

ОТЗЫВ

официального оппонента Бейлиной Наталии Юрьевны
на диссертационную работу Скичко Евгении Абдулмуталиповны
«Синтез углеродных нанотрубок: исследование, моделирование,
оптимизация, масштабирование, применение», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий.

Актуальность работы обусловлена высоким научным и практическим интересом к углеродным нанотрубкам и необходимостью разработки их промышленного синтеза. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для создания композитов с улучшенными механическими свойствами, а также перспективным носителем катализатора в топливных элементах. Большинство авторов сходятся во мнении, что наиболее экономически выгодным способом производства УНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих газов. Он отличается низкой себестоимостью, проводится при атмосферном давлении и относительно невысоких температурах, а также простым аппаратным оформлением и легкостью осуществления. Каталитический пиролиз позволяет получать помимо УНТ и углеродных нановолокон (УНВ) водород в промышленных объемах, является наиболее экологически чистым способом получения УНТ, т.к. при пиролизе отсутствуют выбросы углекислого газа в атмосферу.

Промышленному производству УНТ независимо от способа их получения должны предшествовать лабораторные кинетические исследования, направленные на выяснение кинетических особенностей протекания процесса синтеза при выбранных условиях (катализатор, исходный газ-предшественник углерода, температура и другие) с целью определения оптимальных условий синтеза и предполагаемого выхода УНТ. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка и оптимизация каталитического пиролиза как наиболее экономичного и экологичного метода

крупномасштабного производства нанотрубок, проведение детальных кинетических исследований и поиск высокоэффективных катализаторов, что является ключевым и обязательным этапом для перехода от лабораторного синтеза к промышленным технологиям.

Цель работы. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом углеводородных смесей переменного состава; математическое моделирование и оптимизация шнекового реактора синтеза УНТ, разработка программного комплекса для расчета созданных математических моделей.

Задачи работы. Для достижения цели работы были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Проведение экспериментальных исследований по подбору катализатора пиролиза, обеспечивающего наибольший выход УНТ.
2. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей различного состава, изучение влияния температуры и состава исходной газовой смеси, микроскопический и статистический анализ полученных результатов.
3. Построение кинетической схемы пиролиза метановодородных смесей, математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ.
4. Математическое моделирование и оптимизация синтеза УНТ на шнековом реакторе непрерывного действия.
5. Построение технологической схемы пиролиза углеводородов с получением двух целевых продуктов: УНТ и водорода.
6. Изучение возможности использования полученных УНТ в качестве носителя платинового катализатора водородо-воздушного топливного элемента.

7. Изучение возможности использования полученных УНТ в качестве армирующей добавки керамических композитов на основе оксидов алюминия и циркония.

Структура, объем и содержание

Диссертационная работа Евгении Абдулмуталиповны Скичко состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (178 наименований) и пяти приложений. Общий объем работы – 207 страниц, включая 24 таблицы и 63 рисунка.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы актуальность и научная новизна, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, указаны методы исследования и апробация полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор современных литературных данных, посвященных свойствам, применению, методам синтеза углеродных нанотрубок и кинетическим схемам каталитического пиролиза. На его основе проведено комплексное сравнение методов синтеза, в результате которого в качестве наиболее перспективного выбран каталитический пиролиз углеводородов. Всесторонне проанализированы ключевые факторы, влияющие на процесс (температура, состав смеси и катализатора), и существующие модели. На основании проведенного анализа автором сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена проведению экспериментальных исследований, позволивших научно обосновать выбор катализатора и оптимальных параметров синтеза. Методом сжигания синтезирована серия биметаллических катализаторов на основе Fe-Co, установлен состав катализатора, обеспечивающий максимальный выход углеродных нанотрубок. Кинетическими исследованиями выявлено определяющее влияние температуры и концентрации водорода на процесс. Установлено, что оптимальная температура синтеза составляет 775°C, что обеспечивает высокую скорость роста и предотвращает преждевременную деградацию

катализатора, а введение 40% об. водорода в реакционную смесь приводит к 3-4-кратному увеличению выхода УНТ за счет сокращения индукционного периода и увеличения времени стабильной работы катализатора.

В третьей главе представлена математическая модель кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок, подробно описаны стадии кинетической схемы каталитического пиролиза, учитывающей присутствие водорода в исходной газовой смеси. Особое внимание уделено анализу влияния кинетических констант отдельных стадий на вид кинетических кривых.

Четвертая глава посвящена математическому моделированию и оптимизации режима работы шнекового реактора непрерывного действия, а также разработке модели технологической схемы, включающей блок пиролиза, блок выделения водорода и блок утилизации тепла. Исследованы и описаны характеристики керамического композита на основе оксидов алюминия и циркония, армированного углеродными нанотрубками, а также свойства катодного катализатора топливного элемента с использованием нанотрубок в качестве носителя катализатора.

Приложения включают в себя рентгенограммы синтезированных образцов катализаторов, микрофотографии полученных образцов углеродных нанотрубок, экспериментальные данные по массе синтезированных углеродных нанотрубок в табличном виде, а также свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и базы данных.

