

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет
нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина»
(ГУБКИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)



119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1
Телефон: (499) 507-88-88 (многоканальный);
факс: (499) 507-88-77
E-mail: com@gubkin.ru; <http://www.gubkin.ru>
ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845
ИНН/КПП 7736093127/773601001

14 апреля 2023 г. № 2/293
на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной и

г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
на диссертационную работу Верещагина Антона
«Физико-математическое обоснование мембранно-сорбционного метода выделения гелия из
гелий-содержащих смесей»,
представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук
по специальности 1.1.9 — Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация в основной части посвящена теоретическому обоснованию мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелий-содержащих смесей, основанному на высокой селективной проницаемости полых стеклянных микросфер по отношению к гелию. В течении исследования автор создаёт и обосновывает физико-математические модели поглощения гелия микросферами и сорбентом на их основе в стационарных и нестационарных условиях, требуемые для реализации метода. На их основе строится цифровой двойник мембранно-сорбционной установки и устанавливается возможность получения продукционного газа из исходной смеси с его низкой концентрацией.

С этой точки зрения диссертационную работу можно квалифицировать как соответствующую специальности 1.1.9 — «Механика жидкости, газа и плазмы» по направлениям исследования «7. Течения многофазных сред (газожидкостные потоки, пузырьковые среды, газовзвеси, аэрозоли, суспензии и эмульсии)» и «8. Течение жидкостей и газов в пористых средах».

Актуальность темы диссертации.

Для извлечения гелия из природного газа в промышленных масштабах применяется криогенный метод, основанный на низкотемпературной конденсации всех компонентов природного газа за исключением гелия. Криогенная технология требует большого количества металлоёмкого оборудования и затрат энергии, что обуславливает высокую себестоимость получаемого гелия. Применение криогенной технологии экономически нецелесообразно при переработке газов с низким содержанием гелия, а также газов с высоким содержанием азота, к которым относятся газы некоторых месторождений Восточной Сибири.

При мембранном методе разделения и очистки газов от примесей газовая смесь пропускается через мембраны, селективно проницаемые для молекул определённого размера и сорта. Движущей силой процесса является разница парциальных давлений компонента по обе стороны мембраны. Стоит отметить, что Россия пока вынуждена покупать мембранные модули, ориентированные на выделение гелия, у зарубежных производителей.

При выделении гелия из газовых смесей адсорбционными методами используется режим короткоциклового адсорбции. В случае разделения смесей слабосорбирующихся газов, к которым относятся и гелийсодержащие природные газы, такой метод основан на «кинетическом молекулярно-ситовом эффекте», обусловленном разницей скоростей диффузии и сорбции гелия и других газов в микропорах адсорбента. В настоящее время этот метод в основном применяют для удаления примесей в богатой гелийсодержащей смеси, используя адсорбенты с высокой адсорбционной способностью к сопутствующим газам. До сих пор не известны адсорбенты, способные удерживать заметное количество гелия.

Мембранно-сорбционный метод выделения гелия из газовой смеси, разработанный и апробированный в ИТПМ СО РАН, основан на высокой селективности по отношению к гелию полых силикатных микросфер а также композитного пористого сорбента на их основе. Вследствие этого такие частицы могут использоваться как микробаллоны, улавливающие гелий из смеси и удерживающие его в течение заданного времени. Микросферы ведут себя как микроконтейнеры для гелия, а разделение смеси основано на свойстве селективности стеклофазы для гелия. Метод разделения гелийсодержащих газовых смесей и мембранно-сорбционный материал для его осуществления защищены патентами Российской Федерации.

Целью работы является разработка и теоретическое обоснование научных основ нового мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелийсодержащих газов с использованием микросфер и сорбентов на его основе.

Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

В процессе исследования разработана математическая модель, описывающая процесс поглощения гелия микросферами и сорбентом на основе микросфер, имеющих дисперсионное распределение по геометрическим и физическим параметрам, методология разделения сорбционного пространства микросфер на группы по скорости заполнения микросфер рабочим газом и получено аналитическое представление временной сорбционной зависимости в виде суммы гармоник, описывающих характерные времена заполнения микросфер рабочим газом и их сорбционного объёма а также проведён анализ исследуемых групп натрийборсиликатных, алюмосиликатных, кремнезёмных микросфер и композитного сорбента на основе микросфер.

Впервые в рамках механики многофазных сред построена математическая модель течения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия, для моделирования процесса выделения гелия из газовой смеси методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). Результаты моделирования фазы обогащения в методе КЦА с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которые показали кратное увеличение концентрации гелия в воздушно-гелиевой на выходе из адсорбера.

На основании полученных моделей сорбции разработан цифровой двойник установки и получены результаты моделирования в соответствии с регламентом мембранно-сорбционного метода одного цикла выделения гелия из метан-гелиевой смеси, показавшие возможность повысить концентрацию гелия с 0,1 % до 90 % (об.) со степенью извлечения 30 %. Также

получены результаты моделирования выделения гелия из метан-гелиевой смеси (исходная концентрация гелия 0,344 %) с помощью композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л, показавшие возможность выделения концентрата с содержанием гелия до 75 % (об.) при степени извлечения приблизительно равной 75 %.

