

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коньковой Татьяны Владимировны
«Получение и модифицирование пористых наноструктурированных
материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными
свойствами сорбентов и катализаторов»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертационной работы

Получение и переработка технологических газов, обезвреживание стоков требует разработки новых высокоэффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов. Также актуальна задача усовершенствования существующих сорбционных и каталитических технологий. Для решения этих задач весьма перспективными представляются алюмосиликаты слоистой и каркасной структуры. Упомянутые материалы хорошо зарекомендовали себя в сорбционных и каталитических процессах (как в газовой, так и жидкой фазах), а также в процессах разделения газов. Анализ современных научных публикаций свидетельствует об интересе специалистов технологов алюмосиликатных материалов к их синтезу, изучению структуры и свойств и расширению сферы их использования. Вместе с тем, проблема устойчивости пористой структуры и функциональных свойств алюмосиликатных материалов, применяемых для различных целей в зависимости от условий синтеза, модифицирования и использования недостаточно разработана, что требует систематических исследований в этой области. Таким образом, тема диссертации является актуальной как в научном, так и в прикладном отношении. Диссертационная работа соответствует перечню критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ № 899 от 7.07.2011 г.): технология получения и обработки функциональных наноматериалов; технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения.

Научная новизна исследования

Развиты научные основы технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения для процессов очистки и разделения жидких и газовых сред. Выявлена и оптимизирована совокупность основных факторов, позволяющих в широких пределах целенаправленно регулировать пористую структуру алюмосиликатных материалов.

Применительно к процессам очистки сточных вод установлена взаимосвязь между составом, способом получения, пористой структурой алюмосиликатного носителя, природой активного компонента, активностью и стабильностью полученных материалов в процессе окислительной деструкции органических веществ в водной фазе. Выявлена ключевая роль Al_2O_3 в составе алюмосиликатного носителя, которая определяет химическое состояние и дисперсность активного компонента, и, соответственно, активность, устойчивость к вымыванию и чувствительность катализатора к pH реакционной среды.

Для процессов адсорбционного разделения и очистки газовых сред выявлены факторы, повышающие селективность алюмосиликатов к компонентам воздуха. В результате пилларирования природного алюмосиликата возрастает селективная сорбция аргона по сравнению с кислородом, вследствие уменьшения щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода, температура прокаливании материала в процессе модифицирования основной фактор, определяющий селективность. Повышенная сорбция аргона высококремнистыми цеолитами, модифицированных наночастицами переходных металлов обусловлена экранированием активных центров адсорбции кислорода. Модифицирование цеолитов типа X путем термообработки в токе азота, содержащем диоксид углерода, приводит к увеличению селективной сорбции азота, что связано с образованием

бикарбонатных структур с внекаркасными ионообменными катионами в больших полостях цеолита, являющимися центрами адсорбции азота и препятствующих их миграции в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

Практическая ценность работы.

Разработаны катализаторы, устойчивые к вымыванию активного компонента в раствор и технологии обезвреживания сточных вод содержащих органические вещества.

Разработаны адсорбенты селективные к аргону для получения чистого кислорода и технология модифицирования цеолитов типа X, предназначенных для генераторов кислорода.

Результаты работы предназначены к использованию на предприятиях химической, текстильной промышленности, в технологических и сточных водах которых присутствуют органические загрязнители.

Практическая реализация научных разработок осуществлена на предприятиях ООО «Водные технологии и Промышленная безопасность», ООО «НПП «Экологические технологии».

Практическая ценность предложенных автором технических решений подтверждена 2 патентами РФ на изобретения.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Полученные автором результаты обоснованы и достоверны, так как базируются на применении современных инструментальных методов исследований, приборов и оборудования (РФЭС, РФЛА, СЭМ, ААС, РФА, ИК и др.). Научные положения, выводы и рекомендации содержательны и отражают существо полученных результатов. Основные научные результаты достаточно полно отражены в 38 работах, опубликованных в рецензируемых научных Российских и зарубежных изданиях, 18 публикаций входят в

международные научные базы Scopus и Web of Science, прошли апробацию и обсуждались на международных конференциях.

Оценка содержания диссертации и ее завершенность.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 362 страницы, включая 120 рисунков, 80 таблиц и 433 ссылки на литературу. Каждая глава завершается кратким заключением. Приложения содержат документацию о результатах укрупненных испытаний разработанных материалов и их практическом использовании.

Во **введении** представлены актуальность темы, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, апробация полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор литературных сведений по строению, физико-химическим свойствам, современным методам получения и модифицирования пористых материалов, содержащих оксиды алюминия и кремния, их применению в каталитических и адсорбционных процессах. Показаны перспективы использования представленного класса материалов для каталитической окислительной деструкции органических веществ в сточных водах и селективной адсорбции аргона в процессе получения чистого кислорода, очистки газовых сред от CO₂. На основании представленного литературного обзора сформулировано направление исследований и цель представленной работы.

