ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Борисевич Ольги Борисовны «**Разработка процесса разделения смесей водород – гелий в присутствии паров воды цеолитными мембранами**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18. Мембраны и мембранная технология

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена весьма важной и актуальной теме-разработке мембранного метода разделения смеси водород-гелий в присутствие паров воды с использованием цеолитных мембран. Данный процесс используется для выделения трития из потока гелия, а также из молекул сверхтяжелой воды в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ-важном элементе установки управляемого термоядерного синтеза.

Кроме того, разработка методов выделения трития из газовых потоков может быть актуальна при очистке газовых сбросов АЭС и других объектов атомной промышленности.

Целью работы являлось разработка метода мембранного разделения газообразных смесей водород-гелий с использованием цеолитных мембран, а также расчет мембранного каскада на их основе.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 135 наименований, списка условных обозначений и приложения. Материал диссертации изложен на 147 страницах, содержит 81 рисунок, 39 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

Во введении приведено обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи работы, обоснована научная новизна, практическая значимость работы, а также возможные области применения полученных результатов.

Первая глава содержит анализ научно-технической литературы, посвященной следующим вопросам: описание внутреннего и внешнего топливного цикла термоядерного реактора; методы получения трития в керамическом бланкете и извлечение трития из материала бланкета, в том числе с использованием цеолитных мембран в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ. Отдельно систематизированы данные о мембранах из различных материалов, предложенных для процессов выделения трития, приведены данные о проницаемости водорода, гелия и паров воды в цеолитных мембранах и о возможном механизме транспорта этих газов через мембрану. В конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследования: газов и цеолитных мембран; использованного оборудования и методика проведения эксперимента. Обоснована достоверность полученных результатов, определена погрешность измеренных и расчетных величин.

В третьей главе приведены результаты измерений проницаемости и идеальной селективности водорода и гелия с использованием следующих мембран: капиллярной MFI на подложке из оксида алюминия; трубчатой MFI на подложке из оксида титана; трубчатой мембраны NaA на подложке из оксида алюминия; трубчатой мембраны S-SOD на подложке из оксида титана; микропористой трубчатой углеродной мембраны на подложке из оксида титана. Показано, что MFI мембраны имеют селективность при комнатной температуре в системе H_2/He около 2.2, что является одним из самых высоких значений, опубликованных в литературе. Найдено, что проницаемость капиллярной мембраны в 1.6 раз выше, чем трубчатой, что связано с разницей в толщине селективного слоя данных мембран. Обоснована невозможность использования мембран на основе NaA и S-SOD в газоразделительном процессе ввиду наличия дефектов в их структуре, а мембраны с углеродным селективным слоем – вследствие физического старения и хемосорбции кислорода воздуха на поверхности мембраны.

Для капиллярной и трубчатой MFI мембраны исследовано разделение смесей H_2/He с диапазоне концентраций 0.1 – 20% об. H_2. Определен оптимальный коэффициент разделения потоков для выделения водорода из смесей, соответствующий максимальному фактору разделения и составляющий 0.2 – 0.4.

Для разделения газовой смеси в присутствии паров воды предложены трубчатые мембраны MFI на основе оксидов алюминия и титана и мембраны NaA. При температуре 30 – 100°C изучено влияние паров воды на процесс газоразделения. Показано, что мембрана MFI-Al_2O_3 обладает наибольшей проницаемостью при низких концентрациях паров воды и наибольшим фактором разделения H_2O/He (около 10) среди протестированных цеолитных мембран.

В четвертой главе проведен расчет параметров процесса разделения смесей H_2/He и H_2O/He на основе капиллярной и трубчатой MFI мембраны. Установлено, что замена водорода в смеси на пары воды позволяет уменьшить число ступеней каскада в 5.5 раз, а общее число мембранных модулей в 59 раз, что соответствует уменьшению площади поверхности мембран в 142 раз.

Проведенный технико-экономический расчет мембранных каскадов показал, что проведение процесса в оптимальных условиях позволит снизить капитальные затраты при создании промышленной установки в 7 раз, а эксплуатационные- в 11 раз.

