

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе **Хабриева Ильнара Шамилевича**
«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД», представленной на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия

Диссертация Хабриева Ильнара Шамилевича представляет фундаментальное исследование, посвящённое изучению термодинамических свойств систем с участием сверхкритических флюидов (СКФ) и их применению в процессах экстракции и диспергирования.

Актуальность темы не вызывает сомнений, поскольку СКФ-технологии активно развиваются в различных отраслях промышленности, включая нефтехимию, фармакологию, полимерные материалы и играют важную роль при разработке экологически безопасных процессов.

Работа Хабриева выполнена на высоком научном уровне, отличается комплексным подходом, сочетающим экспериментальные исследования, теоретические расчёты и математическое моделирование.

Диссертация изложена на 365 стр. текста и включает введение, заключение и 4 главы, в которых дается сводка современных подходов к описанию теплофизических свойств вблизи и вдали от критического состояния (Глава 1), обсуждаются примененные в работе методики измерений, даются принципиальные схемы экспериментальных установок автора (Глава 2). Глава 3 – ключевая глава диссертации – представляет результаты проведенных экспериментов и апробации уравнений состояния различных семейств для моделирования теплофизических свойств смесей с закритическими компонентами. Глава 4 посвящена применению СКФ для получения дисперсий полимерных композиций.

Научная новизна работы. Выполненное в экспериментальной части работы исчерпывающее сопоставление с ранее имевшимися данными о фазовых равновесиях для двухкомпонентных систем с закритическим компонентом (пропан, CO_2), включая данные о критических линиях, полученные автором новые данные о неисследованных ранее смесях в широком диапазоне условий, с установлением типа Р-Т диаграмм, обилие новых данных о фазовых равновесиях с надкритическим смешанным растворителем пропан-бутан, позволивших установить его перспективность – все это оставляет впечатление проведенного выдающегося экспериментального исследования, базирующегося на огромной систематической работе, проводимой кропотливо в течение многих лет.

Разработанные автором уникальные экспериментальные установки для исследования фазовых равновесий в широком диапазоне давлений дополнены набором установок с использованием стандартных методик (измерение растворимости полимеров, теплопроводности, вязкости, плотности), что позволяет проводить комплексные исследования свойств практически важных систем. Кроме этого, автором построена уникальная установка, позволяющая получать твердые полимерные частицы с варьируемыми свойствами из раствора трудносовместимых полимеров, а также установка для проведения экстракции в надкритическом растворителе.

Автор провел подробнейший анализ возможностей описания фазовых диаграмм с закритическим CO_2 и пропаном на основе классических среднеполевых уравнений состояния - вариантов уравнений семейства PC-SAFT, и модифицированного уравнение Пенга-Робинсона, выполнил тщательную оценку параметров этих уравнений для неизученных ранее смесей, обсудил прогнозы давления насыщенного пара, теплоемкости, плотности, скорости звука для целого ряда разнообразных по химической природе веществ. Автором впервые определены параметры Кричевского для ряда веществ в надкритических флюидах; дана молекулярная интерпретация полученных значений.

Большим достоинством диссертации является ясное графическое представление всех результатов моделирования в сопоставлении с экспериментальными данными. По существу, Глава 3 диссертации может служить справочным пособием по моделированию диаграмм бинарных флюидных смесей с закритическим компонентом. Разработанная автором представительная база экспериментальных данных и параметров для набора уравнений состояния являются весомым новым научным результатом.

Для реальной нефти Оренбургского месторождения получены новые экспериментальные данные по сверхкритической экстракции углеводородов из асфальтено-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), подобраны оптимальные условия проведения процесса.

Оригинальное приложение сверхкритических растворителей для диспергирования твердых полимерных частиц исследуется автором в последней главе диссертации. При этом автор предлагает способ смешения трудноразмешиваемых полярного и неполярного полимеров с использованием надкритического антирастворителя и показывает, что на основе знания фазовых равновесий для составляющих смесей оказывается возможным управлять свойствами образующихся частиц. В этой же главе сформулирована ясная и относительно простая математическая модель процесса диспергирования полимеров, разработана ее программная реализация на языке Python.

На основании проведенных исследований автор предлагает общий алгоритм подбора оптимального сверхкритического экстрагента.

В виду **высокой практической значимости новых разработок автора** целый их ряд запатентован. По существу, автором создан экспериментальный ресурсный научно-исследовательский центр, значимость которого для проведения новых технологических разработок трудно переоценить.

