

ОТЗЫВ

официального оппонента к.т.н. Тарасовского Вадима Павловича на диссертационную работу Пяткова Евгения Сергеевича «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводородов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

На отзыв представлена диссертационная работа объемом 111 страниц машинописного текста, включая 39 рисунков и 17 таблиц. Работа состоит из четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, в т.ч. технико-экономическая оценка полученных результатов) выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 104 ссылки.

1. Актуальность темы диссертационной работы

Одним из ресурсов позволяющим повысить экономическую эффективность нефтедобычи является попутный нефтяной газ (ПНГ), выделяющийся при добыче нефти, и представляющий собой смесь низкомолекулярных углеводородов. По геологическим характеристикам различают ПНГ газовых шапок, преимущественно содержащий лёгкие углеводороды – такие как метан и этан, а также аэрозоль более тяжёлых фракций, и растворённый попутный нефтяной газ, содержащий большое количество тяжёлых углеводородов. Кроме того, ПНГ может быть классифицирован по содержанию углеводородов C₃+, сернистых соединений, а также негорючих компонентов.

В процессе добычи и сепарации одной тонны нефти может быть получено от 25 до 1000 н.м³ ПНГ, который можно успешно использовать в качестве топлива, либо как сырьё для химической промышленности. Несмотря на указанные перспективы, на сегодняшний день ПНГ практически не используется: как правило, его сжигают на факелах ввиду малой экономической эффективности его подготовки перед применением. При этом факельное сжигание ПНГ является одним из главных источников загрязнения окружающей среды в районах нефтедобычи: на одну тонну сжигаемого ПНГ приходится примерно 8 кг загрязняющих соединений.

Применение ПНГ невозможно без его предварительной подготовки. Подготовка ПНГ включает в себя процесс удаления механических примесей, осушку от паров воды и очистку от тяжёлых углеводородов до необходимого уровня точки росы, удаление «кислых» компонентов, охлаждение и копримирование. При этом осушка и фракционирование ПНГ представляет отдельную актуальную задачу. В настоящее время для подготовки природного

и ПНГ используются следующие методы: абсорбция гликолями, адсорбция на цеолитах, низкотемпературная сепарация и конденсация, сверхзвуковая газодинамическая сепарация, а также мембранные технологии.

Мембранные технологии, являются эффективным решением для подготовки ПНГ на малых и (или) удалённых месторождениях в случае небольших объёмов добычи. Современные мембранные технологии позволяют достичь высоких показателей селективности при достаточной проницаемости (производительности), что делает их привлекательными с точки зрения экономической эффективности. В то же время на текущий момент в промышленности используются мембранные материалы на основе полидиметилсилоксана, не обладающие достаточной селективностью, что существенно ухудшает экономическую эффективность проектов. В связи с этим поиск новых мембранных материалов для высокоэффективного и высокопроизводительного разделения углеводородов, а также разработка мембранных технологий для их промышленного применения являются актуальной задачей.

2. Основные результаты, полученные соискателем.

Диссертационная работа изложена на 111 страницах машинописного текста, и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы, список литературы из 104 наименования российских и зарубежных авторов. В работе содержится 17 таблиц и 39 рисунков.

В первой главе (во введении) автор диссертационной работы отмечает, что развитие новых технологий всегда, как правило, связано с созданием новых материалов. Доля рынка мембран из неорганических материалов за последние десять лет увеличилась с 8 до 15 %, что связано с их более высокой химической и термической стабильностью. Неорганические мембраны, полученные традиционными методами, такими как спекание порошков, золь-гель технология, химическое осаждение из газовой фазы имеют ряд недостатков: высокую стоимость, трудность управления параметрами микроструктуры, которые влияют на проницаемость (производительность) мембран и их селективность. В связи с этим в настоящее время активно развивается направление мембранного материаловедения, связанное с получением мембранных плёнок, методом анодного окисления металла. Использование этого метода позволяет регулировать структуру порового пространства мембраны – диаметр пор, пористость и толщину мембраны. Во введении сформулирована цель диссертационной работы – разработка мезопористых керамических мембран для фракционирования низкомолекулярных углеводородов ПНГ с использованием механизма капиллярной конденсации.

Во второй главе (обзор литературы) автором рассмотрены структура и методы синтеза основных неорганических силикатных и керамических мембран (стекло «Викор», цеолиты, керамические мембраны, углеродные мембраны и анодный оксид алюминия) и механизмы массопереноса через мембранные материалы: массоперенос в непористых мембранных материалах; массоперенос в пористых мембранных материалах (вязкостный поток; кнудсеновская диффузия; конфигурационная диффузия, поверхностная диффузия и капиллярная конденсация). В этой главе достаточно подробно рассмотрена проблема подготовки ПНГ к использованию в промышленности. Для решения задачи разделения углеводородных компонентов ПНГ автором предложено создать мембранные материалы и схемы разделения низших углеводородов, основанные на селективной капиллярной конденсации газов в порах керамических мембран.

