



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ

К. Маркса ул., 68, Казань, 420015

тел. 231-42-00, факс 238-56-94,

e-mail: [office@kstu.ru](mailto:office@kstu.ru); <http://www.kstu.ru>,

ОКПО 02069639, ОГРН 1021602854965,

ИНН/КПП 1655018804/165501001

Председателю  
диссертационного совета  
Д212.204.05 при Российском  
химико-технологическом  
университете имени  
Д.И.Менделеева, профессору

Т.А. Ваграмяну

06.09.2018 № 160-1179/6-4-2-1/03

Отзыв на диссертационную работу

Уважаемый Тигран Ашотович!

Направляем отзыв ведущей организации на диссертационную работу  
Коньковой Татьяны Владимировны, выполненной на тему: «Получение и  
модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе  
оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и  
катализаторов» на соискание ученой степени доктора технических наук по  
специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Приложение:

Отзыв на 7 л. в 2-х экз.

Проректор по научной работе

А.Н. Сабирзянов

Хацринов А.И.  
8(843)290-84-58

«Утверждаю»

Проректор Казанского национального  
исследовательского технологического  
университета по научной работе,

профессор

Сабирзянов А.Н.

2018 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Коньковой Татьяны Владимировны, выполненной на тему: «Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертационное исследование Коньковой Т.В. посвящено разработке и обоснованию научных основ получения, модифицирования и применения наноструктурированных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами катализаторов и адсорбентов для очистки и разделения жидких и газовых сред. С этой целью были решены следующие задачи:

- разработаны физико-химические основы направленного модифицирования природного алюмосиликатного сырья, в том числе пористых функциональных материалов применительно к очистке жидких и газовых сред;

- установлена взаимосвязь между методом синтеза, составом и пористой структурой полученных материалов, их каталитической и адсорбционной активностью и стабильностью в зависимости от условий хранения и эксплуатации;

- разработаны и апробированы катализаторы для окислительной деструкции органических веществ в водных растворах, сорбенты, селективные к аргону;

- разработаны технологии очистки жидких и газовых сред, проводимых с использованием полученных функциональных материалов.

### **Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства**

Диссертационная работа выполнена в соответствии с перечнем 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.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты RFMEFI58616X0028, RFMEFI58316X0014, задание №10.3814.2017/ПЧ); Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2016 г. (разделы 2.15.5 Ц, 2.15.4.М).

### **Актуальность темы**

Современная химия немыслима без проведения каталитических процессов. Разработка новых эффективных катализаторов входит в перечень критических технологий Российской Федерации. Сегодня перспективными являются исследования в области направленного синтеза новых высокоэффективных функциональных наноструктурированных материалов различного назначения, например, для использования в качестве катализаторов, сорбентов, носителей лекарственных форм, мембран, наполнителей композитов, керамики и др. Каталитические и адсорбционные процессы трудно осуществить без использования материалов, обладающих развитой нанопористой структурой. Оксидные материалы, содержащие кремний и алюминий, как природные, так и синтетические находят широкое применение и представляют значительный научный интерес, поскольку имеют широкую сырьевую базу и могут быть модифицированы с целью придания необходимых функциональных свойств.

Модифицирование алюмосиликатов путем введения металлов переменной валентности позволяет использовать их в окислительно-восстановительном катализе. Каталитическое окисление органических веществ – это эффективный метод обезвреживания газовых выбросов и сточных вод. Среди передовых окислительных процессов гетерогенный процесс типа Фентона является на сегодняшний день перспективным методом. Несмотря на большое количество публикаций в этой области вопрос стабильности катализаторов

остаётся за рамками большинства работ, кроме того, не решена проблема возможного вторичного загрязнения сточных вод в процессе катализа растворёнными ионами переходных металлов.

Другое направление применения пористых алюмосиликатных материалов – адсорбционное разделение, очистка и осушка газовых сред. Например, в современных генераторах кислорода, основанных на адсорбционном разделении воздуха с помощью цеолитов получают кислород, в котором присутствует 4,3 об. % аргона. Для получения кислорода повышенной чистоты, необходимого для медицинских и технологических задач, нужно удалить примесь аргона из продукта. Таким образом, актуальной является разработка адсорбента, обладающего высокой селективностью в отношении аргона.

Получение новых эффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов для очистки газовых и жидких сред на данный момент остаётся актуальной задачей, при этом, проблема устойчивости их пористой структуры и функциональных свойств в зависимости от условий синтеза, модифицирования и использования, а также условий регенерации недостаточно разработана.

Все это в целом свидетельствует об актуальности диссертационного исследования Коньковой Т.В.

### **Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

В работе Коньковой Т.В. научно обоснованы технологии получения и модифицирования пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения для очистки и разделения жидких и газовых сред. Определены основные факторы, позволяющие в широких пределах целенаправленно регулировать пористую структуру алюмосиликатных материалов, (состав исходного сырья, строение прекурсоров, тип гидролизующего агента, соотношение  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ , условия сушки и прокаливания).

В результате проведенного комплексного исследования катализаторов для процесса типа Фентона 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе алюмосиликатного носителя, которая определяет химическое состояние и дисперсность

активного компонента, а также активность, устойчивость к вымыванию и чувствительность катализатора к рН реакционной среды.