Достоверность полученных результатов обеспечивается сравнением с экспериментальными данными и применением хорошо зарекомендовавшими себя методов исследования. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами и докладывались на всероссийских и международных конференциях. Исследования по теме диссертации были поддержаны 9 грантами. Работа по теме гелиевой проницаемости микросфер была удостоена в 2012 году премии Сибирского отделения РАН имени академика С.А. Христиановича.

Результаты исследований были опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в 14 статьях в периодических научных журналах, индексируемых в зарубежных и российских базах данных. У автора имеется два патента на изобретение (в соавторстве) и зарегистрирована программа для ЭВМ.

Научная и практическая ценность диссертационной работы

Месторождения газа в Восточной Сибири располагают значительными гелиеносными ресурсами углеводородов и являются идеальной базой для создания газоперерабатывающего, гелиевого и газохимического кластера для получения продукции с высокой добавленной стоимостью и создания необходимых и достаточных условий для динамичного экономического и социального развития территорий Сибири и Дальнего Востока. Подготовленные к промышленному освоению запасы природного газа Ковыктинского и Чаяндинского месторождений являются очень крупными и относятся к богатым по гелию с точки зрения принятой классификации. Прогнозные оценки освоения этих и других месторождений показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок и одновременно удовлетворить потребности стран Юго-Восточной Азии и Тихоокеанского региона в природном газе.

Подготовка и комплексная переработка гелиеносного природного газа с целью выделения гелия, других ценных компонентов, и последующей доставки природного газа по газотранспортным сетям от месторождений к потребителям является актуальной научной и технологической задачей. Решение этой задачи и строительство газотранспортной системы «Сила Сибири», объединяющей Иркутский и Якутский центры газодобычи, станет в итоге важным шагом в создании единой системы газоснабжения России.

Полученные автором диссертации результаты могут быть использованы для решения этих задач.

Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и трех приложений. Полный объем диссертации составляет 185 страниц, включая 66 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 139 наименований.

Во *введении* обосновывается актуальность проблемы выделения гелия из природного газа для России, проводится описание пионерского мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа, основанного на высокой селективной проницаемости для гелия полых стеклянных микросфер, указываются его основные преимущества по сравнению с известными

способами выделения гелия из природного газа, формулируются цели исследования, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена обзору основных методов выделения гелия из природного газа (криогенного, мембранного и сорбционного), описанию основных принципов, заложенных в основу мембранно-сорбционного метода, а также указанию его места среди остальных (обосновываются его основные преимущества и указываются недостатки).

Вторая глава посвящена исследованию и обобщению математических моделей поглощения гелия микросферами и композитным сорбентом на его основе в стационарных условиях. С использованием уравнения диффузии в сферическом квазистационарном приближении разработана математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц в условиях дисперсионного распределения по приведенным коэффициентам проницаемости (включающего распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости), представляющая собой уравнение Вольтеры второго рода. С использованием временных сорбционных зависимостей для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитного сорбента на их основе показано, что в комплексе с результатами других работ полученное решение позволяет описать процесс поглощения гелия выбранными группами микросфер и выполнить их качественный и количественный анализ.

Третья глава посвящена моделированию нестационарных процессов, реализующихся в адсорберах и сорбционных колоннах на основе классических подходов механики многофазных сред. Приводится вывод двух физико-математических моделей: 1) течения микросфер и газовой смеси с учётом поглощения гелия микросферами и 2) течения парогазовой смеси через покоящийся слой из бифункционального композитного сорбента, содержащего микросферы, осушающего газовую смесь и улавливающего гелий. Основную практическую значимость представляет вторая модель, исследование которой посвящено больше времени. Для неё получены соотношения на характеристиках и показано, что она имеет гиперболический тип. На основании линеаризации уравнений движения разработана численная модель одномерного течения воздушно-гелиевой смеси через адсорбер, заполненный гранулированным сорбентом с учётом диффузии воздуха и гелия внутри цилиндрических гранул и удержания гелия микросферами. Проведена верификация численного алгоритма в задачах фильтрации газа через пористую среду и распространения волны давления, образованной пришедшей ударной волной, по газовой среде в рамках рассматриваемой модели. Получено качественное и количественное совпадение эксперимента и расчётных данных. Проведено моделирование фазы обогащения в методе коротко-циклового адсорбции (КЦА) с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которое показало возможность увеличения концентрации гелия в воздушно-гелиевой смеси практически в два раза (с 0,7 до 1,3 % по массе) при степени извлечения гелия 90,4 %.

В *четвертой главе* приведено описание цифрового двойника установки по выделению гелия из природного газа и результатов моделирования, проведённых по регламенту мембранно-сорбционного метода. Показана возможность извлечения 70 % по массе гелия с концентрацией 75 % (об.) из смеси при давлении 50 атм с концентрацией гелия 0,344 % (об.).