Научная новизна работы несомненна и состоит в том, что автором впервые получены следующие результаты:

- температурные зависимости проницаемости и идеальной селективности индивидуальных газов водорода и гелия в цеолитных мембранах на основе оксидов алюминия и титана;
- влияние состава смеси водорода с гелием в широком диапазоне концентраций при разделении в капиллярной и трубчатой MFI мембранах при комнатной температуре.
- зависимость фактора разделения H_2/He от коэффициента деления потока;
- разделение смесей H_2O/He цеолитными трубчатыми мембранами MFI и NaA в широком диапазоне температур и состава смеси. Определение условий выделения паров воды из газовой смеси и расчет селективности мембран по парам воды;
- расчет мембранного каскада на основе цеолитных мембран для выделения водорода или паров воды из газовых смесей различного состава, определение необходимого количества ступеней каскада и площади поверхности мембран при проведении процесса в оптимальных условиях.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке и определении основных технологических параметров мембранных каскадов на основе цеолитных мембран для выделения водорода или паров воды из газовых смесей различного состава на стадиях предварительного концентрирования и полного разделения компонентов газовой смеси в каталитическом мембранном реакторе ПЕРМКАТ. Показана высокая технико-экономическая целесообразность проведения процесса в оптимальных условиях, определенных на основании полученных в работе экспериментальных данных.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Насколько можно распространить все те результаты, которые получены в работе с использованием водорода на тритий-содержащие системы? Параметры адсорбции, коэффициенты диффузии у протия и трития (легкой и тяжелой воды) могут заметно отличаться.
2. Непонятно на чем основано утверждение автора, о том, что стабильность углеродных мембран в атмосфере трития является сомнительной (С.68). Если речь идет о радиационной стойкости, то углеродные материалы являются очень стойкими в полях ионизирующего излучения.
3. Автором не была определена толщина селективного слоя изученных мембран, хотя это можно было легко сделать с использованием метода сканирующей электронной микроскопии.

4. На С.106 автор пишет, что «Оксид алюминия является гидрофильным, а … оксид титана скорее гидрофобным». Оксиды металлов, являются, как правило, гидрофильными материалами. Для обоснования данного утверждения необходимо было привести значения краевого угла смачивания.

5. Несколько смущают слова автора от том, что цеолитные мембраны не производятся в промышленном масштабе (С.137). Насколько целесообразно разрабатывать промышленную установку при отсутствии коммерчески доступных материалов?

6. Из текста диссертации непонятен смысл и методика вычисления показателя «загрязнение тритием», приведенный в табл.4.19 на с. 145.

В тексте встречаются неудачные выражения, например, С.23. «Диспропорционирование материала (сплав Zr-Co)». С.66. «…протон-содержащие мембраны… способны извлекать тритий из гелия и молекул воды».

Однако, высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. В целом диссертационная работа производит впечатление законченной научно- квалификационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК, написана грамотным языком, аккуратно оформлена. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены результатами, полученными экспериментальными результатами на трех типах экспериментальных установок. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Законченность и полноту исследования подтверждают наличие 7 статей в квалификационных журналах. Работа докладывалась на четырех международных научных конференциях.

Результаты работы могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях, занимающихся получением тритий-содержащих соединений и изделий, а также при удалении трития из газовых сбросов АЭС и других предприятий атомной промышленности.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация О.Б. Борисевич является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.18 – «Мембраны и мембранная технология», в части паспорта специальности: п.2 «Теория мембранных процессов,

механизмы переноса компонентов через мембраны различной природы. Кинетика мембранного транспорта», п.4 «Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование» и п.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».

Таким образом, представленная диссертация по актуальности, новизне, практической значимости соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Борисевич Ольга Борисовна,** заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 – «Мембраны и мембранная технология».

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН) Виталий Витальевич Милютин

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
Тел: +7(495) 335-92-88
E-mail: vmilyutin@mail.ru

Подпись Милютина Виталия Витальевича удостоверяю:
Ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук И.Г. Варшавская

М.П.

«15» января 2018 г.