

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук Аллаяровой Дарьи Александровны на диссертацию Гариевой Гульназ Фаниловны «Кристаллизация, физико-химические и адсорбционные свойства катионообменных форм цеолита LSX», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

1. Актуальность темы диссертации

Тема диссертационной работы представляет значительный интерес. Цеолит LSX имеет важное практическое применение для адсорбционных технологий, в первую очередь, для разделения воздуха (получения кислорода и азота) методом короткоциклового безнагревной адсорбции, а также для очистки газовых сред от диоксида углерода. Разработка экономичных и воспроизводимых методов синтеза высокодисперсного цеолита LSX и его различных катионообменных форм позволяет перейти на конкурентоспособные отечественные адсорбенты. В отличие от большинства исследований, сфокусированных на дорогостоящей литиевой форме, данная работа делает практически значимый акцент на изучении более доступных и экономичных катионообменных форм (K, Ca, Mg, Zn). Таким образом, поставленные в работе задачи направлены на решение важной научно-практической проблемы.

2. Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна работы заключается в установлении ключевых зависимостей между условиями синтеза и свойствами цеолита LSX новых K-, Ca-, Mg- и Zn-форм с максимальными степенями обмена. Впервые разработана регламентированная методика получения высокодисперсного (1.9-2.0 мкм) цеолита NaK-LSX путем оптимизации стадии старения геля. Установлен фундаментальный факт низкой термической стабильности Li-формы (разрушение при 650°C) на фоне высокой стабильности Ca-формы (до 750°C). Комплексное исследование адсорбции выявило чёткие корреляции между природой катиона и ёмкостью по CO₂, N₂ и O₂, что позволяет целенаправленно создавать материалы с заданными свойствами для конкретных технологических процессов.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, являются достоверными и хорошо обоснованными. Исследования выполнены с применением современного комплекса взаимодополняющих физико-химических методов. Объем экспериментального материала достаточен для статистической значимости результатов. Полученные данные хорошо согласуются с известными литературными представлениями и в то же время вносят в них существенные уточнения и дополнения.

4. Практическая значимость результатов

Практическая ценность работы заключается в разработке готовых методик синтеза высокодисперсного цеолита LSX и его катионообменных форм. Полученные результаты позволяют создавать новые эффективные адсорбенты для замены импортных аналогов. Установленные преимущества дают технологическую основу для оптимизации процессов адсорбции CO₂ в очистке воздуха и разделении N₂ и O₂ методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

5. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 128 страницах основного текста, включая 32 рисунка, 22 таблиц и 160 ссылок на литературные источники.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описана практическая значимость работы и указаны основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации.

Во второй главе описаны используемые в работе методики приготовления и исследования физико-химических и адсорбционных свойств цеолитов LSX в катионных формах.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты исследований по разработке методов синтеза высокодисперсного цеолита LSX в различных катионообменных формах. Установлено, что старение гидрогеля при 30°C в течение не менее 48 часов позволяет получать цеолит NaK-LSX с размером кристаллов 1.9-2.0 мкм и фазовой чистотой 98-100%. Разработаны двухстадийные методики ионного обмена для получения K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм с максимальными степенями обмена при сохранении кристалличности. Изучение термической стабильности показало, что Li-форма разрушается уже при 650°C, тогда как Ca-форма сохраняет структуру до 750°C.

В четвертой главе проведено комплексное исследование адсорбционных свойств синтезированных цеолитов. Показано, что при объемном заполнении парами воды и бензола природа катиона не оказывает существенного влияния на адсорбционную емкость. Для CO₂ выявлена четкая зависимость адсорбции от природы катиона в ряду Li⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > Zn²⁺. Установлено, что Li-форма проявляет наибольшую селективность к азоту при разделении воздуха, а Ca-форма более эффективна при повышенных давлениях.

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате. По результатам исследований опубликовано 8 научных статей в изданиях,

рекомендованных ВАК. Кроме того, опубликованы материалы и тезисы 12 докладов на международных и российских конференциях.

К работе имеется **ряд вопросов и пожеланий**, которые носят, прежде всего, уточняющий характер и не влияют на выводы диссертационной работы:

1. Насколько критично влияние остаточной воды, о которой говорится в литературном обзоре (Глава 1, стр.33), на адсорбционные свойства синтезированных катионных форм цеолита LSX? Проводилась ли оценка этого влияния?

2. Почему предложенный Вами способ приготовления мелкодисперсного цеолита LSX (Глава 3, стр. 59) перспективен именно для практической реализации в промышленности?

3. Ряд замечаний относительно статистической обработки результатов эксперимента.

В диссертационной работе представлены средние значения результатов измерений, однако отсутствует систематическое представление данных о погрешностях и воспроизводимости методик. В частности:

3.1. Для ключевых характеристик (размер кристаллов, степень обмена, удельная поверхность, адсорбционная емкость) не указаны стандартные отклонения или доверительные интервалы, непосредственно в таблицах и рисунках, либо в описании к данным, что затрудняет оценку значимости наблюдаемых различий между образцами.

3.2. При сравнении свойств цеолитов LSX и X необходимо подтверждение статистической достоверности выводов.

3.3. В Главе 4 по адсорбционным исследованиям отсутствует количественная оценка погрешности снятия изотерм, особенно в области малых парциальных давлений, а также по значениям адсорбционной емкости, что наглядно бы отображала различие катионных форм.

4. Для анализа адсорбции N_2 и O_2 были получены изотермы только при одной температуре, что не позволило провести расчеты изостерических теплот адсорбции. Однако данные характеристики позволили бы напрямую объяснить наблюдаемую селективность.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение. На основании анализа диссертационного материала считаю, что тема диссертационной работы актуальна. Представлен, проанализирован и обобщен значительный объем экспериментальных данных. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне.

По объему и качеству выполненных исследований, актуальности сформулированных и решенных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что Гариева Гульназ Фаниловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доцент кафедры аналитической химии
Института химии и защиты в
чрезвычайных ситуациях ФГБОУ ВО
«Уфимский университет науки и
технологий», кандидат химических
наук (02.00.04 – Физическая химия)



Аллаева Дарья Александровна

Адрес организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»
450076, Приволжский федеральный округ, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

E-mail оппонента: suhareva470@mail.ru

Тел. оппонента: +79870294265

Дата составления отзыва «17» октября 2025 г.

Подпись Аллаевой Д.А. заверяю

Ученый секретарь ученого совета
ФГБОУ ВО «Уфимский университет
науки и технологий»



Ефименко Наталья Вячеславовна