

**Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Хабриева Ильнара Шамилевича
«Термодинамические основы процессов диспергирования и экстракции с
использованием сверхкритических флюидных сред»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия**

Диссертационная работа Хабриева И.Ш. посвящена исследованию термодинамических и теплофизических свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидных условиях, и использованию полученных данных для разработки научных основ этих процессов, а также их практической реализации.

Сверхкритические флюиды (СКФ) завоевали свое место как в различных сферах науки – химии, геологии, материаловедении, астрономии, так и в нефтегазовой промышленности и в области разработки инновационных технологий разделения смесей. В настоящее время особую **актуальность** приобрели технологии, основанные на использовании СКФ сред в качестве растворителей и реакционных сред в нефтепереработке и полимерной химии, что обусловлено их экологичностью, возможностью эффективно управлять процессами полимеризации, деполимеризации и смешения и, следовательно, разрабатывать инновационные полимерные материалы. Понимание механизмов процессов с участием СКФ требует знания природы фазовых превращений и структурных изменений в суб- и в сверхкритических флюидах на микроскопическом уровне.

Диссертация Хабриева И.Ш. выполнена в русле вышеперечисленных **актуальных** направлений современной химии сверхкритических флюидов, является продолжением и развитием исследований, проводимых на кафедре Теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского технологического университета.

Диссертационная работа Хабриева И.Ш. изложена на 365 страницах, включает введение, список сокращений, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы из 410 ссылок, содержит 45 таблиц и 204 рисунка.

Результаты, полученные Хабриевым И.Ш. при выполнении диссертационного исследования, обладают **научной новизной, теоретической и практической значимостью**.

В первой главе диссертант подробно описывает основные положения современной теории критических явлений в чистых флюидах на основе гипотезы масштабной инвариантности, а также основные типы теоретически обоснованных, кроссоверных уравнений состояния чистых флюидов и их применение для описания аномального поведения термодинамических свойств в околокритической

и СКФ областях состояния. Рассматриваются интерпретация сверхкритических фазовых переходов на основе концепции крупномасштабных критических флуктуаций; динамические кроссоверные явления для описания влияния флуктуаций на критический рост транспортных свойств СКФ. На основе анализа литературных данных автор делает вывод, что необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования в этой области для глубокого понимания природы сверхкритического фазового перехода и его механизма.

Во второй главе Хабриев И.Ш. детально описывает экспериментальные установки и методики исследований термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессах диспергирования и экстракции с использованием сред в СКФ состоянии.

Так, представлены: установка для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления; оригинальная экспериментальная установка по измерению растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяющая проводить исследования в диапазоне температур от 303 К до 373 К и давлении до 50 Мпа; установка для измерения коэффициентов теплопроводности полученных полимерных композитов – автоматизированная система измерения, основным компонентом которой является измеритель с зондами различной чувствительности.

Приведены результаты контрольных измерений и оценка неопределенности результатов исследований.

Охарактеризованы методы изучения вязкости АСПО (вискозиметрия), плотности АСПО, кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров (дифференциальная сканирующая калориметрия), исследования частиц (сканирующая электронная микроскопия). Описаны экспериментальные установки для экстракции углеводородов (парафинов) из АСПО и исследования кинетики процесса, а также для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS.

Таким образом, диссертантом была создана лабораторная база, обеспечившая экспериментальную реализацию поставленных в работе задач.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов жидкостной и СКФ экстракции на примере выделения углеводородов из АСПО. Установлено, что повышение эффективности процесса экстракции, направленного на достижение максимального выхода углеводородов из АСПО, существенно зависит от детального анализа и глубокого понимания характеристик фазового равновесия в бинарных системах «извлекаемое вещество–экстрагент». Объектами исследования автор выбрал бинарные и тройные системы «СО₂–углеводороды парафинового ряда», «пропан/н-бутан–углеводороды парафинового ряда», «СО₂–ароматический углеводород» и «пропан/н-бутан–ароматический углеводород».

Экспериментальные данные по фазовому равновесию были описаны и обобщены с использованием уравнений состояния CP-PC-SAFT, PC-SAFT и Пенга-Робинсона (E-PPR78). Уравнения состояния PC-SAFT и PR были применены для моделирования поведения фазового равновесия смесей «CO₂–анилин» и «о-толуидин–CO₂». Оба уравнения состояния корректно моделируют (с качественной точки зрения) критическую точку смесей, а уравнение состояния PR оказалось наилучшим вариантом для описания экспериментальных данных по фазовому равновесию.

По результатам экспериментального исследования и математического описания систем «углеводороды парафинового ряда–пропан/н-бутан» установлено, что все рассмотренные системы относятся к первому типу фазового равновесия. Переход к пропан/н-бутановой смеси позволяет изменять тип диаграммы бинарной системы (обеспечит первый тип), кроме того, критические давления для этих систем кратно ниже по сравнению с диоксидом углерода.

В четвертой главе диссертантом представлены результаты исследования термодинамических основ и теплофизических свойств систем, участвующих в процессе смешения термодинамически несовместимых полимеров с использованием метода SEDS.

Впервые с использованием метода СКФ диспергирования в модификации SEDS осуществлено смешение полярных и неполярных полимеров: поливинилхлорида и линейного полиэтилена высокого давления; СЭВА и ПК, СЭВА и бутадиев-нитрильного каучука, ПК и ЛПЭВД, полиэтилена низкого давления и СКЭПТ, ПП и СКЭПТ. Определен характер влияния термодинамических условий осуществления процесса на физико-механические показатели и морфологию композиций. Установлено, что для всех исследованных систем возможности предложенного метода по сравнению с традиционными методами смешения полимеров обеспечивают повышение теплоты плавления смесей и значительное улучшение механических свойств некоторых составов. Автор констатирует, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и, соответственно, к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

Хабриев И.Ш. получил новые экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим свойствам бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции, и установил критические аномалии вблизи критической точки СКФ растворителя для рассмотренных систем. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS.

