

**Отзыв официального оппонента, доктора технических наук, профессора
Богдановича Николая Ивановича
на диссертационную работу Ферапонтовой Людмилы Леонидовны**

**“Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств”,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ»**

Во многих отраслях современной промышленности для извлечения примеси из газовой либо жидкой среды широко применяются адсорбирующие материалы, имеющих развитую внутреннюю поверхность. Адсорбирующий материал должен удовлетворять следующим требованиям: высокая сорбционная емкость на единицу массы, высокая кинетика массопереноса в циклах сорбции и десорбции, достаточная вибро- и ударопрочность, устойчивость к воздействию перепада температур и агрессивных сред и др. Адсорбирующий материал должен быть достаточно термостоек для проведения его полной регенерации с целью многократного использования в производственном цикле.

На протяжении последних 50 лет 20^{ого} века в технологии сорбентов в качестве связующего активно использовались неорганические материалы – различные глины, коллоидный диоксид кремния и др. Однако формованные на их основе адсорбирующие материалы имеют общий недостаток - при длительной эксплуатации под воздействием перепада температур, воздействия сорбируемых и десорбируемых в циклах веществ и других явлений происходит разрушение адсорбента и образование мелкодисперсной фракции (пыли). Это приводит не только к блокировке транспортных пор адсорбирующих материалов, и как следствие этого, к уменьшению их сорбционной емкости и динамической активности, но и отрицательно влияет на очищаемые газы, трубопроводы, клапана и другие узлы адсорбционных установок. Уменьшить процесс пылеобразования в ходе эксплуатации адсорбента возможно при использовании композиционных сорбционно активных материалов (КСАМ). Однако правильно подобрать материалы матрицы, адсорбента - наполнителя и технологические параметры изготовления КСАМ, позволяющих получать материал, обладающий требуемыми характеристиками для решения конкретной технической проблемы – сложная практическая задача. И решение этой задачи дополнительно усложняется в случае использования адсорбирующих материалов в системах жизнеобеспечения человека (СЖО) от поражающих факторов химической и биологической природы, поскольку это накладывает дополнительные требования к разрабатываемым материалам.

Настоящая диссертационная работа является продолжением исследований в данном направлении и с точки зрения оппонента посвящена актуальной теме и является своевременной.

Краткий анализ содержания диссертационной работы.

Диссертационная работа Л. Л. Ферапонтовой состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов, списка литературы и 6 приложений. Материал диссертации изложен на 148 страницах и включает 33 рисунка, 23 таблицы, список использованной литературы состоит из 174 источников.

Во введении диссидентом обоснована актуальность темы, сформулированы цели диссертационной работы, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы, а так же выносимые на защиту положения и представлена информация об апробации работы.

Первая глава посвящена анализу тенденций развития мировых технологий адсорбирующих материалов. В результате анализа Л. Л. Ферапонта делает вывод о целесообразности использования для создания локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека композиционных сорбционно активных материалов на основе минеральных адсорбентов – наполнителей типа цеолитов и полимерной матрицы. Диссидентом проведен обзор и сделана критическая оценка всех технологий и способов синтеза КСАМ, представляющих интерес при разработке новой технологии получения этих материалов, на основе чего были сформированы цель и задачи исследования.

Во второй главе проведено обоснование выбора комбинации адсорбент-наполнитель – полимерная матрица при синтезе КСАМ для систем жизнеобеспечения человека. Показано, что в качестве адсорбентов - наполнителей целесообразно использовать кристаллические цеолиты различных марок, в качестве полимерной матрицы - фторпропицовые этилена (фторопласти), а в качестве реологической добавки, необходимой для улучшения пластичности системы полимерная матрица – адсорбент – наполнитель на стадии формования – диметилкетон (ацетон). Представлены характеристики исходных веществ для синтеза КСАМ.

Предложен ряд методик получения КСАМ, позволяющих получать изделия различной геометрической конфигурации (листы, гранулы, блоки). Приведены принципиальные технологические схемы изготовления КСАМ с указанием технологических параметров процессов.

Подробно описаны методики физико - химического анализа полученных КСАМ и инструментальная база для проведения исследований.

Особо следует отметить оригинальную методику определения кинетических параметров процесса десорбции водяного пара из адсорбирующих материалов на основании обработки результатов исследований методами ДТА и ДТГ, зарегистрированных в неизотермических условиях.

