криогенмаш» и др.), ФГБОУ ВО "Московский политехнический университет", ФГБОУ ВО «Институт нефти и газа им. Губкина», ФГБУН Институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Национальном исследовательском университете «Московский энергетический институт» (ФГБОУ ВО НИУ «МЭИ»), ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (ИТПМ СО РАН), ФГБУН Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИТФ

УрО РАН), Институте механики МГУ им М. В. Ломоносова, ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН).

Результаты проведенных исследований также целесообразно рекомендовать для студентов вузов и аспирантов в учебном процессе, специализирующихся в области химических технологий и энергетических процессов, в частности, связанных с различными методами разделения смесей, очистки газов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы из 79 наименований. Работа изложена на 141 страницах компьютерной верстки, содержит 63 рисунка, 13 таблиц и одно приложение.

Во введении диссертантом обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту, результаты, кратко описана структура диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор способов выделения гелия из природного газа. В обзоре подробно рассмотрены как современные, получившие широкое распространение методы, так и возможные перспективные способы выделения гелия из природного газа. На основании анализа литературных данных сделаны выводы и определены основные направления необходимых исследований.

Во второй главе приводится детальное описание экспериментального оборудования, стендов, созданных в соответствии с возникающими задачами исследований, методики проведения экспериментов. Предложен метод представления и нормировки экспериментальных данных, позволяющий проводить корректное сравнение данных из различных экспериментов, метод расчета параметров гелиевой проницаемости исследуемых сорбентов, коэффициентов гелиевой проницаемости материала стенок микрочастиц и энергии активации исследуемых процессов для гелия.

Третья глава посвящена подробному описанию различных типов полых микросферических частиц и экспериментальному исследованию их сорбционных характеристик. Представлены результаты экспериментов для различных начальных давлений рабочего газа в адсорбере с сорбентом, получены кинетические кривые сорбции/десорбции гелия. Проводится общее сравнение темпов процессов сорбции и десорбции для различных типов микросферических частиц. Проведены эксперименты по исследованию влияния температуры на гелиевую проницаемость исследуемых сорбентов. Рассчитаны значения энергии активации для процесса сорбции гелия. Выявлено, что синтетические натрийборсиликатные микросферы МС-В-1Л, МС-В-2Л, МС-ВП 5 гр., МС-ВП-А9 5 гр. показали самые низкие темпы исследуемых процессов

сорбции/десорбции гелия. Более высокую гелиевую проницаемость продемонстрировали ценосферы, темпы процессов поглощения гелия для ценосфер НМ-R-5A-0.16 HF выше аналогичных для натрийборсиликатных микросфер примерно в 40 раз, а для термически модифицированных ценосфер НМ-R-5A-0.063+0.05 – почти в 70 раз. Наибольший коэффициент гелиевой проницаемости продемонстрировали кремнеземные микросферы примерно в 2000 раз больший, чем для натрийборсиликатных микросфер.

Поставлены эксперименты по моделированию процесса обогащения гелийсодержащей смеси газов с помощью полых микросферических частиц. Сформулировано заключение о подобии процесса поглощения гелия при различных начальных давлениях и его независимости от наличия гелия внутри полых частиц. Анализ аналогичных экспериментальных данных, полученных для других типов сорбентов, позволил диссертанту обобщить сделанный вывод на все исследованные в работе образцы полых микрочастиц. Полученные данные изменения удельной гелиевой проницаемости в зависимости от температуры для узких фракций микросфер МС-В-1Л и МС-ВП-А9 5 гр. использовались для определения величины, характеризующей процесс сорбции гелия – энергии активации E_a . Значение энергии активации составило $E_a = 43,9$ кДж/моль для микросфер МС-В-1Л и $E_a = 39,6$ кДж/моль для микросфер МС-ВП-А9 5 гр. в температурном интервале от 20 до 110 °С, что удовлетворительно согласуется с указанными в литературе данными для диффузии гелия через стеклофазу.