Диссертантом впервые разработан алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые

равновесия систем, участвующих в этих процессах, что позволит повысить эффективность процесса, снизить критические параметры и улучшить продуктивность системы.

Следует особо подчеркнуть **практическое значение** проведенных Хабриевым И.Ш. исследований. Так, экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции, формируют профильный сегмент общей базы данных в области физической химии и необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий. Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам систем, участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, а также технико-технологические решения самого процесса интегрированы в базу данных ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг». Результаты исследования процесса смешения полимеров внесены в базу данных ПАО «Казаньоргсинтез».

Учитывая высокий уровень обсуждения результатов, их строгую последовательность и логичность, детальное рассмотрение собственных и литературных данных, следует признать, что нет сомнений в **достоверности полученных результатов и обоснованности сделанных на их основе научных положений, выводов и рекомендаций.**

Принципиальных замечаний к диссертации у меня нет.

В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее.

1. К сожалению, глава 1 диссертации написана достаточно небрежно, изобилует повторами и несогласованиями. Следовало бы сделать более четкий акцент на физическом смысле изучаемых процессов и, возможно, не приводить такое большое количество уравнений.

2. Остались непонятными следующие выражения:

- страница 22 «характерное расстояние межмолекулярных взаимодействий»;
- страница 56 «инженерное формирование частиц»;
- страница 129 «Фенол и его *соединения* ... демонстрируют сложные ассоциативные явления ...». В чем заключается сложность?

- страница 147 «... молекулы демонстрируют самоассоциацию, описываемую схемой 2В ...»;

- страница 211 «Разложение сложной неупорядоченной макромолекулярной структуры (отдельных функциональных групп) ...»;

- страница 263 «Полная характеристика строения вещества определяется его морфологией – совокупностью структурных образований, их формой и взаимным расположением». К чему это относится?

3. В экспериментальной части отсутствует описание хроматографического анализа. Сведения об использованных веществах (глава 3) следовало бы свести в

таблицу и перенести в экспериментальную часть, а не повторять в каждом подразделе главы 3.

4. Таблицы имеют различное оформление. В таблице 4.2 отсутствуют ссылки на известные параметры. Некоторые рисунки (например, 4.2, 4.30) подписаны некорректно, поскольку внешний вид смесей не приведен. На странице 303 неправильно указан номер уравнения 4.2, здесь и далее отсутствует расшифровка членов уравнений 4.2-4.4.

5. На мой взгляд, пункт 7 заключения можно было бы конкретизировать.

6. Список использованной литературы оформлен с некоторыми нарушениями ГОСТа, следовало привести сокращенные названия журналов. В ссылке 298 указан неверный год.

7. Диссертация, хотя и построена логично, но содержит значительное количество ненужных повторов, опечаток, неточностей, несогласований и стилистических ошибок, что затрудняет восприятие огромной проделанной работы.

Ссылаться на таблицы и рисунки следует «табл.» и «рис.» соответственно. Многие рисунки очень мелкие.

Некоторые некорректные выражения и неточности:

- страница 128 «наиболее оптимальные»;
- страницы 276: «давленческий» и 284: «давленный», правильно – «параметр давления» или «барический»;
- в разделе 3.2.3. фазовые равновесия обозначены двояко: и русскими, и латинскими буквами;
- при написании работы автор так и не определился с правильным написанием фамилии *ван Кониненбург*, встречаются и *Коненбург*, и *Конейненбург*, и *Конинсберг*.

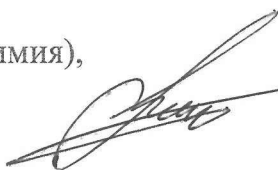
Диссертация хорошо апробирована, материалы работы неоднократно докладывались на Всероссийских и международных конференциях различного уровня. Об актуальности и значимости исследований свидетельствует также то, что они выполнены при поддержке Минобрнауки РФ, Российского научного фонда и Академии наук РТ.

Автореферат и опубликованные в научной печати работы (55 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, из них 21 статья в журналах первого и второго квартиля, 29 тезисов докладов, 1 монография, 5 патентов на изобретение РФ, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных) полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

Оценивая диссертационную работу Хабриева И.Ш. «Термодинамические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием

сверхкритических флюидных сред» в целом, считаю, что она соответствует пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.) и является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научной проблемы, имеющей существенное значение для физической химии – установление термодинамических и теплофизических свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидных условиях, с последующим их использованием для разработки научных основ этих процессов и их практической реализации, а её автор, Хабриев Ильнар Шамилевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Профессор кафедры физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»,
доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия),
профессор



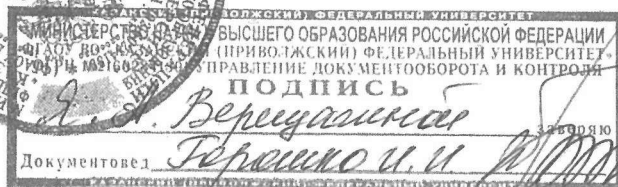
Верещагина Яна Александровна
02.12.2025 г.

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Тел. +7(843)2337606, e-mail: Jana.Vereschagina@kpfu.ru



Вход. № 05-8692
« 05 » 12 2025 г.
подпись 



Я.А. Верещагина
Геращенко И.И.