В *заключении* сформулированы основные выводы работы.

В качестве замечаний необходимо отметить следующие моменты:

1. Автор диссертации утверждает, что мембранно-сорбционная технология является эффективной и не является капиталоемкой, но нигде не приводятся оценки эффективности. Данные утверждения требуют комментариев.

2. В диссертации указано, что ценосферы выдерживают высокое гидростатическое давление, однако выдержит ли композитный сорбент созданный на основе микросфер такие же высокие нагрузки или нужно будет снижать рабочее давление?
3. В диссертации математическая модель поглощения гелия в стационарных условиях строится в предположении отсутствия других газов? Как измениться процесс поглощения гелия в присутствии других газов, таких как метан, углекислый газ и др. и паров воды в случае композитного сорбента?
4. Диссертант утверждает, что внутри композитного сорбента газы будут диффундировать по механизму кнудсеновской диффузии, но нигде нет оценок для числа Кнудсена.
5. Почему внутри композитного сорбента так мало микросфер, всего 15 % по массе, ведь это сильно уменьшает сорбционный объем?

Заключение по работе

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал диссертационной работы изложен четко, явно и подробно проиллюстрирован рисунками. Содержание работы отражает полноту проведенных исследований по решению поставленной задачи. Автор приводит описание личного вклада и корректно ссылается на источники заимствования.

По объёму и качеству выполненных исследований, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в действующей 7 редакции от 11.09.2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук.

Верещагин А.С. поставленной цели — провёл физико-математическое обоснования нового перспективного мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелий-содержащих смесей, который можно использовать для процессов газоразделения для подготовки и транспортировки природного газа. Считаю, что Верещагин Антон Сергеевич заслуживает присуждения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.1.9 — Механика жидкости, газа и плазмы.

Настоящий отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, протокол №20 от 13 апреля 2023 г.

Заключение подготовил:

Заведующий кафедрой газохимии
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
доктор технических наук (по специальности
02.00.13 - Нефтехимия), профессор

Жагфаров Фирдавес
Гаптелфартович

19 апреля 2023 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
Адрес: 119991, Россия, г. Москва, проспект Ленинский, д. 65, корп
Тел.: +7 (499) 507-83-91, e-mail: firdaus_jak@mail.ru

И
Д
О
В
Р
Е
Р

Сведения о ведущей организации по диссертации
Верещагина Антона Сергеевича
"Физико-математическое обоснование мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелий-содержащих смесей" по специальности 1.1.9 — Механика жидкости, газа и плазмы
на соискание ученой степени **доктора физико-математических наук.**

Полное наименование организации в соответствии с уставом:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом:	РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)
Полное наименование структурного подразделения, составляющего отзыв:	Кафедра газохимии
Почтовый адрес организации:	119991, г. Москва проспект Ленинский, дом 65, корпус 1
Веб-сайт	https://www.gubkin.ru
Телефон	+7 (499) 507-88-88
Адрес электронной почты	com@gubkin.ru

Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, в рецензируемых научных изданиях за **последние пять лет** по теме диссертации (не более 15 публикаций).

№	Авторы	Название статьи, журнал, год, том, №, страницы
1.	Голубева И.А., Настин А.Н., Соломахин В.И., Павловский В.В.	Гелий в России сегодня: проблемы и пути решения. Газовая промышленность. 2021. № 4 (815). С. 70-78.
2.	Голубева И.А., Настин А.Н., Соломахин В.И., Павловский В.В.	Мембранные технологии извлечения гелия из природных газов, перспективы развития российской гелиевой промышленности. Газовая промышленность. 2021. № 5 (816). С. 100-106.
3.	Голубева И.А., Лебедева М.А.	Анализ и пути модернизации производства сжиженного гелия на оренбургском гелиевом заводе. Нефтегазохимия. 2021. № 1-2. С. 29-32.
4.	Голубева И.А., Худяков Д.С., Родина Е.В.	Основные проблемы газопереработки в России Химия и технология топлив и масел. 2020. № 3 (619). С. 50-56.
5.	Тремаскин Д.Ю.,	Будущее российской гелиевой промышленности в восточной сибире, проблемы и пути их решения. Химия и технология

	Голубева И.А.	топлив и масел. 2022. № 2 (630). С. 51-56.
6.	Голубева И.А., Шуюпова А.Ю., Иманова С.С.	Состояние газопереработки в России: сегодня и в перспективе. Нефтегазохимия. 2022. № 3. С. 9-13.
7.	Тремаскин Д.Ю., Жагфаров Ф.Г.	Модернизация установки получения гелиевого концентрата на оренбургском гелиевом заводе. Нефтегазохимия. 2020. № 1. С. 38-41.

Проректор по научной и международной работе РГУ нефти и газа (НИУ) имени
И.М. Губкина,
Доктор технических наук, профессор