

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу *Роговенко Елены Сергеевны*
«Физико-химические характеристики и газотранспортные свойства
стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических зол»
на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям
1.4.4 — Физическая химия и 2.6.7 — Технология неорганических веществ

1. Актуальность темы диссертации. Процессы разделения и очистки газов, в том числе гелия, водорода и неона, играют важную роль в современной науке и технике. Так, гелий является уникальным газом, получивший широкое применение в промышленности, медицине, космической технике и научных исследованиях. Прогнозные оценки освоения газовых месторождений Сибири и Дальнего Востока показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок. Однако производство гелия сдерживается существующими технологиями его получения такими как: криогенный, адсорбционный, мембранный, ввиду их энергозатратности, не высокой рентабельностью и другими факторами.

Основным способом получения инертных газов в промышленных масштабах является криогенный метод, основанный на последовательной низкотемпературной конденсации сопутствующих компонент смеси. Криогенная технология требует большого количества наукоемкого оборудования и затрат энергии, что обуславливает высокую себестоимость производственного газа. На данный момент не известно ни одного адсорбента, удерживающего заметное количество гелия, для использования в адсорбционном процессе выделения гелия из газовой смеси.

С другой стороны, альтернативой традиционным технологиям получения этих газов (гелия, водорода, неона) является мембранное газоразделение, преимуществами которого будет высокая производительность, низкая энергоемкость, экологическая безопасность, простота использования. Перспективными материалами для создания высокоселективных мембран являются стеклокристаллические композиты, в качестве которых могут быть использованы алюмосиликатные микросфера энергетических зол – ценосфера, образующиеся при промышленном пылевидном сжигании угля в ТЭС. Существующие материалы коммерческих мембран не обладают достаточной селективностью для разделения смесей $\alpha\text{He}/\text{H}_2$, $\alpha\text{He}/\text{Ne}$. Стеклокристаллические композиты перспективны в качестве мембран-

ных элементов для глубокой очистки газов, но их газоразделительные свойства в литературе практически отсутствуют.

Перспективной является задача управления проницаемостью и селективности стенки ценосферы с помощью изменения состава стеклофазы, очищая ее от препятствующих диффузии ионов-модификаторов.

Целью работы является — установление влияния состава и строения алюмо-силикатных стеклокристаллических мембранных материалов, полученных на основе ценосфер энергетических зол, на их газотранспортные свойства в отношении He, H₂ и Ne.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе. Получены новые стеклокристаллические мембранные материалы в широкой области составов (мас. %): SiO₂ — 56–68, Al₂O₃ — 21–38, муллит — 1–50, кварц — 0–7, кристобалит — 0–16, анортит — 0–6, стеклофаза — 30–93, на основе узких фракций ценосфер, установлена взаимосвязь состава и строения глобул с кольцевой и сетчатой оболочкой. Впервые установлено, что структурообразующими минеральными прекурсорами глобул с тонкой сплошной оболочкой являются изоморфные смеси глинистых минералов — монтмориллонит и иллит, а также Na-полевой шпат. Ценосферы с толстой пористой оболочкой формируются при участии монтмориллонита и полевых шпатов. Ценосферы с оболочкой сетчатого строения образуются преимущественно из каолинита. Формирование в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных фаз железосодержащего муллита, кварца и кристобалита с внедренными катионами алюминия, а также кальциевого алюмосиликата анортита приводит к заметному снижению содержания ионов-модификаторов в стеклофазе и уменьшению ее плотности.

Впервые выявлена зависимость газотранспортных свойств стеклокристаллических мембран на основе ценосфер в отношении He, H₂ и Ne от состава и строения оболочки. Показано, что наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO₂, формирование стеклофазы низкой плотности существенно облегчают процесс диффузии газов по сравнению с марочными силикатными стеклами. Установлено, что селективность стеклокристаллических мембранных материалов соответствуют высокому уровню: $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ — 8–35, $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$ — 22–342 при 280 °C.

Достоверность экспериментальных результатов подтверждается использованием в работе современных физико-химических методов анализа. Полученные

экспериментальные результаты согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на девяти всероссийских и международных конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в восьми статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в системе цитирования Web Of Science, и десяти тезисов докладов.

3. Научная и практическая ценность диссертационной работы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых высокоселективных мембранных материалов с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками для энергосберегающей мембранной технологии выделения гелия, водорода и неона из газовых смесей, очистки гелиевого концентрата от примесей.

4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы, включающего 207 источников. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включает 41 рисунок и 18 таблиц.

В введении дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также обосновано соответствие диссертации паспортам специальностей.

