

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ивановой Екатерины Николаевны на тему: «**Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность работы

Поставленная и решаемая в работе Ивановой Е.Н. проблема – повышение эффективности адсорбционных воздухоразделительных установок в результате оптимизации процесса за счет совершенствования сорбционных и селективных свойств применяемых сорбентов - **актуальна с научной и практической** точек зрения. К настоящему времени в мире успешно применяются адсорбционные установки, производящие кислород чистотой 95%. Этот предел обусловлен практически одинаковыми для всех типов цеолитов адсорбционными емкостями по кислороду и аргону. Поэтому при обогащении воздуха кислородом до 95 об.% одновременно происходит его обогащение аргонном практически до 5 об.%. Однако для широкого спектра отраслей, таких как машиностроение, при ручной и автоматической сварке, при лазерной резке металлов, при кислородной резке стали большой толщины, химическая промышленность, нефтехимия, микробиология и т. п. высоки потребности в кислороде с концентрацией 99 об.% и выше. За последние десятилетия появилось множество публикаций, направленных на разработку адсорбционных процессов, позволяющих получать кислород с концентрацией 99 об.%. Как правило, предлагаемые конструкционные и технологические решения проблемы ведут к увеличению себестоимости получаемого продукта и габаритов оборудования. Поэтому рассматриваемые автором проблемы получения кислорода высокой чистоты методом адсорбции в результате усовершенствования процесса предварительной подготовки цеолитов, увеличивающей их адсорбционную способность по азоту, а также разработки высокоэффективных адсорбентов на основе пористых наноструктурированных материалов, обладающих значительной селективностью к аргону, являются **перспективными и актуальными**. Актуальность поставленной в диссертационной работе задачи создания и применения адсорбента, селективного к аргону, а, следовательно, и других благородных газов, обусловлена также возможностью его более широкого применения, в частности, для установок очистки технологических газов АЭС, предназначенных для удаления радионуклидов благородных газов из газовых смесей (в основном криптона и ксенона) и разделению благородных газов и азота.

Научная новизна диссертационной работы Ивановой Е.Н. заключается в определении влияния количества диоксида углерода в продувочном газе (азоте) в процессе активации цеолитов типа X различного катионного состава на их адсорбционную активность по азоту. Показано, что повышение адсорбционной способности по отношению к азоту при этом обязано образованию бикарбонатных структур внутри больших полостей цеолита X, препятствующих миграции ионообменных катионов в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

Несомненный научный интерес имеют результаты по синтезу и модифицированию различных адсорбентов с повышенной селективностью к аргону в системе аргон-кислород. Так, получен адсорбент методом интеркалирования природной монтмориллонитовой глины металлами III и VI групп Периодической системы. Показана перспективность модифицирования цеолитов типов Y и ZSM-5 наночастицами серебра и кобальта для увеличения коэффициента разделения смеси аргон-кислород за счет экранирования активных центров сорбции молекул кислорода. Установлена эффективность модифицирования аэрогеля на основе альгината кальция многослойными углеродными нанотрубками для повышения его сорбционных свойств к аргону.

Диссертационная работа Ивановой Е.Н. имеет существенное практическое значение. **Практическая значимость** работы заключается в том, что автором разработаны режимные параметры технологического процесса подготовки цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислорода.

Разработана методика получения цеолитов повышенной селективности в отношении аргона для его выделения из смеси с кислородом путем их модифицирования наночастицами переходных металлов.

Для практического использования, с целью получения кислорода с чистотой не менее 99 %, рекомендованы цеолиты с высоким содержанием кремния (типов Y и ZSM-5), модифицированные наночастицами серебра.

Автором разработана методика первичного отбора адсорбентов для второй ступени установки КБА разделения воздуха для получения кислорода чистотой не менее 99 %. Показано, что лучшим адсорбентом для второй ступени установки КБА, предназначенной для выделения аргона из его смеси с кислородом, является цеолит NaY, модифицированный наночастицами серебра.

Диссертация Е.Н. Ивановой состоит из введения, шести глав, включая выводы, списка цитируемой литературы, содержащего 153 наименования и приложения.

Во введении дается обоснование актуальности исследования, его научной новизны и практической значимости, сформулированы цель и основные задачи исследования.

Первая глава (обзор литературы) посвящена подробному и критическому рассмотрению существующих методов получения кислорода, анализу механизмов адсорбции азота, кислорода и аргона адсорбентами разного типа. Рассмотрены пути совершенствования адсорбционного метода разделения воздуха, включая критический обзор перспективных адсорбентов на основе цеолитов, алюмосиликатов и других пористых наноматериалов.

Чтение литературного обзора облегчают приведенные таблицы и иллюстративные рисунки.

Во второй главе дается описание характеристик изучаемых в работе пористых материалов, изложены методики их модифицирования. Для анализа структурно-энергетических характеристик адсорбентов и их адсорбционных свойств диссертантом использовался комплекс методов, включающий методы адсорбционный, рентгенфлуоресцентного и рентгенофазного анализов, комплекс масс-спектрометрических методов и электронная микроскопия.

Многочисленные экспериментальные данные получены на современном уровне с применением высокочувствительных приборов, поэтому **достоверность** полученных данных не вызывает сомнений.

