

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Хабриева Ильнара Шамилевича**
на тему **«Термодинамические основы процессов диспергирования и
экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред»** на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

В диссертационной работе Хабриева Ильнара Шамилевича «Термодинамические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред» **разработаны термодинамические основы** сверхкритических флюидных технологий диспергирования и сверхкритической экстракции.

Метод диспергирования SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical fluids), обсуждаемый в диссертации, обладает рядом существенных преимуществ, особенно в контексте получения мелкодисперсных материалов, включая полимеры и фармацевтические препараты. Во первых, этот метод является экологически чистым, так как в качестве антирастворителя используется сверхкритический диоксид углерода. Во вторых, в отличие от традиционных методов, требующих использования больших объемов органических растворителей, которые сложно полностью удалить, технология SEDS позволяет получать продукты практически свободными от остаточных растворителей. В третьих, изменяя термодинамические параметры процесса, можно точно контролировать размер и форму получаемых частиц (вплоть до наноразмеров), что важно для улучшения характеристик материалов, например, скорости растворения и биодоступности лекарств. С другой стороны, сверхкритическая экстракция (СКФЭ) – это мощная и универсальная техника, используемая в различных областях, таких как пищевая промышленность, фармацевтика и материаловедение. Этот метод использует уникальные свойства сверхкритических флюидов (СКФ), в первую очередь, воды и диоксида углерода (CO_2), для селективной экстракции соединений, а также

обладает высокой эффективностью, определяемой высоким коэффициентом диффузии сверхкритических флюидов.

Несмотря на свои преимущества, СКФЭ обладает некоторыми недостатками, главный из которых – ограниченность растворяющей способности растворителей. Хотя вода и диоксид углерода являются отличными растворителями, каждый для своего класса соединений, их эффективность заметно варьируется в зависимости от параметров состояния и сорастворителей. По этой причине крайне важно проведение исследования фазовых равновесий и растворимости изучаемых смесей для диспергирования и экстракции. Установление термодинамических и теплофизических свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидных условиях и является целью диссертации. Таким образом, **актуальность** работы не вызывает сомнений. С учетом сложности и емкости цели диссертации для ее достижения было решено большое разнообразие задач, которые можно условно разделить на три типа.

К первому типу относятся результаты автора по разработке термодинамических основ получения дисперсий и экстракции соединений. Это исследование фазовых равновесий бинарных и тройных систем на основе сверхкритического диоксида углерода, их молярная энтальпия смешения, изобарная теплоемкость полимеров и их смесей, теплота плавления смесей полимеров, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS, коэффициенты теплопроводности образцов полимерных композитов, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS.

Ко второму типу относятся построенные автором теоретические модели исследуемых процессов, а именно: описание фазовых равновесий с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT, расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии, критической плотности и размера кластера смеси в зависимости от плотности СКФ растворителя для систем: «CO₂ – н-

тетрадекан», «CO₂ – н-трикозан», «пропан – фенол», «пропан – этилбензол», «пропан – о-толуидин».

К третьему типу решенных задач относятся результаты работы, имеющие несомненную практическую значимость:

- практическая реализация очистки скважин с использованием различных экстрагентов в сверхкритическом флюидном состояниях;
- диспергирование смеси ряда полярных и неполярных полимеров;
- создание базы данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость»;
- авторские способы определения растворимости, фазовых равновесий, теплофизических свойств веществ в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии.

Решение вышеуказанных задач и составило совокупность элементов **новизны** представленной диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, главы, посвященной обсуждению критических явлений, термодинамических свойств сверхкритических флюидов, уравнению состояния (глава 1), экспериментальной части (глава 2), исследованию термодинамических основ и теплофизических свойств систем, участвующих в СКФ экстракционном процессе (глава 3), исследованию термодинамических основ процесса диспергирования веществ и материалов с использованием метода СКФ антирастворителя (глава 4), заключения, условных обозначений, списка литературы, цитирующего 410 источников, 178 рисунков и 44 таблицы.

В первой главе изложены основные принципы описания критических и околокритических явлений. Эта глава не является обзором в классическом понимании. Автор подробно описывает кроссоверный подход к описанию влияний крупномасштабных флуктуаций на критические аномалии термодинамических и транспортных свойств, поведение термодинамических свойств веществ вблизи критической изотермы. С другой стороны, обзор

дополняют собственные результаты автора, касающиеся кроссовера между «жидкоподобным» к «газо-подобным» поведением сверхкритических флюидов.

Во второй главе обсуждаются экспериментальные методы, применяемые в работе. Следует отметить, что создание экспериментальной базы для проведения исследований составляло большую часть работы соискателя. При непосредственном участии соискателя были созданы и сертифицированы большинство установок, применяемых в диссертации. К ним можно отнести:

- установка для исследования фазового равновесия пар-жидкость в бинарных и тройных системах (патент на изобретение РФ № 2751301);
- установка для определения теплофизических свойств веществ в области фазовых переходов (патент на изобретение РФ №2830045);
- установка для получения полимерной композиции по методу SEDS, (патент на изобретение РФ №2789615).