Обзор литературы показывает, что автор диссертационной работы в достаточной мере владеет анализом научно-технической литературы по теме исследования и способен выбрать обоснованные методы решения поставленных задач.

В третьей главе (экспериментальная часть) автор описывает методику получения мембран из анодного оксида алюминия и методику их химической модификации. При проведении исследований автором диссертационной работы использован целый спектр современных приборов и методов анализа – просвечивающую электронную микроскопию, РЭМ, прибор Quantachrome Nova 200e (определение удельной поверхности, размера пор и распределения их по размерам), прибор для определения газопроницаемости мембран (конструкция ФНМ МГУ), хроматограф Perkin Elmer Clarus 600, разрывная машина Instron.

В четвёртой главе (результаты и обсуждение) приводятся результаты работы по изучению микроструктуры мембран из анодного алюминия сформированных при различных технологических режимах. Исследование микроструктуры асимметричных мембран, полученных при потенциостатическом режиме, позволило сделать вывод о том, что лимитирующей стадией получения таких мембран является окисление при низком напряжении, при котором формируется микропористый слой. Для определения равновесной скорости снижения напряжения анодирования, при которой, с одной стороны, не происходит остановки роста оксидной плёнки, и, с другой стороны, толщина переходного слоя, в котором происходит ветвление пор, минимальна, проводилось исследование зависимости скорости уменьшения напряжения в гальваностатическом режиме. При оптимизации процесса удаления барьерного слоя было установлено, что формирование высокопроницаемых механически стабильных мембран из анодного оксида

алюминия возможно при полном удалении барьерного слоя и минимальном химическом травлении пористой структуры мембраны. По результатам измерения газопроницаемости мембран из анодного оксида алюминия с различным диаметром пор было установлено, что основным механизмом переноса газа через поры мембраны является кнудсеновская диффузия. На основании моделирование процесса массопереноса и газопереноса в режиме капиллярной конденсации показано, что оптимальной работы мембран необходимо уменьшение температуры мембраны и увеличение перепада давления между сырьевой смесью и пермеатом. В работе получены мембранные элементы с размерами 100x100 мм, что позволяет использовать их для создания промышленных мембранных модулей. Проведённое технико-экономическое обоснование подготовки попутного газа с использованием разделения углеводородов в режиме капиллярной конденсации показало существенный экономический эффект применения технологии вследствие снижения капитальных и эксплуатационных затрат на очистку ПНГ.

Выбор используемых методов исследования и интерпретация полученных результатов указывают на фундаментальную подготовку автора, и не вызывают возражений. Основные полученные им результаты носят оригинальный характер.

Автореферат, 6 публикаций, среди которых 4 статьи, опубликованные в ведущих российских и зарубежных научно-технических журналах, полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

3. Научная новизна.

Установлен, что при формировании мембран из анодного оксида алюминия в режиме «жёсткого» анодирования, возможно значительно снизить тепловыделение на начальной стадии процесса за счёт предварительного формирования защитного барьерного слоя.

Показана возможность управления процессом формирования ассиметричных мембран из анодного алюминия путём уменьшения напряжения или плотности тока в процессе синтеза мембраны. В результате проведённых исследований установлены предельные скорости уменьшения напряжения анодирования, при которых не происходит остановки роста пористой структуры и происходит ветвление пор, а также, доказано, что при контролируемом уменьшении плотности тока, остановки процесса роста оксидной плёнки не наблюдается.

Установлено, что прочность мембраны на разрыв уменьшается с увеличением пористости: с 900 МПа (пористость 3 %) до 25 МПа (пористость 53 %). При этом необходимо отметить, что эта зависимость носит линейный характер.

Предложена модель процесса, позволяющая объяснить эффект увеличения проницаемости мембраны в режиме конденсации. На основании анализа этой модели сделан вывод о том, что увеличение проницаемости происходит за счёт увеличения градиента давления в жидкой фазе конденсата под менисками.

На основании анализа результатов процесса моделирования фракционирования смесей углеводородов установлено, что ключевым фактором, определяющим эффективность отбора тяжёлых фракций углеводородов из смеси, является температура мембраны.

4. Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ и применением современных методов исследования. Все исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования. Все это дает основание считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

5. Практическая значимость работы.