В третьей главе излагаются результаты экспериментов и их обсуждение. Автор приводит различные методики синтеза КСАМ при различных технологических параметрах (соотношение адсорбент–наполнитель/ матрица; матрица/растворитель; дисперсность адсорбента – наполнителя; температура сушки,

природа растворителя и др.). В качестве адсорбента – наполнителя автором использовался кристаллит NaX, в качестве полимерной матрицы фторопласти марки «Ф - 42В», в качестве растворителя – ацетон. Представлены результаты исследований полученных материалов различными методами физико – химического анализа.

На основании результатов газовой хроматографии автор доказывает, что разработанные технологии приемлемы для изготовления КСАМ, удовлетворяющих действующим санитарно-гигиеническим нормам.

Проведены исследования механической стойкости полученных материалов. Методами ТГА и ДТА на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 500 °С и проведена оценка термической устойчивости КСАМ. Значительный объем исследований был направлен на определение основных сорбционных характеристик полученных КСАМ по отношению к водяному пару как в статическом, так и в динамическом режиме при различных условиях и выявлению степени блокировки пористой структуры адсорбентов – наполнителей связующим. Было проведено сравнение полученных результатов с аналогичными показателями серийного цеолита NaX-В-1Г, зарегистрированных в тождественных условиях. Анализ совокупности результатов по исследованию сорбционных характеристик полученных КСАМ позволил автору утверждать, что пленка полимерной матрицы из фторопласта на поверхности гранул адсорбента – наполнителя не обладает сплошностью, что обеспечивает свободный доступ молекул адсорбата в объем КСАМ. Проницаемость пленки полимерной матрицы обеспечивает сохранение емкостных характеристик полученных КСАМ на уровне исходного адсорбента – наполнителя. Данный вывод подтверждается результатами морфологических исследований КСАМ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Из представленных диссертантом данных следует, что поглощение водяного пара полученными КСАМ в среднем на 15 – 20% выше, чем у цеолита NaX – В- 1Г, как в статических, так и в динамических условиях. При этом полученные адсорбирующие материалы обеспечивают большее время защитного действия. Кинетические характеристики поглощения водяного пара КСАМ остаются неизменными на протяжении 20 циклов сорбции – десорбции, что свидетельствует о неизменности структуры полученных КСАМ (нет эффекта пылеобразования) в процессе эксплуатации.

Так же приводятся исследования пористой структуры полученных материалов методом адсорбции-десорбции паров азота и результаты определения удельной теплоемкости и теплопроводности.

С целью выбора оптимальных параметров технологического процесса автором проведен комплекс исследований, устанавливающий взаимосвязь между основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ (статическая и динамическая емкость, устойчивость к механическому воздействию и др.) и условиями их получения. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности использования в производственном цикле частиц адсорбента – наполнителя дисперсностью 3 ÷ 6 мкм. Резюмируя изложенный выше материал, автор утверждает, что при получении композиционных сорб-

ционно – активных материалов для систем СЖО по предложенными методикам оптимальным является весовое соотношение адсорбент – наполнитель / полимерная матрица в пределах 80 – 88/ 20 – 12.

Оптимальным для всех предложенных методик изготовления КСАМ является соотношение растворитель/полимерная матрица, находящееся в пределах 15-30/1 мл/г. В качестве растворителя целесообразно использовать ацетон, а формование и сушку суспензии адсорбент- наполнитель/полимерная матрица необходимо осуществлять при температурах 55 – 60⁰С.

Адсорбционные свойства КСАМ рассчитывались исходя из модельного уравнения Дубинина – Радушкевича (ДР) при коэффициенте подобия (аффинности) $\beta = 1,0$, характеристики вторичной пористой структуры адсорбирующих материалов, определялись по методу BJH для изотерм десорбции паров азота.

Анализ диссертационной работы свидетельствует о том, что к важным научным результатам, полученным Л. Л. Ферапонтовой, относятся следующие:

- обоснован и осуществлен выбор композиции адсорбент-наполнитель/полимерная матрица при синтезе КСАМ для систем СЖО. Показано, что в качестве исходных адсорбентов-наполнителей целесообразно использование кристаллических цеолитов дисперсностью 3-6 мкм, а в качестве полимерной матрицы - фторопроизводных этилена (фторопластов). Экспериментально установлено, что в качестве реологической добавки, необходимой для улучшения пластичности композиции на стадии формования сырого изделия целесообразно использовать диметилкетон (ацетон).