В третьей главе обсуждаются результаты работы по исследованию термодинамических основ процессов экстракции. Очевидно, что центральное физико-химическое явление процесса экстракции – фазовые равновесия бинарных и тройных систем. Этому и посвящена большая часть этой главы. Следует отметить, что автор построил эту часть работы как решение практической задачи, связанной с проблемой асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных скважин. Более того, рассматриваются асфальтосмолопарафиновые отложения отобранные на оренбургском нефтяном месторождении. По этой причине фазовые равновесия изучались для модельных систем, являющихся миметиками соединений в конкретных нефтяных скважинах. Кроме экспериментальных исследований фазовых равновесий было проведено их модельное описание на основе двух подходов: уравнение состояния Пенга Робинсона с классическими правилами смешения Ван-дер-Ваальса и PC-SAFT. В работе была использована классификация типов фазовых равновесий. Были рассчитаны параметры Кричевского термодинамических свойств вблизи критической точки чистого растворителя.

Как результат этого фундаментального исследования был определен экстрагент с наилучшей эффективностью, которым оказалась смесь пропан/бутан при сверхкритических параметрах состояния. Этот результат является одним из лучших примеров комплементарности решения фундаментальных проблем термодинамики и практических проблем нефтехимии.

В четвертой главе обсуждаются термодинамические основы и практическая реализация процессов диспергирования в сверхкритических флюидах. В ней основное внимание уделяется получению композиций термодинамически-несовместимых полимеров, таких как сополимер этилена с винилацетатом и поликарбонатом, поликарбонат и полиэтилен высокого давления, поливинилхлорид и полиэтилен высокого давления. Для этой цели были применен метод SEDs. Для изучения термодинамических параметров смешения изучаемых компонент определены энтальпии смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования. Глава также содержит математическое моделирование процесса нуклеации полимеров в процессе диспергирования по методу SEDS.

В заключении обобщены результаты исследований, даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью **обоснованы**. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, опубликованными в литературе, материалы диссертации апробированы на научных конференциях, опубликованы в профильных журналах, что и определяет ее **достоверность**.

Диссертационная работа логично изложена, структурирована, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автор рассматривает линии Видома как некие аналоги фазовых переходов. Терминологически, этот тезис вызывает возражение, поскольку фазовый переход первого или второго рода предполагает наличие сингулярности на производных термодинамических функций. В случае же линий Видома речь идет о наличии максимума на их гиперповерхности как функции параметров состояния. Автор отдает отчет этому обстоятельству и при описании линии Видома использует термин «сверхкритические фазовые переходы» в кавычках. Однако, в некоторых местах, например, стр. 20 этот термин встречается без кавычек, что дезориентирует читателя.

2. Описанию газоподобного и жидкоподобного состояния сверхкритических флюидов посвящено достаточно много места в тексте диссертации. Следует заметить, однако, что эти явления сверхкритического состояния обсуждаются через призму линий Видома, т.е. особенностей термодинамических функций. Линии Френкеля, связанные с переходом кинетических характеристик (вязкость, скорость звука) от жидкоподобного их поведения к газоподобному практически не обсуждается, хотя существенное различие положений линий Видома и Френкеля одна из важных проблем сверхкритического состояния.

3. Обсуждение результатов фазовых равновесий, основанное на классификации их типов проведено без достаточного анализа литературы. Это же замечание касается обсуждения описания фазовых равновесий в рамках уравнение состояния Пенга Робинсона.

4. Проблемы экстракции тесно связаны с растворимостью, для которой существует важная особенность, проявляющаяся в области близкой к критической точке растворителя, а именно явление ретроградной растворимости. Учет этого эффекта принципиально важен для построения оптимальных параметров экстракции. К сожалению, автор практически не обсудил это явление в диссертации.

5. В четвертой главе, автор представляет математическое моделирование процессов нуклеации полимерных частиц при диспергировании по методу

SEDs. В результате такого моделирования выделено четыре характерных стадии процесса. Однако, критического анализа модели в сравнении с такими в литературе не было проведено, что несколько снижает впечатление об этой части работы.

6. Автор предполагает, что в процессе диспергирования термодинамически несовместимых полимеров получается композит, обладающий большей, в сравнении с индивидуальными компонентами, степенью кристалличности и, вероятно, кристаллической решеткой отличной от решеток индивидуальных компонент. Гипотеза интересная, но эксперимент по рентгеновскому рассеянию, который мог бы однозначно ответить на вопрос о ее корректности проведен не был.

7. В тексте диссертации довольно много неточных выражений и опечаток. Например: стр. 20 «кривая сосуществования жидкость – газ не является квадратичным ...», стр.21 «строгие результаты и их микроскопические обоснования», стр. 22 «Когда флюид в околоскритической области (не строго в самой КТ), но корреляционный радиус все еще достаточно большой по сравнению с характерным межмолекулярным расстоянием».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным ВАК РФ к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: п.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; п.7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

Автореферат диссертации соответствует основному ее содержанию.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что диссертационная работа Хабриева Ильнара Шамилевича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором

исследований разработаны термодинамические основы определения оптимальных условий проведения процесса сверхкритической флюидной экстракции и диспегирования, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Она отвечает всем критериям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Хабриев Ильнар Шамилевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук,
директор Института химии
растворов РАН им. Г.А. Крестова



Киселев Михаил Григорьевич

25.11.2025 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
1.4.4. Физическая химия

Контактные данные:

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
Тел.: +7 (4932) 33 62 65; e-mail: mgk@isc-ras.ru

Вход. № 05-2647

« 26 » 11 2025 г.

подпись