Третья глава посвящена поиску оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов, которые обеспечивали бы их наилучшие эксплуатационные характеристики в процессе разделения воздуха, такие как высокая сорбция азота, низкая сорбция кислорода и высокое значение коэффициента разделения их смеси. Исследование процесса активации цеолитов типа X проводили с применением методов планирования эксперимента. Были выбраны критерии оптимизации: остаточное влагосодержание цеолита, равновесная ёмкость по азоту, равновесная ёмкость по кислороду и коэффициент разделения смеси азот-кислород. В качестве факторов оптимизации был рассмотрен ряд показателей процесса: температура процесса, скорость нагрева, содержание диоксида углерода в продувочном газе-азоте, продолжительность процесса, катионный состав цеолита, варьируемый на четырёх уровнях. Области исследования параметров процесса (температуры, скорости нагрева и т.д.) были определены в предварительных экспериментах. Дано детальное описание метода и обсуждение полученных результатов. В результате выявлен основной критерий оптимизации процесса активации цеолита X (коэффициент разделения смеси азот-кислород) и определены оптимальные условия процесса. Проведено исследование поверхности цеолита с

использованием метода Фурье-ИК-спектроскопии, позволившее объяснить высокую активность по отношению к азоту образцов цеолита в результате их активации.

Четвертая глава посвящена выбору пористого материала, селективного к адсорбции аргона из его смеси с кислородом. В результате проведенного анализа механизмов адсорбции молекул кислорода и аргона, автором были сформулированы условия к поверхности эффективного микропористого адсорбента (высокая энергетическая однородность).

Проведен скрининг широкого спектра адсорбентов, способных к селективной сорбции аргона. Среди изученных адсорбентов - высококремнистые цеолиты и образцы модифицированной монтмориллонитовой глины. Диссертантом дано детальное описание исследований по модифицированию монтмориллонитовой глины методом интеркалирования, проведен поиск оптимальных условий интеркаляции, которые обеспечивают селективную сорбцию аргона.

В работе проведены исследования по модифицированию цеолитов наночастицами металлов двумя способами: взаимодействие с суспензией наночастиц металлов Ag и Co в обратномицеллярном растворе, а также ионный обмен с растворами солей металлов и последующим восстановлением ультразвуком. Изучена структура полученных образцов комплексом методов: адсорбционным, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазного анализа, и проведен сравнительный анализ их селективности к аргону. Установлено, что в процессе модифицирования не происходит разрушение структуры, а серебро находится преимущественно в виде металла и некоторого количества силиката $AgSiO_2$.

Кроме того, диссертантом проведен комплекс исследований по изучению адсорбционных свойств композитных сорбентов - аэрогелей, модифицированных углеродными нанотрубками. Автором убедительно показано, что наибольшей селективностью к аргону среди изученных адсорбентов отличаются серебросодержащие образцы цеолитов.

В пятой главе предложена технологическая схема двухстадийного процесса КБА для получения чистого кислорода и обоснован выбор перспективного адсорбента для второй ступени установки.

В Приложении приведены результаты математической обработки результатов эксперимента по оптимизации процесса активации цеолитов типа X методом планирования.

В выводах диссертации четко сформулированы основные результаты работы. Как наиболее интересные можно отметить следующие результаты:

- Диссертантом методами планирования эксперимента разработана методика предварительной термической активации цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислородобогащённого потока, и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих получение наибольшего значения коэффициента разделения смеси азот-кислород.

- Диссертантом получены адсорбенты с повышенной селективностью в системе аргон-кислород модифицированием высококремнистых цеолитов (типов Y и ZSM-5) наночастицами переходных металлов (с коэффициентами разделения 1,6 и 1,5).

- В работе предложена двухступенчатая схема установки получения кислорода с чистотой 99% и более и осуществлен предварительный отбор адсорбентов для удаления аргона из его смеси с кислородом на 2-ой ступени.

Личный вклад автора в выполненную работу подтверждается опубликованными работами на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе 3-мя статьями в журналах из рекомендованного ВАК списка. **Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.**

По работе можно сделать следующие замечания и пожелания:

1. В главе 2, разделе 2.1.5. Отсутствует обоснование выбора для исследований монтмориллонитовой глины Таганского месторождения (Республика Казахстан). Предпочтительнее было бы остановить выбор на отечественном сырье, монтмориллонитовой глины одного из месторождений РФ или провести обоснование выбранного сырья.

2. В главе 2, разделе 2.1.6. Выбор марок углеродных адсорбентов, безусловно, связан с их пористой структурой, так как именно структурно-энергетические характеристики определяют их сорбционные свойства. Однако в данном разделе отсутствуют эти важные параметры, а приведены лишь размеры гранул.

3. В разделе 4.2.1. на рисунках 46 и 47 представлены изотермы адсорбции азота, как для исходного, так и для модифицированных образцов монтмориллонита в интервале относительных давлений, вплоть до насыщения. Непонятно, почему в таблице 35 для исходного образца, тем не менее, отсутствуют данные по предельному объему сорбирующихся пор. Кроме того, разница значений предельного объема сорбирующихся пор и объема микропор (W_0) позволяет оценить и проанализировать изменения в

мезопористой составляющей структуры адсорбента. Представленные в таблице 35 результаты позволяют сделать более детальный анализ изменения объема и размера микропор и объема мезопор, чем приведен на стр. 102.

4. Вывод 5. Данное положение не представляется значимым для вынесения в выводы, а фактически является одним из результатов комплекса исследований, проведенных автором достаточно подробно и обосновано.

Все сделанные замечания не является принципиальным.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (технические науки).

По объёму научной новизны и практической значимости выполненная Ивановой Е.Н. работа «Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции», отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, а её автор, несомненно, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент

Заведующая лабораторией синтеза

и исследования сорбентов ИФХЭ РАН,

кандидат химических наук,

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

+7(495) 955-44-19, e-mail: petukhova@phych.e.ac.ru



Петухова Галина Анатольевна

Подпись к.х.н. Петуховой Г.А. **заверяю**

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

канд. хим. наук




Варшавская И.Г.