- осуществлен выбор оптимальных технологических параметров процесса получения КСАМ на основе кристаллита NaX и фторопласта марки «Ф-42В». Установлено, что массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица должно составлять 80-87/20-13, соотношение растворитель/полимерная матрица - 15-30 мл/г соответственно, удаление растворителя предпочтительно проводить при температуре 55-57⁰С.

- методом газовой хроматографии изучен спектр веществ, выделяющихся при термическом воздействии в интервале 60-175⁰С на полученные композиционные сорбционно-активные материалы, и показано отсутствие вредных для здоровья человека веществ.

- с использованием оригинальной методики осуществлена оценка основных кинетических параметров процесса десорбции воды КСАМ на основании обработки результатов их исследований методами ДТА и ДТГ, зарегистрированных в неизотермических условиях. Установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила $89,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $89,35 \pm 0,95$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель составляет $k_0 = (1,2955 \pm 0,1605) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$ и $k_0 = (1,158 \pm 0,053) \cdot 10^{10} \text{мин}^{-1}$, а порядок реакции близок к первому: $1,02 \pm 0,02$ и $1,02 \pm 0,03$, соответственно. Практическое равенство значений энергии активации и порядка реакции, полученные в аналогичных условиях эксперимента для кристаллита NaX и КСАМ, свидетельствуют, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию - отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента. Это свидетельствует об

отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на величину энергии активации процесса десорбции.

- экспериментально определена взаимосвязь между условиями синтеза и основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ, что дало возможность прогнозирования свойств полученных материалов в зависимости от их состава и условий получения.

Достоверность научных результатов работы основана на использовании продуманных схем экспериментальных установок с применением современных методов исследований. Выводы основаны на глубоком анализе полученных экспериментальных данных с позиций современных технологий изготовления и эксплуатации адсорбирующих материалов.

Практическая значимость работы.

Главным практическим достижением диссертанта являются предложенные технологические схемы изготовления КСАМ различных геометрических конфигураций. Установленные в работе оптимальные технологические параметры процессов, а так же представленные в приложениях ТУ и ТР на адсорбирующие материалы и акт о разработке и введении в эксплуатацию в АОА «Корпорация «Росхимзащита» пилотной установки являются объективным показателем готовности и конкурентоспособности предложенной технологии.

Диссертация Ферапонтовой Людмилы Леонидовны четко изложена, удачно скомпонована. По итогам исследования опубликовано 14 научных работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК. Новизна разработок защищена 6 патентами РФ. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Общие выводы по результатам работы обоснованы, полностью соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту. Диссертационная работа хорошо иллюстрирована, ее оформление полностью соответствует требованиям ВАК.

Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации, качество оформления автореферата.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям, выводам и рекомендациям, изложенными в диссертационной работе. Автореферат написан по общепринятой форме, в объеме, достаточном для понимания сути всех проведенных исследований.

В качестве замечаний к диссертации Л. Л. Ферапонтовой, можно отнести:

1. Во введении и в первой главе автор дублирует цель и задачи исследований.
2. Цель и задачи исследования, изложенные в диссертации и автореферате, несколько отличается.
3. Выводы 3, 4 и 8 по диссертации изложены в общем виде и лишены конкретики.

4. Выводы 5 и 6 по существу дублируют друг друга и излишне детализированы.

Сделанные замечания достаточно условны и практически не влияют на общее благоприятное впечатление о проделанной работе.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация Ферапонтовой Людмилы Леонидовны на тему “Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств”, по актуальности, практической значимости и научной новизне является законченной самостоятельной научной квалификационной работой. В ней изложены важные научно обоснованные результаты экспериментальных исследований, обеспечивающие решение актуальной научной задачи, связанной с разработкой технологий получения новых адсорбирующих материалов и изучением их физико – химических свойств. Полученные результаты позволяют повысить эффективность средств защиты человека от поражающих факторов химической и биологической природы.

Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Ферапонтова Людмила Леонидовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ, доктор технических наук (11.00.11 – Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины), профессор

Богданович
Николай Иванович

Почтовый адрес Богдановича Н.И.:

ФГАОУ ВО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17

Тел.: (8182) 21-89-46

E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