В четвертой главе представлены наиболее важные с практической точки зрения результаты исследования сорбционных характеристик композитного сорбента на базе микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-R-5A-0,16 HF. Проведены эксперименты по исследованию гелиевой проницаемости, получены кинетические кривые сорбции/десорбции при различных давлениях рабочего газа в адсорбере и температурах сорбента. Представлены довольно неожиданные результаты, в тоже время убедительно показывающие, что для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л темпы поглощения гелия увеличились практически на два порядка по сравнению с исходными микросферами, а для композитного сорбента на базе ценосфер НМ-R-5A-0,16 HF гелиевая проницаемость уменьшилась в 250 раз по сравнению с ценосферами. На основании обработки опытных данных в диссертации получена зависимость изменения характерного времени процесса сорбции от температуры, которая удобна с практической точки зрения, так как позволяет непосредственно получить требуемые темпы процесса сорбции гелия посредством задания соответствующей температуры сорбента.

Необходимо отметить, что в конце каждой главы представлены выводы, наглядно отражающие основное содержание полученных результатов.

В конце работы в Заключение (Выводах) приводятся четко сформулированные общие выводы, убедительно обоснованные в диссертационной работе.

По содержанию работы имеется несколько замечаний, которые возникли у оппонента в силу некоторых недостатков работы:

1. В диссертационной работе экспериментально показано, что для композитного сорбента на базе ценосфер НМ-R-5А-0,16 HF гелиевая проницаемость уменьшилась в 250 раз по сравнению с ценосферами НМ-R-5А-0,16 HF, а для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л темпы поглощения гелия, наоборот, увеличились практически на два порядка по сравнению с исходными микросферами, входящими в состав сорбента в качестве наполнителя. Одним из возможных вариантов объяснений причин изменения темпов процессов сорбции/десорбции для композитного сорбента, по мнению диссертанта, является физико-химическое взаимодействие связующего материала и материала стенок микрочастиц в процессе его изготовления. Наиболее значимым различием в химическом составе данных типов микрочастиц, как отмечено диссертантом, помимо незначительных примесей, является наличие оксида алюминия (Al_2O_3) в составе ценосфер (примерно треть по массе для исследуемых ценосфер). В процессе изготовления композитного сорбента, связующий материал – гидроксид алюминия может активно взаимодействовать с оксидом алюминия в ценосферах, что приводит к адгезии этих материалов и увеличению эффективной толщины стенки микрочастиц, тем самым снижая гелиевую проницаемость ценосфер в композитном сорбенте. В тоже время, целесообразно пояснить, если это возможно, какие именно возможные физические механизмы/факторы в процессе физико-химического взаимодействия связующего материала и материала стенок микрочастиц в процессе его изготовления могут приводить к столь значительному увеличению темпов поглощения гелия для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л для гелия.

2. Наличие в сорбционных и десорбционных кривых двух участков с существенно различающимися темпами поглощения/выделения гелия в виде “быстрой” и “медленной” части для композитного сорбента на базе микросфер МС-В-1Л объясняется диссертантом на стр. 109 тем, что в процессе его изготовления модификации подвергается большая часть частиц ~ 80 %, их проницаемость увеличивается более чем на порядок, в то время как оставшаяся часть остается без заметных изменений. В свете экспериментального факта наличия в сорбционных и десорбционных кривых указанных двух участков было бы полезным иметь мнение диссертанта о том, насколько значителен может быть вклад гамма оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$ - активного оксида алюминия), связывающего материала с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, либо, частично псевдобемита (при его неполной трансформации в $\gamma-Al_2O_3$ в процессе термообработки), в качестве гелиепроницаемого (селективно по отношению только к гелию) материала в экспериментально определяемую характеристику сорбции/десорбции гелия. Иными словами, не может ли в данном композитном сорбенте указанные связывающие материалы (гамма оксид алюминия и псевдобемит) выполнять также роль гелиевого сорбента, но с другими временными характеристиками поглощающей по отношению к гелию способности.

