

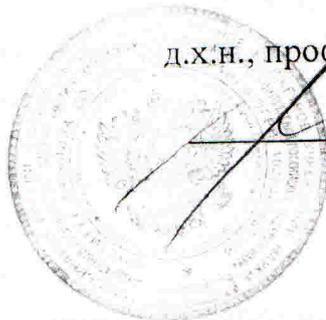
УТВЕРЖДАЮ

И.О. директора ФИЦ ИК СО РАН

д.х.н., профессор

Мартьянов О.Н.

«19»\_декабря\_2022 г.



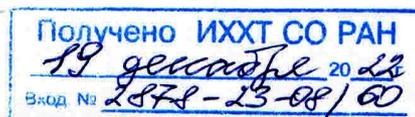
### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 темы диссертации.

В современной науке и техники процессы разделения и очистки газов играют важную роль. Не,  $H_2$  и  $Ne$  широко применяются в различных отраслях химической промышленности, металлургии, энергетике, электронике. Для выделения этих газов интерес представляет мембранная технология, преимуществами которой, по сравнению с традиционными криогенными методами, является высокая производительность, низкая энергоемкость, простота использования. Однако, на практике эффективность метода, степень и чистота извлекаемых компонентов в большей степени определяются свойствами материала мембраны. Поэтому диссертационная работа Роговенко Елены Сергеевны, посвященная созданию высокоселективных стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических зол и изучение их физико-химических характеристик и газотранспортных свойств является актуальным и крайне востребованным исследованием.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории каталитических превращений малых молекул Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН).



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

**Основные результаты работы.** Во *введении* автором представлена и 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.

*Первая глава* посвящена литературному обзору способов выделения и очистки гелия, водорода и неона. Показано, что традиционный криогенный способ производства высокочистых газов характеризуется высокой степенью извлечения компонентов, но является весьма энергоёмким. Отмечено, что мембранная технология разделения и очистки газов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с традиционным криогенным способом, а её эффективность во многом определяется физико-химическими свойствами материала мембраны. Проанализированы газотранспортные характеристики известных мембранных материалов для выделения гелия (полимеры, цеолиты, MOF, мембраны со смешанной матрицей, неорганические силикатные стекла). На основании проведенного анализа литературных данных обосновано предположение о перспективности стеклокристаллических композитов в качестве материалов для создания газоразделительных мембран, однако, отмечено, что систематические данные по их проницаемости и селективности в отношении He, H<sub>2</sub>, Ne в литературе практически отсутствуют. Предложено в качестве перспективных материалов для мембранного газоразделения рассмотреть алюмосиликатные стеклокристаллические микросферы энергетических зол – ценосферы и исследовать их газотранспортные характеристики.

*Вторая глава* носит методический характер и посвящена подробному описанию техник экспериментальных работ, включающих методики выделения из концентратов узких фракций ценосфер, методики исследования их физико-химических свойств и методики определения и расчета газотранспортных характеристик стеклокристаллических мембранных материалов.

В *третьей главе* приведены результаты исследования взаимосвязи состава, строения и газотранспортных свойств стеклокристаллических

мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер. Установлены факторы, определяющие селективный транспорт газов в стеклокристаллических мембранах различного состава и строения.

Из концентратов ценосфер летучих зол от промышленного пылевидного сжигания разных типов угля: каменного кузнецкого угля марок Г и Д (Новосибирская ТЭЦ-5 – серия Н), каменного кузнецкого угля марки Т (Московская ТЭЦ-22 – серия М) и каменного экибастузского угля марки СС (Рефтинская ГРЭС – серия R) автором выделены узкие фракции ценосфер. По химическому составу узкие фракции ценосфер представляют собой многокомпонентную систему  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  с содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 56 до 68 и от 21 до 38 мас. % соответственно. Фазовый состав узких фракций ценосфер представлен основными кристаллическими фазами: муллит (0), кварц, кальцит и аморфной стеклофазой.

Автором установлено, что с увеличением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается рост содержания фазы муллита и постепенный переход от практически стеклянной к стеклокристаллической оболочке. Игольчатые кристаллиты муллита формируются на внешней и внутренней поверхности глобул кольцевого строения, для ценосфер сетчатого строения наблюдается объемная кристаллизация оболочки.