Научная новизна диссертации Евгении Абдулмуталиповны Скичко заключается в:

Выявленных зависимостях скорости роста, выхода УНТ, времени дезактивации катализатора в процессе каталитического пиролиза от концентрации водорода в исходной метановодородной смеси и температуры процесса.

Автором предложено и обосновано механизмы роста УНТ, с учетом которого проведено математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом.

Разработана математическая модель полупромышленного шнекового реактора непрерывного действия, проведена оптимизация производительности реактора по УНТ.

Разработана модель технологической схемы каталитического пиролиза метановодородных смесей с получением УНТ и водорода, включающая блок пиролиза, блок выделения продукционного водорода, блок утилизации тепла пиролиза.

Достоверность полученных результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, корректным применением методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей сопоставлением с результатами экспериментальных исследований.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. Теоретическая значимость работы заключается в определении влияния соотношения металлов в активной фазе катализатора и концентрации водорода в реакционной смеси на ключевые параметры процесса пиролиза: выход, скорость роста и стабильность катализатора. Разработанная математическая модель вносит вклад в теорию химико-технологических процессов, описывая кинетику и механизм синтеза углеродных нанотрубок.

Практическая значимость исследования подтверждается тем, что автором найден оптимальный режим работы шнекового реактора, обеспечивающий высокую производительность процесса. Разработанный программный комплекс на Java представляет собой готовый инструмент для инженерных расчетов и масштабирования технологии, что открывает путь к ее промышленному внедрению для производства углеродных нанотрубок.

Рекомендации по использованию результатов

Полученные автором экспериментальные данные могут быть применены для моделирования пиролиза в различных условиях. Шнековый реактор непрерывного действия рекомендуется внедрять в проектных бюро и промышленных предприятиях, занимающихся производством углеродных нанотрубок, а также керамических композитов, армированных углеродными нанотрубками. Результаты исследования синтезированных углеродных нанотрубок в качестве носителя катодного катализатора топливного элемента свидетельствуют о перспективности проведения дальнейших работ в этом направлении.

Замечания

1. Методология эксперимента предполагала отдельное изучение влияния температуры (при пиролизе чистого метана) и концентрации водорода (при фиксированной температуре). Данный подход, однако, не позволяет в полной мере оценить кинетику процесса в условиях, когда оба фактора действуют совместно, что может быть предметом дальнейших исследований.

2. При обсуждении кинетической схемы пиролиза в диссертационной работе не рассмотрен вопрос о влиянии содержания водорода на количество формирующихся активных центров катализатора.

3. В Главе 4 при моделировании каталитического пиролиза в шнековом реакторе следовало бы учитывать продольный градиент температуры, так как при моделировании многотрубного реактора это значительно повлияло бы на результаты моделирования.

4. В Главе 4 при описании модели технологической схемы следовало бы подробнее описать, как задана реакция пиролиза в прикладном пакете, учитывались ли стадии кинетической схемы.

5. В разделе 4.7 четвертой главы диссертации представлены исследования по использованию полученных соискателем УНТ в качестве «армирующей» добавки керамических композитов на основе оксидов алюминия и циркония. Несмотря на положительный характер полученных

результатов по упрочнению композита, эта часть диссертационной работы представляется избыточной по отношению к заявленной автором цели. Тем более нельзя объяснять достижение эффекта упрочнения армирующим действием УНТ в композите при его объемном содержании в матрице в пределах 1 %. Механизм действия добавки УНТ здесь другой.

Указанные замечания являются рекомендациями к улучшению работы и не снижают положительную оценку диссертационной работы.

Соответствие диссертации предъявленным требованиям

По тематике, методам исследования диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, включая следующие направления исследований:

П. 1. Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах;

П. 2. Способы, приемы, методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещение сыпучих материалов в технологических аппаратах и схемах;

П. 4. Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратного оформления;

П. 13. Развитие теории и практики создания процессов, аппаратов, технологий, обеспечивающих создание автоматизированных цифровых производств.

Заключение

Диссертация Скичко Е.А. представляет собой завершенную, комплексную научную работу, объединяющую экспериментальные исследования, математическое моделирование и разработку комплекса программ. В диссертации исследован процесс пиролиза метана и метановодородных смесей с получением углеродных нанотрубок. Предложена кинетическая схема, позволившая описать полученные экспериментальные данные. Проведены исследования по применению синтезированных

нанотрубок в области изготовления керамических композиционных материалов и водородо-воздушных топливных элементов. Полученные результаты дают основу для дальнейших исследований, а также применения углеродных нанотрубок в промышленных масштабах.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 103 ОД от 14 сентября 2023 г., а ее автор, Скичко Евгения Абдулмуталиповна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

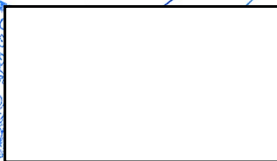
Ведущий научный сотрудник
НУИЛ «Физико-химии углей»,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник



25.09.2025
Бейлина Наталия Юрьевна

Подпись, должность, ученую степень

Н.Ю. Бейлиной заверяю



ЗАВЕРЯЮ

И.М. Исаев



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.

Рабочий e-mail, рабочий телефон: b [redacted] и, +7 [redacted] 4.