3. Диссертантом на основе обработки и анализа опытных данных, полученных при проведении экспериментов с использованием воздушно-гелиевой и метано-гелиевой смесей в качестве рабочего газа с содержанием гелия в этих смесях 25% об., убедительно показано, что наличие сопутствующего газа (метана или воздуха) практически не оказывает влияния на процессы поглощения и, следовательно, темпы этих процессов

определяются только перепадом парциального давления гелия вне и внутри полых частиц. Насколько уверенно можно расширить этот весьма важный вывод на экспериментальные условия при проведении опытов, когда содержание гелия в воздушно-гелиевой и метано-гелиевой смесях не превышает (0.1-0.6) % об.

4. Желательно прокомментировать сложившееся на данный момент мнение диссертанта о физических механизмах влияния температуры на процессы сорбции гелия композитным сорбентом, на величину удельной гелиевой проницаемости композитного сорбента.

5. В 4-ой главе диссертантом представлены важные с практической точки зрения результаты влияния температуры на процессы сорбции/десорбции гелия, на характерное время процесса сорбции композитным сорбентом на основе микросферических частиц МС-В-1Л. Показано, что повышение температуры в интервале 20 – 170 °С приводит к росту гелиевой проницаемости в 20 раз. Целесообразно прокомментировать, насколько может быть чувствительна представленная зависимость величины измеренной в опытах с чистым гелием удельной гелиевой проницаемости от температуры при наличии в используемом газе высокого содержания воздуха или метана.

6. В целом диссертационная работа и автореферат, как указано ниже, хорошо оформлены. Следует отметить ясное и четкое изложение материала. Однако имеется ряд опечаток (стр. 109, 137), грамматических ошибок (стр. 82, 86, 105, 106, 138, 139: отсутствие запятых и т. д.).

Однако число и содержание данных замечаний не критичны для восприятия и анализа работы, для высокой оценки научной и практической значимости полученных диссертантом результатов. Материал диссертации изложен последовательно и развернуто доступным и ясным для понимания языком без существенных замечаний по стилю и форме изложения, хорошо иллюстрирован качественно оформленными рисунками, фотографиями, приложенными таблицами.

В целом, несмотря на имеющиеся погрешности, работа представляет серьезное и обширное научное исследование, выполненное на высоком уровне. Практически все полученные результаты являются новыми. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в ведущих научных журналах и изданиях (всего 44 печатных научных работ), в том числе, в изданиях, рекомендованных ВАК (всего 5 статей), многократно апробированы на профильных международных и отечественных конференциях (всего 14 докладов на конференциях различного уровня). Содержание автореферата и сформулированные в нем выводы полностью соответствуют представленным в диссертации результатам исследований. Публикации также отражают основные положения диссертации. У оппонента нет сомнения в соответствии представленной диссертации требованиям ВАК к кандидатским диссертациям. Основные результаты, составляющие содержание диссертации, оппоненту довольно хорошо известны по

публикациям и докладам, регулярно представляемым диссертантом на российских и международных конференциях и семинарах.

Общее заключение.

Тема диссертации соответствует указанной научной специальности 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы. Выявленные диссертантом новые закономерности поведения сорбционных характеристик, селективной проницаемости полых микросферических мембран различных типов и сорбентов на их основе по отношению к различным газам в широком диапазоне давлений и температур представляют собой в совокупности важное научное достижение в области развития научных основ для разработки новых высокоэффективных методов разделения и очистки смесей газов, создания перспективных мембранно-сорбционных технологий выделения гелия из природного газа. Считаю, что данная диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая отвечает всем требованиям Положения «О порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Её автор Казанин Иван Викторович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы.

Официальный оппонент:

Зав. лабораторией низкотемпературной теплофизики
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт теплофизик
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отдела
Российской академии наук (ИТ СО РАН),
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук

сандр Николаевич.

Телефон: 8-913-920-1248.
Электронная почта: pavl@itp.nsc.ru
Адрес: 630090, Россия,
г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 1.
ИТ СО РАН.

“20” января 2020 г.

