

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Клямкина Семена Нисоновича
на диссертацию Роговенко Елены Сергеевны
*«Физико-химические характеристики и газотранспортные свойства
стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических
зол»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 2.6.7 – технология
неорганических веществ

Актуальность диссертационной работы. Разделение и очистка газов относятся к числу базовых технологических процессов, широко используемых во многих областях от многотоннажного химического производства и металлургии до фармацевтической промышленности и медицины. Среди существующих методов газоразделения мембранные технологии обладают рядом существенных преимуществ, в первую очередь, более низкими эксплуатационными расходами, легкой масштабируемостью и возможностью реализации процесса в непрерывном режиме. Для каждой конкретной технической задачи необходим подбор оптимального мембранного материала, эффективность которого обеспечивается сочетанием высоких селективности и проницаемости в отношении газовой смеси определенного состава. Особенно остро эта проблема стоит в отношении смесей газов со сверхнизкими температурами конденсации (Ne, H₂, He), для которых степень разделения наиболее распространенными полимерными мембранами крайне низкая, а использование классических технологий парциальной конденсации и короткоциклового адсорбции сопряжено с высокими энергозатратами и применением специальных конструкционных материалов. В связи с этим разработка стеклокристаллических мембран, которой посвящена диссертационная работа Е.С. Роговенко, обладает очевидной актуальностью.

Научная новизна и практическая значимость. Суть предлагаемого автором подхода состоит в адаптации алюмосиликатных полых микросфер - ценосфер, образующихся при высокотемпературном сжигании угля, к мембранному разделению гелийсодержащих смесей. На основе комплексного анализа состава, структуры и физико-химических свойств ценосфер предложен метод их термической обработки, обеспечивающий достижение высокой и селективной гелиевой проницаемости. Особое практическое значение выполненного исследования связано с возможностью утилизации зольных отходов тепловых электростанций благодаря их использованию в

Получено ИХХТ СО РАН
10 января 2023
Вход № 287.8-23-08/01

качестве исходного сырья для получения перспективных функциональных материалов.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 136 страницах текста, содержит 18 таблиц и 41 рисунок и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 207 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во *введении* обоснована актуальность работы, обозначена её научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и основные задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, дано краткое содержание диссертации.

В *первой главе* «Литературный обзор» приводится общая информация о промышленных технологиях разделения газов, отмечаются особенности их применения по отношению к смесям, содержащим гелий, водород и неон. Особое внимание уделено мембранным методам: рассмотрены теоретические основы мембранного газоразделения, проведен сравнительный анализ различных типов мембранных материалов, включая полимерные, неорганические и мембраны со смешанной матрицей. Было бы полезно дополнительно отметить и металлические непористые мембраны на основе, в первую очередь, палладиевых сплавов, которым отведена важная роль в процессах получения особо чистого водорода. Отдельный раздел литературного обзора посвящен стеклянным микросферам, в том числе ценосферам, особенностям их химического, фазового, гранулометрического состава и морфологии, существующим методам их сепарации на определенные фракции. Литературный обзор завершается выводами, на основании которых автор формулирует задачи диссертационного исследования. Обзор, впрочем как и вся диссертация, написаны хорошим русским языком, тщательно выверен в плане орфографических и синтаксических ошибок и опечаток, что в кандидатских работах встречается, к сожалению, не часто.

Единственное замечание относится не столько к представленным литературным данным, сколько к авторской трактовке рассматриваемых материалов как мембран. Так, схема разделения многокомпонентной газовой смеси (рисунок 1.11) по своей сути ближе к аппаратам адсорбционного типа периодического действия, а не к мембранным модулям, хотя стенки

отдельных полых сфер, используемых в таком аппарате, и выполняют определенную мембранную функцию.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики, использованные при выполнении диссертационного исследования. Приоритетное внимание уделено разделению объектов изучения - ценосфер - на фракции, различающиеся по своему составу, размерности и морфологии. Охарактеризовано аналитическое оборудование, на котором проводилась аттестация алюмосиликатных микросфер, включая их элементный и фазовый анализ, микроскопическое исследование, определение газотранспортных характеристик; приведены уравнения, применяемые для расчета на основе экспериментальных измерений основных физико-химических параметров.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение с активным привлечением имеющихся литературных данных. Последнее хочется отметить как безусловное достоинство диссертационной работы. Во-первых, такой подход свидетельствует о том, что автор хорошо ориентируется в своей предметной области. Во-вторых, сопоставление с ранее выполненными работами делает интерпретацию собственных результатов более аргументированной.

Оценивая полученные в работе и выносимые на защиту результаты, в качестве наиболее значимого можно выделить установленное влияние термической обработки на фазовый состав и, как следствие, газотранспортные свойства стеклокристаллической оболочки ценосфер. С использованием всего комплекса доступных экспериментальных методов автор убедительно продемонстрировал, что при такой обработке происходит перераспределение компонентов в алюмосиликатной матрице, формируются новые кристаллические фазы, а плотность стеклофазы заметно уменьшается за счет уменьшения в ней содержания ионов-модификаторов. Образующаяся стеклофаза пониженной плотности обладает высокой проницаемостью по отношению к гелию, водороду и неону, превосходя по этому параметру известные из литературы и применяемые в качестве мембранных материалов силикатные стекла. Особо важно, что повышение проницаемости происходит при сохранении высокого уровня селективности в парах He/N₂ (до 35) и He/Ne (до 340), что указывает на очевидную перспективность для применения в технологиях разделения соответствующих газов.