В первой главе приведён литературный обзор, состоящий из четырех частей, посвященный способам выделения и очистки гелия, водорода и неона, мембранным разделению газовых смесей, характеристикам мембранных материалов для выделения гелия и использованию полых стеклянных микросфер в качестве мембран в диффузинно-сорбционной технологии разделения газовой смеси и других приложениях.

Вторая глава посвящена описанию методик получения экспериментальных данных. Процесс проведения экспериментального исследования состоит из следующих этапов:

- 1) выделение узкой фракции образцов ценосфер из трех основных партий микросфер зол уноса, дополнительная термообработка отдельных узких фракций в окислительной атмосфере с последующей кристаллизацией фаз;
- 2) определение основных физико-химических параметров, химического и фазового состава полученных партий и их классификация по этим параметрам;

- 3) определение газотранспортных характеристик полученных партий ценосфер по отношению к гелию, водороду и неону.

В третьей главе проведён тщательный анализ структурного, химического и фазового состава оболочки исследуемых образцов ценосфер. Для каждого образца получены коэффициенты гелиевой, водородной, неоновой проницаемости стеклофазы, получены величины энергии активации и определены коэффициенты селективности. В рамках исследования состава и структуры данные обобщены и получены эмпирические зависимости коэффициента проницаемости стеклофазы от содержания оксидов модификаторов. Показано, что дополнительная термическая обработка в кислой среде модифицирует оболочку с увеличением коэффициента проницаемости стеклофазы при этом коэффициент селективности по исследуемым газам остаётся в пределах того же порядка.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Полезно было бы сделать расшифровку наименований образцов в одном месте, т. к. неудобно искать в тексте, в разных местах. Так на стр. 48 определено распределение по сериям, на стр. 56 введено обозначение для распределения микросфер по фракциям, на стр. 50 введены обозначение «vg» и «vv». Обозначение «аего» нигде не определено, а «vv» нигде не используется. Также не понятно, чем отличаются образцы с обозначением «5А», «1А».
2. На рис. 2.5 приведены морфологические типы микросфер по данным оптической микроскопии. Как описанная процедура подготовки проб гарантирует разделение микросфер на пористые-не пористые, с кристаллической структурой или без, с рельефной поверхностью и с гладкой, ведь каждый из этих признаков влияет на механизм проницаемости гелия внутрь частицы?
3. В формуле (2.4) для величины проницаемости оболочки ценосфер присутствует производная dP/dt , для которой нет обозначения в подписи. Если здесь подразумевается давление в реакторе, то эта величина будет переменной и отрицательной, т. к. давление будет уменьшаться со временем. Следовательно величина Q будет переменной и отрицательной. В этой формуле

отсутствует температура в реакторе T_1 , которая также должна влиять на массовый поток газа в микросферу. Какая физическая модель подразумевается при подаче газа в реактор, ведь при распределении газа из гребенки (1) в реактор (2) температура газа будет плавно увеличиваться до температуры реактора? За это время часть газа успеет поглотиться ценосферами, а для корректного определение величины поглощенного газа необходимо правильно определить начальные параметры в реакторе.

4. Зачем в формуле (2.5) при определении проницаемости стеклофазы делить на содержание стеклофазы V_g , ведь газ проходит через микросферу интегрально через всю оболочку, и трудно определить какой из механизмов преобладает?
5. В описании к формуле (1.12), (1.13) на стр. 36 написано «коэффициент гелиевой проницаемости прямо пропорционален содержанию в нём...», однако формулы описывают экспоненциальную зависимость. Можно ли обобщить формулы из таблицы 3.10 и добавить к ним зависимость от температуры, как в (1.12), (1.13)?

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физикохимических методов анализа.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в действующей 7 редакции от 11.09.2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Роговенко Елена Сергеевна достигла поставленной цели — разработала и ис-

следовала новый перспективный тип мембранных элементов из ценосфер энергетических зол с высокими коэффициентами проницаемости и коэффициентами селективности, которые можно использовать для процессов газоразделения. Считаю, что Роговенко Елена Сергеевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 — Физическая химия и 2.6.7 — Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук

(специальность 01.02.05 — Механика жидкости газа и плазмы),

старший научный сотрудник лаб. 4 «Физики быстропротекающих процессов»

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН

Верещагин Антон Сергеевич

10.01.2023

Почтовый адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН

Тел.: +7 (383) 330-38-04

E-mail: vereshchag@itam.nsc.ru

Подпись Верещагина А. С. заверяю

Учёный секретарь ИТПМ СО РАН,

к.ф.-м.н.

Крагова Ю. В.