Разработаны две перспективные методики формирования мембран из оксидного алюминия: методика формирования мембраны в режиме «жёсткого» анодирования с предварительным формированием защитного слоя и методика формирования ассиметричных мембран при изменении напряжения анодирования. Используя эти методики были синтезированы ассиметричные мембраны из анодного оксида алюминия, площадью до 100 см^2 , имеющие газопроницаемость в режиме капиллярной конденсации до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$ и обеспечивающие возможность эксплуатации при перепаде давления до 10 бар.

Предложена технология (способ) выделения тяжёлых фракций конденсируемых компонентов газовых смесей на мембранных установках с использованием капиллярной конденсации при незначительном охлаждении мембраны и подмембранного пространства до температуры от $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет повысить селективность мембранных установок и в итоге позволяет удалять более 80 % углеводородов C_3+ и более 98 % паров воды из газовой смеси.

Выполнена технико-экономическая сравнительная оценки эффективности проектов очистки попутного нефтяного газа от влаги и «тяжёлых» углеводородов в котором используется установка мембранной подготовки газа, на основе полволоконных мембран из полидиметилсилоксана и проекта в котором используется установка мембранной подготовки газа, на основе ассиметричных мембран из анодного алюминия. На основании этих расчётов сделан вывод о том, что применение используется установка мембранной

подготовки газа, на основе асимметричных мембран из анодного алюминия снижаются капитальные затраты на проект (в следствие за счёт увеличения производительности мембран по сравнению с выбранным аналогом более чем в 500 раз); снижаются эксплуатационные затраты (вследствие снижения себестоимости мембран при необходимости их замены) и снижается степень отбора полезных компонентов (C1 – C2) при осушении газа.

6. Замечания по диссертационной работе

1. В работе используется большое количество различных химреактивов (H_3PO_4 , $CuCl_2$, $H_2C_2O_4$ и др.). Вместе с тем в работе отсутствует информация о «квалификации» этих веществ. Нет ссылок на ГОСТ или ТУ, фирму изготовитель.
2. Раздел 3.2. «Методы исследования». Нигде в диссертационной работе не указано, что измерения свойств разработанных керамических материалов производили по соответствующим ГОСТам или МИ (методикам измерения). Это затрудняет сравнение результатов, полученных автором с результатами, полученными до него другими авторами, т.к. они могут быть получены по различным МИ.
3. Раздел 3.2.4. «Измерение газопроницаемости по индивидуальным газам» и 3.2.6. «Исследование свойств мембран». Нет данных по величине погрешности измеряемых по этим методикам численных величин параметров.
4. В диссертационной работе используется термин «пористость». Что он обозначает. Это открытая пористость или это доля поверхности занятая порами, или что-то другое.
5. В таблице 4.1. стр. 58 приведены численные значения пористости мембран. В диссертационной работе отсутствует методика измерения этого одного из важнейших параметров мембран.
6. Таблица 4.1. стр. 58. Наименование в двух последних столбцах «Данные просвечивающей электронной микроскопии» и «Микрофотография и распределение пор по размерам» некорректные. Наверное, более корректными были бы такие формулировки «форма пор или структура порового пространства по данным просвечивающей микроскопии» и «микроструктура поверхности мембраны».
7. Таблица 4.1. стр. 58. Как можно объяснить изменение закономерности соотношения диаметра пор и пористости (верхняя и нижняя поверхность мембраны) для образцов, полученных при различных напряжениях тока.

7. Заключение

Отмеченные замечания не снижают высокого научного и технологического уровня работы. В целом можно заключить, что диссертационная работа Пяткова Е.С. является законченной научно-

исследовательской работой, в которой в результате комплексных исследований физико-химических процессов получены образцы асимметричных керамических мембран из анодного оксида алюминия пригодные для применения в промышленных мембранных модулях.

Учитывая новизну и актуальность проведенных исследований, теоретическую и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Пяткова Е.С. на тему «Мезопористые керамические мембраны для фракционирования низкомолекулярных углеводородов» по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для науки, а также изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Автор диссертационной работы, Пятков Евгений Сергеевич, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Советник Генерального директора,
ЗАО «НТЦ «Бакор» (научно-технический
центр специальной керамики), к.т.н.,

Тарасовский В.П.

специальность 05.17.11 – химическая
технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов,

Лауреат Государственной премии РФ
в области науки и техники,

Лауреат Премии им. А.Н. Косыгина



Губина О.В.

Подпись к.т.н. Тарасовского В.П.
заверяю, начальник отдела кадров

ООО «НТЦ «БАКОР» 142171, Московская область, город Щербинка,
ул.Южная, 17

Тел.: 8-(495)-502-78-17, Email: tarasvp@mail.ru