Полученный итог является следствием объемной и скрупулезной работы, выполняемой, судя по публикациям, на протяжении практически 10 лет. В течение этого времени результаты регулярно докладывались на

Всероссийских и международных конференциях, были подготовлены и вышли из печати 8 статей в рецензируемых научных журналах, которые индексируются в системе цитирования Web of Science и находятся в перечне ВАК РФ. Практически каждый этап диссертационного исследования нашел свое отражение в этих публикациях. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Представленный к защите автореферат дает в сжатой форме адекватное представление о всей работе и ее важнейших результатах.

Большая по объему и разноплановая по содержанию работа не может не вызвать ряд вопросов, ответы на которые оппоненту не удалось найти при чтении диссертации. Есть и некоторые замечания по форме представления экспериментальных результатов и их интерпретации.

1. Автор неоднократно отмечает, что химический состав изучаемых ценосфер варьируется в широких пределах. Можно допустить, что в каждой из разделенных узких фракций разброс составов несколько меньше. Но маловероятно, что он воспроизводится во всех микросферах одной фракции с точностью до 0,01% (Таблица 3.1. в диссертации). Что приведено в этой таблице? Если это средние значения, то каков их разброс внутри каждой фракции?

2. Фазовый состав ценосфер определялся по данным рентгеновского дифракционного анализа. К сожалению, в работе представлены результаты компьютерной обработки экспериментальных данных и только две исходные рентгенограммы (рис. 3.2.). Во-первых, представление рентгенограмм, индцированных по методу Ритвельда (видимо), не отвечает общепринятым стандартам: обычно в подтверждение корректности индцирования приводят на одном рисунке экспериментальную, расчетную и разностную рентгенограммы. На рис. 3.2. обозначена принадлежность определенным фазам только части рефлексов. А остальные? И, наконец, количественный рентгенофазовый анализ - метод, изначально не обладающей сверхвысокой точностью. Он не позволяет даже зафиксировать достоверно присутствие фаз с содержанием ниже 1%, и, тем более рассчитать, это содержание с точностью до 0,1%. Данное замечание о точности анализа в определенной мере относится и к методу EDS (рис. 3.14).

3. Еще одно замечание касается анализа рентгенодифракционных данных. В Таблице 3.5. наряду с параметрами ячейки приведены рассчитанные из уширения рефлексов размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР). Учитывалась ли при расчете величина микронапряжений (в таблице она не приведена), и если да, то какой

относительно вклад этой величины в уширение рефлексов? Традиционно полагается, что только при размере ОКР менее 150-200 нм возможно зафиксировать изменение ширины рефлексов. Как были получены значения существенно большие этого верхнего предела?

4. При анализе результатов СЭМ отмечено, что ценосферы имеют наноразмерную пленку на внутренней и внешней поверхности (рис. 3.11). Известно ли что-либо о природе этой пленки, ее составе и структуре? Может ли она оказывать влияние на газотранспортные свойства?

5. При расчете газотранспортных параметров ценосфер были использованы эффективные значения толщины оболочки сфер. Судя по методике определения этой толщина (уравнение 2.2) она соответствует средней по всей узкой фракции. Однако, как видно из изображений СЭМ, даже для отдельных сфер толщина стенки величина переменная. В какой мере усредненная толщина адекватно отражает процесс? Возможно ли формирование в стенках сфер, особенно после термической обработки и перераспределения компонентов между фазами, микро- и мезопористости? Как это должно сказаться на транспорте газов?

Отмеченные замечания не являются критическими и не умаляют достоинств работы. Диссертационная работа Роговенко Елены Сергеевны «Физико-химические характеристики и газотранспортные свойства стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических зол», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 2.6.7 – технология неорганических веществ, является завершенной научно-квалификационной работой, в ходе выполнения которой автором решена весьма актуальная задача – выявлена взаимосвязь физико-химических характеристик, строения и газотранспортных свойств узких фракций ценосфер, продемонстрирована возможность применения узких фракций ценосфер в качестве высокоселективных стеклокристаллических мембран для получения высокочистых гелия, водорода и неона – имеющая существенное значение для физической химии и технологии неорганических веществ. Считаю, что диссертационная работа Роговенко Елены Сергеевны «Физико-химические характеристики и газотранспортные свойства стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических зол» по своей актуальности, научной новизне, обоснованности научных положений, выводов, практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ (п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года), отвечает паспортам специальности 1.4.4 – физическая химия и 2.6.7 – технология неорганических веществ, а её автор – Роговенко Елена Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 2.6.7 – технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
профессор кафедры химической
технологии и новых материалов

Семен Нисонович Клямкин

«09» 01 2023 г.

Семен Нисонович Клямкин

доктор химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела,
доцент, профессор кафедры химической технологии и новых материалов
ФГБОУ «Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова»

Email: klvamkin@highp.chem.msu.ru

Телефон: +7 (495) 939-45-76

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Официальный сайт: <https://www.msu.ru>

Телефон: +7 (495) 939-45-76

Подпись С.Н. Клямкина заверяю:



«__» _____ 2023 г.