Вторая глава описывает результаты модифицирования природных слоистых алюмосиликатов и исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств полученных пористых материалов, а также их стабильность в процессе хранения и эксплуатации. Представлена технология получения адсорбентов селективных к аргону и катализаторов типа Фентона с помощью модифицирования природных слоистых алюмосиликатов. Приведена технология очистки сточных вод от

органических веществ в присутствии слоистых алюмосиликатных катализаторов.

В **третьей главе** приведены результаты исследований и систематизация экспериментальных данных по синтезу пористых алюмосиликатных материалов золь-гель методом с использованием наряду с традиционной термической сушкой инновационных методом, таких как сублимационная и сушка в сверхкритических условиях. В ряде случаев использован метод планирования эксперимента, при этом выявлены основные наиболее значимые факторы, определяющие пористую структуру материалов и позволяющие направленно ее регулировать. Функционализация полученных материалов позволила получить катализаторы и сорбенты, исследовать их свойства и наметить перспективы использования.

Четвертая глава описывает каталитических и сорбционных свойства сформованных материалов на основе Al_2O_3 , в том числе промышленного производства. В результате установленной взаимосвязи между природой активного компонента, его содержанием и пористой структурой носителя, разработаны катализаторы для гетерогенного процесса типа Фентона, обладающие высокой активностью и устойчивостью в водной фазе в широком диапазоне pH, а также технология очистки сточных вод от органических красителей.

В **пятой главе**, посвященной цеолитным материалам, автор приводит результаты их модифицирования и изучения сорбционной и каталитической активности для процессов очистки жидких и газовых сред. Проведен сравнительный анализ применения цеолитов в качестве носителей катализаторов окисления органических веществ в водных растворах по сравнению с другими алюмосиликатными материалами. Модифицирование высококремнистых цеолитов, наночастицами переходных металлов, в частности серебра позволило получить адсорбент селективный к аргону при его адсорбции из смеси с кислородом. По результатам оптимизации режимных параметров активации и модифицирования цеолитов разработана

технология двухстадийного процесса получения чистого кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

Диссертация свидетельствует о проведении автором значительного количества многолетних исследований, публикации охватывают широкий временной интервал с 2007 по 2018 годы. Цель и задачи, поставленные в диссертации, полностью достигнуты. Положения, выносимые на защиту, соответствуют содержанию диссертации.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Замечания по диссертации

1. В таблицах 2.1, 2.12 и 2.15 имеются планы экспериментов для оптимизации процесса, но, к сожалению, регрессионные уравнения не приводятся.
2. Стр. 101. На каком основании сделан вывод, что слоистый алюмосиликат представляет собой именно агломераты.
3. На стр. 104 сделан вывод, что гидроксид натрия оказывает большее влияние на текстуру глин. Однако из данных табл. 2.5 следует, что более эффективной является аммиачная вода. Требуется пояснения.
4. Согласно данным табл. 2.6 после модифицирования алюмосиликатов щелочью содержание всех элементов уменьшается. Не понятно, что вместо них.
5. На стр. 122 большое внимание уделено содержанию железа. Каким образом железо влияет на процесс пилларирования?
6. На ДТА кривых (рис. 2.18) имеются экзоэффекты при температуре около 950°C, но в тексте никаких пояснений по этому поводу не приводится.
7. На стр. 126 отмечено, что после хранения пилларированных алюмосиликатов ухудшаются их текстурные характеристики. С чем это связано?

8. В главе 2 предложена схема каталитического обезвреживания сточных вод. Далее эти стоки поступят на биологическую очистку, где предъявляются жесткие требования по содержанию металлов. Как это учтено в схеме?
9. В разделе 5.5 сравниваются цеолиты X и Y (FAU) и ZSM-5 (MFI) по селективности адсорбции газов. Что здесь главное: тип цеолита (строение каркаса, размер полостей), пористая структура или свойства поверхности?
10. В разделе 5 нет четкого разграничения между порами в структуре гранул и полостями в каркасе цеолитов.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Заключение

С учетом отмеченной актуальности, научной новизны и практической значимости, диссертация Коньковой Т.В. является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком уровне. В работе приведены новые научно-обоснованные технические и технологические решения по получению и использованию катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие различных отраслей химической промышленности страны и позволяет решить экологические проблемы. Материалы диссертации соответствуют паспорту специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ в пунктах 1, 2 формулы специальности и пунктах 1, 6 области исследований.

Диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Конькова Татьяна Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора

технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (научная
специальность 05.17.01 – Технология
неорганических веществ), профессор,
профессор кафедры технологии
неорганических веществ,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр.,
д. 7, ИГХТУ, pv@isuct.ru, +7-915-833-38-58

Прокофьев Валерий Юрьевич

«21» сентября 2018 г.

Подпись Прокофьева Валерия Юрьевича заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», кандидат экономических наук, доцент

«21» сентября 2018 г.



Хомякова Анна Александровна