Полученные данные об экстракции углеводородов и разрушении твердых остатков АСПО надкритическим смешанным растворителем открывают перспективы широкомасштабного использования разработанного в диссертации метода воздействия на АСПО при эксплуатации месторождений и транспорте нефти. Предложенная и опробованная автором схема подбора сверхкритических флюидов для диспергирования твердых полимерных композиций может быть использована при создании новых полимерных материалов с оптимальными свойствами.

Достоверность приводимых в диссертации данных и обоснованность выводов сомнений не вызывает, а полученные автором результаты с достаточной полнотой опубликованы в высокорейтинговых журналах WOS/Scopus.

Текст диссертации четко структурирован. Автореферат написан хорошим языком, ясно, сжато и отражает содержание проведенных исследований в полной мере.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Текст диссертации, в особенности в Главе 1, написан крайне небрежно и содержит множество погрешностей и опечаток. Так, на стр. 33 перепутана нумерация уравнений, обозначения на рис. 1.1 не расшифрованы, вставка в этот рисунок не несет дополнительной информации; один и тот же ученый называется Вагнером и Вернером (стр. 30), на Рис 3.6 перепутаны обозначения жидкой и паровой фаз. Параметр бинарного взаимодействия неверно назван автором «двоичным параметром», стр. 46, хотя, позже - в Главе 3 - автор уже использует устоявшийся термин. Вместо корректного перевода «конденсация-кипение» или «кривые точек росы-точек кипения» автор использует кальку с английского: «роса-пузырь»;
2. Утверждение «Это делает неприменимыми классические методы описания критического поведения веществ на основе

последовательного учета двух-, трех- и многочастичных взаимодействий между молекулами», Стр. 22, - неточно. Видимо, автор имеет в виду среднеполевые подходы, не учитывающие многочастичные корреляции;

3. Глава 1 представляет, по сути, сводку рабочих выражений для расчета термодинамических свойств. Хотя безусловно, определение инструментов для описания изучаемых систем является важным, при этом нередко за рамками остается обсуждение физического смысла приближений, на которых основаны те или иные используемые уравнения, границы их применимости. В частности, не обсуждается смысл поправок Вернера. Утверждение «кроссоверное поведение термодинамических и транспортных свойств определяется двумя параметрами, имеющих размерность длины – это волновой вектор и корреляционный радиус» нуждается в пояснении роли волнового вектора. Справедливости ради, отмечу, что параграф 1.9, написанный современно, интересно и содержательно, выгодно контрастирует с остальной частью текста этой главы;
4. Автору следовало бы сослаться на пионерскую работу Баталина и Вафиной (O.Yu. Batalin, N.G. Vafina, Global transformation of fluid structure and corresponding phase behavior. The Journal of Supercritical Fluids 203 (2023) 106081), в которой предложен оригинальный метод описания околокритического состояния вещества, позволяющий с хорошей точностью описывать фазовые диаграммы бинарных смесей, включая критические линии, в широком диапазоне условий;
5. Загадкой остается фраза: «Анализ неопределенности результатов измерения проведен как через указанный производителем интервал возможных значений на основе априорного предположения о прямоугольности функции распределения, так и статистически по типу А», поскольку нигде не поясняется, ни о какой функции распределения идет речь, ни что имеется в виду под типом А;

6. Трудно согласиться с оценкой автора как «высокочистых» использованных им реактивов: дифенила (98,3% масс., ООО "Вектон", Казань) и CO_2 (99%, ООО "ТехГазСервис", Казань).

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что диссертация Хабриева Ильнара Шамилевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой, на основании выполненных автором исследований, решена научная проблема установления термодинамических основ поведения сверхкритических растворителей, имеющая важное значение для развития технологий с их применением, в частности, для проектирования технологических процессов экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидах, что вносит значительный вклад в развитие физической химии сверхкритических флюидных систем и их применений. Представленная диссертационная работа соответствует всем критериям установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Хабриев Ильнар Шамилевич**, заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия, профессор, профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Викторов Алексей Исмаилович

е-мейл: a.viktorov@spbu.ru



Почтовый адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9;
тел.: (812) 328-97-01; е-мейл: spbu@spbu.ru.

20 ноября 2025



Вход. № 05-8648
« 26 » 11 2025г.
подпись *Фас*

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://www.spbu.ru>