Систематическое исследование брутто-составов и сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволили впервые определить структурообразующие минеральные прекурсоры ценосфер с тонкой сплошной оболочкой – это изоморфные смеси глинистых минералов монтмориллонита и иллита, Na-полевой шпат; для ценосфер с толстой пористой оболочкой – полевые шпаты и монтмориллонит; для ценосфер сетчатого строения – преимущественно каолинит.

Впервые показано, что высокотемпературная обработка узких фракций ценосфер приводит к формированию дополнительных кристаллических фаз дефектной структуры – железосодержащего муллита (I),  $\beta$ -кристобалита, кварца (I) с внедренными катионами алюминия, Ca-алюмосиликата анортита. При этом наблюдается снижение содержания оксидов-модификаторов  $\text{Na}_2\text{O+K}_2\text{O+CaO+MgO+Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклофазе стеклокристаллической оболочки до 10 мол. %, что, в свою очередь, приводит к заметному снижению плотности стеклофазы до уровня кварцевого стекла –  $2,2 \text{ г/см}^3$ .

Исследование газотранспортных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер энергетических зол показало, что наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем  $\text{SiO}_2$  и

формирование стеклофазы низкой плотности существенно облегчают диффузию гелия, водорода и неона. Селективность полученных новых стеклокристаллических мембранных материалов соответствует высокому уровню:  $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$  – 8-35 и  $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$  – 22-342. Эти значения соответствуют уровню селективности кварцевого стекла и значительно превышают аналогичные значения для разных типов мембранных материалов, таких как полимеры, металл-органические каркасные структуры, цеолиты, для которых селективность  $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$  в большинстве случаев не превышает 1-2.

В заключении ясно и четко сформулированы основные выводы диссертационной работы.

**По диссертационной работе Е.С. Роговенко можно сделать следующие замечания.**

1. Не понятно, чем обусловлен выбор сырья для выделения ценосфер. Почему в качестве сырья использовалась летучая зола от сжигания каменного угля Кузнецкого и Экибастузского бассейнов, а не, например, бурого угля Канско-Ачинского бассейна?

2. В работе определены структурообразующие минеральные прекурсоры, термохимические превращения которых привели к образованию ценосфер. Почему не исследовался минеральный состав исходного угля?

3. В работе исследовались газотранспортные свойства, в том числе селективность, стеклокристаллических мембран на основе ценосфер в отношении индивидуальных газов. Были ли проведены эксперименты по разделению газовых смесей?

Тем не менее, сделанные замечания ни в коем образе не снижают значимости работы, не ставят под сомнение сделанные автором выводы. Оценивая диссертацию Е.С. Роговенко в целом можно сделать заключение, что проведенная работа является комплексным исследованием, в котором 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.

**Надежность экспериментальных данных не вызывает сомнения**, так как в работе применен комплекс современных физико-химических методов анализа. Диссертация написана четким терминологически выверенным языком, содержит исключительно большой объем полезной конкретной информации. В основе диссертации лежат 8 опубликованных статей, которые индексируются в системе цитирования Web of Science и находятся в перечне ВАК РФ. Диссертационная работа Е.С. Роговенко была апробирована на ряде Международных и Всероссийских конференциях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы Е.С. Роговенко представляют научный и практический интерес для организаций, которые занимаются исследованием и разработкой новых функциональных материалов, в том числе высокоселективных мембран для получения высокочистых газов гелия, водорода, неона – ФИЦ ИК СО РАН (г. Новосибирск), ИТПМ СО РАН (г. Новосибирск), МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва) и другие организации и компании, область деятельности которых связана с газо- и нефтепереработкой и мембранным газоразделением – ПАО Газпромнефть, ПАО Роснефть и т.д.

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, по своей актуальности, научной новизне, обоснованности научных положений, выводов, практической значимости результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям ВАК РФ (п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года), а ее 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.

Отзыв на диссертацию и автореферат Е.С. Роговенко обсужден и одобрен на заседании отдела гетерогенного катализа ФИЦ ИК СО РАН, протокол заседания №12/1 от 14 декабря 2022 г.

Отзыв подготовлен главным научным сотрудником отдела гетерогенного катализа ФИЦ ИК СО РАН доктором химических наук Садыковым Владиславом Александровичем.

  
/Садыков Владислав Александрович

« 14 » декабря 2022 г.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ФИЦ ИК СО РАН.

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Тел.: +7(383) 330-67-71

E-mail: bic@catalysis.ru

Подпись В.А. Садыкова заверяю  
Ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН  
К.х.н. Казаков М.О.



  
« 14 » декабря 2022 г.