

## **Отзыв**

**официального оппонента на диссертацию Ивановой Екатерины Николаевны** на тему: «Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции»

на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

### **Актуальность работы**

Диссертационная работа Ивановой Е.Н. посвящена совершенствованию адсорбционных генераторов кислорода для получения продукта с чистотой не менее 99%. Один из способов повышения эффективности кислородных генераторов – заключается в определении оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов. Другой способ, в удалении примесного аргона из продуктового кислорода. На сегодняшний день адсорбент, обладающий селективностью к аргону, который можно производить в промышленных масштабах, не создан. Получение такого адсорбента значительно увеличит возможности применения адсорбционных генераторов кислорода. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Е.Н. Ивановой сомнений не вызывает.

### **Цель и основные задачи исследования**

Целью диссертационной работы Е.Н. Ивановой являлось определение оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов для увеличения их адсорбционной емкости по азоту, разработка адсорбентов на основе микропористых материалов различной природы с повышенной селективностью к аргону для адсорбционного извлечения аргона из его смеси с кислородом.

Для достижения поставленной цели были сформулированы задачи исследования по оптимизации условий предварительной активации цеолитов для селективной сорбции азота и по синтезу микропористых адсорбентов, обладающих селективностью к аргону.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

**Достоверность** и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием современных методов исследования: инфракрасной (ИК) спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов (РФА, РФЛА), термогравиметрического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, а также общепринятых в исследовательской практике методик.

**Научная новизна и наиболее существенные результаты работы** состоят в следующем:

1. Установлено, что присутствие диоксида углерода в продувочном газе (азоте) в процессе предварительной активации цеолитов типа X различного катионного состава приводит к увеличению их адсорбционной емкости по азоту. Методом ИК-спектроскопии показано, что при содержании  $\text{CO}_2$  в азоте в количестве 2 об. % в больших полостях цеолита X образуются бикарбонатные структуры, препятствующие миграции катионов (центров сорбции молекул азота) в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

2. Показано, что интеркалирование природной монтмориллонитовой глины металлами III-IV групп Периодической системы приводит к получению адсорбента с повышенной селективностью к аргону в системе аргон-кислород. Показано, что удаление катионов кальция и натрия из межпакетного пространства монтмориллонита при его модифицировании приводит к возрастанию адсорбции аргона по сравнению с кислородом.

3. Выявлено, что модифицирование цеолитов типов Y и ZSM-5 наночастицами (НЧ) серебра и кобальта приводит к увеличению коэффициента разделения смеси аргон-кислород за счет экранирования активных центров сорбции молекул  $\text{O}_2$ .



4. Установлено, что аэрогель на основе альгината кальция, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) обладает селективностью к аргону, что может быть объяснено частичным экранированием углеродом ионогенных групп поверхности аэрогеля.

#### **Практическая значимость работы** заключается в

- разработке режимных параметров для технологического процесса подготовки цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислорода, заключающаяся в предварительной термической обработке цеолитов в азоте, содержащем 2 об. % диоксида углерода.

- разработке методики получения цеолитов, модифицированных наночастицами переходных металлов, обладающих повышенной селективностью в отношении аргона для его выделения из смеси с кислородом. 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.

- разработке методики первичного отбора адсорбентов для второй ступени установки КБА разделения воздуха с получением 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 НЧ серебра (образец Ag/NaY(УЗ/ИПС).

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация изложена на 177 страницах, содержит 67 таблиц и 85 рисунков, библиографию из 153 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы и выбраны основные направления

исследования, а также сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации, в котором рассмотрены промышленные процессы получения кислорода из воздуха, изложен принцип действия установок адсорбционного разделения воздуха, их организация, механизмы адсорбции компонентов воздуха на цеолитах. Особое внимание уделено адсорбентам для селективной сорбции аргона. На основании литературного обзора сделан вывод, что перспективными направлениями по совершенствованию существующего процесса адсорбционного разделения воздуха с получением кислорода на стадии адсорбции является улучшение характеристик цеолитовых адсорбентов и создание новых адсорбентов (различной природы), обладающих селективностью в отношении аргона.

В главе 2 приведены описания использованных веществ и материалов, методики модифицирования и определения физико-химических и адсорбционных характеристик полученных адсорбентов.

Глава 3 посвящена оптимизации процесса подготовки адсорбентов к работе в установках КБА. На примере активации цеолитов типа X для оптимизации использована методика планирования эксперимента. В работе для определения оптимального режима активации была использована функция Харрингтона. Кроме этого, результаты активации цеолитов были исследованы методом Фурье – ИК - спектроскопии.

Глава 4 посвящена получению адсорбента, селективного к адсорбции аргона для разделения газовой смеси аргон-кислород. В ходе предварительного отбора была исследована большая группа адсорбентов, для которых взаимодействие с молекулами аргона и кислорода в основном является дисперсионным (высококремнистые цеолиты, мезопористый силикат MCM-41; модифицированная монтмориллонитовая глина). Результаты отражены в разделе 4.1. После предварительного отбора проведено всестороннее исследование выбранных адсорбентов.



В разделе 4.2 изложены результаты исследований по модифицированию (пилларированию) монтмориллонитовой глины.

В разделе 4.3 изложены результаты по модифицированию цеолитов типа Y и ZSM-5 наночастицами переходных металлов.

В разделе 4.4 представлены результаты по изучению сорбционных свойств по аргону и кислороду аэрогелей на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ).

В главе 5 предложены двухступенчатая технологическая схема процесса КБА для получения чистого кислорода и методика первичного отбора адсорбента, селективного к аргону, для 2-ой ступени установки.

Замечания по диссертации и автореферату Е.Н. Ивановой

1. В диссертации не приводятся рекомендации по предварительной подготовке разработанных адсорбентов для удаления аргона.
2. В главах 2 и 4 не описаны характеристики МУНТ, которые были использованы для получения аэрогелей.
3. Желательно было бы провести эксперименты на испытательном стенде, имитирующем работу предложенной технологической схемы, для подтверждения практической значимости работы.
4. В работе имеются некоторые опечатки, например, в автореферате вместо ИК-спектроскопии написано «ИК-спектрометрии».

Приведенные замечания не носят принципиального характера. Диссертация достаточно аккуратно оформлена. Результаты работы опубликованы в авторитетных научных изданиях, в том числе три статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ (технические науки): п. 1 формулы специальности:

производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную лично автором.

### **Квалификационная оценка диссертации**

Диссертация Екатерины Николаевны Ивановой «Адсорбенты для получения кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, полностью соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. В работе на основании выполненных автором исследований изложены научно-обоснованные технологические решения по модифицированию адсорбентов для адсорбционного разделения воздуха и созданию адсорбентов для селективной сорбции аргона из его смеси с кислородом, имеющие существенное значение для развития промышленности России.

На основании вышеизложенного считаю, что Екатерина Николаевна Иванова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,

Заведующий кафедрой Химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), доктор технических наук, профессор, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, т.сл. +7(812)494-9395, моб. +7(912)903-8465, e-mail: [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)



Самонин Вячеслав Викторович

Подпись *Самонина Вячеслава Викторовича* удостоверяю  
Начальник отдела кадров *С. Ю. Абрахимова*