Установлено, что в результате пилларирования природного алюмосиликата возрастает селективная сорбция аргона по сравнению с кислородом, вследствие уменьшения щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода. Причем температура прокаливания материала в процессе модифицирования является основным фактором, определяющим селективность. Повышенная сорбция аргона высококремнистыми цеолитами, модифицированных наночастицами переходных металлов обусловлена экранированием активных центров адсорбции кислорода.

Показано, что модифицирование цеолитов типа X путем термообработки в токе азота, содержащем диоксид углерода, приводит к увеличению селективной сорбции азота. Это обусловлено 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.

Впервые изучены гидрофильные свойства пилларированных алюмосиликатных материалов и характер изменения их параметров пористой структуры при воздействии паров воды. Установлено, что устойчивость пористой структуры к влиянию влажной атмосферы прямо пропорциональна диаметру пор и содержанию алюминия в системе. В результате воздействия паров воды с последующей дегидратацией путем термообработки объем микропор пилларированного материала снижается, что обусловлено гидролизом оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве независимо от природы интеркалированного полигидроксокациона металла и условий термообработки в процессе модифицирования.

### **Значимость результатов для науки и практики**

Разработаны способы получения и модифицирования, а также технологии использования пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами адсорбентов и катализаторов для очистки жидких и газовых сред.

Разработаны и запатентованы эффективные катализаторы на основе природных слоистых алюмосиликатов и оксида алюминия и технологии обезвреживания сточных вод содержащих примеси органических веществ, предотвращающие вторичное загрязнение ионами переходных металлов.

Разработаны адсорбенты селективные к аргону для получения чистого

кислорода, включающие пилларированный монтмориллонит и цеолиты, модифицированные наночастицами Ag.

Разработана технология модифицирования цеолитов типа X, предназначенных для генераторов кислорода.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертационного исследования Коньковой Т.В. могут быть использованы заводами по производству катализаторов (ООО "Новокуйбышевский завод катализаторов", предприятия холдинга ООО «Отечественный катализатор», а также вузами, готовящих специалистов по технологии катализаторов и адсорбентов: РХТУ им. Менделеева, КНИТУ г.Казань, СПГТИ(ТУ) г.Санкт-Петербург, ИГХТУ г.Иваново и др.)

#### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования Коньковой Т.В. подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования (низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия, дифференциальный термический анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электрофорез, пламенная фотометрия, ИК-спектроскопия, УФ и видимая спектрофотометрия), а также воспроизводимостью экспериментальных данных и проверкой их при практической реализации.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.**

Диссертационное исследование Коньковой Т.В. представляет собой завершенную работу и оставляет благоприятное впечатление своей завершенностью, обоснованием и обсуждением результатов, использованием этих результатов для разработки технологий, грамотным использованием методов планирования эксперимента.

В работе созданы научные основы технологии получения и модифицирования пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с каталитическими и адсорбционными свойствами для очистки жидких и газовых сред. Выявлена взаимосвязь между условиями получения пилларированных наноструктурированных микропористых материалов из природных слоистых алюмосиликатов и их текстурными характеристиками.

Разработаны Fe- и Co-содержащие катализаторы на основе нанопористых оксидов алюминия и кремния для процесса типа Фентона и технологии обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органические вещества в широком интервале рН. Также разработана технология предварительной термической активации цеолитов типа X для процесса адсорбционного разделения воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции. В результате направленного модифицирования сорбционных свойств алюмосиликатных материалов разработаны адсорбенты селективные к аргону.

**При анализе работы были сделаны следующие замечания.**

1. В разделе «Практическая значимость» следует написать не разработана технология получения, а «разработаны способы получения и модифицирования, а также технология использования пористых наноструктурированных материалов...».

2. Следует уточнить пункты паспорта специальности, которым соответствует данная работа. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ в пункте 2 формулы специальности (Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов.) и области исследований по пунктам 1 (Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений.) и 5 (Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ).

3. В разделе 4.2 рассчитывается степень превращения щавелевой кислоты. Однако, автор не указывает методику расчета и, в частности, неясно учитывалась ли коэффициенты активности компонентов?

4. В разделе 2 автору желательно было бы установить критерий по минимальному содержанию монтмориллонита в исходном сырье для проведения эффективного пилларирования.

5. В представленных технологических блок-схемах не указаны возможные отходы и варианты их утилизации.

6. В целом диссертация оформлена грамотно. Однако, иногда встречаются опечатки (например, С.35 второй абзац), а также на некоторых графиках экспериментальные точки соединены ломаной линией (рис. 5.10 и 5.11), хотя необходимо было провести аппроксимацию.

Основные результаты работы доложены и широко обсуждены на конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в

37 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, 17 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, включая такие журналы, как «Журнал неорганической химии», «Журнал физической химии», «Теоретические основы химической технологии», «Кинетика и катализ» и др.. Это свидетельствует о высоком научном уровне полученных автором результатов. Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.

Автореферат отражает содержание диссертации.

### Заключение

Диссертация Коньковой Т.В. «Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов», является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие технологии неорганических веществ, соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым ВАК к докторским диссертациям.

Соискатель Конькова Татьяна Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ за разработку научных основ получения, модифицирования и применения наноструктурированных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами катализаторов и адсорбентов для очистки и разделения жидких и газовых сред.

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (Протокол № 1 от 04.09.2018).

Отзыв составил заведующий  
кафедрой ТНВМ КНИТУ,  
д.т.н., профессор

Хацринов А.И.