

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сусловой Екатерины Николаевны, тема
«Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических
условиях и их интенсификация», представленную к защите на соискание
ученой степени кандидата технических наук по научной специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Сусловой Е.Н. посвящена исследованию и интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами. Люминофоры представляют собой соединения, способные преобразовывать поглощенную энергию в световое излучение. В связи с этим люминофоры активно применяются в актуальных для Российской Федерации высокотехнологичных производствах светоизлучающих устройств: светодиодов, сенсоров, OLED-дисплеев. Наиболее важным условием использования люминофоров в производстве является их высокая чистота, сохранение которой могут обеспечить аэрогели.

Аэрогели – уникальные материалы, обладающие такими свойствами как высокая удельная поверхность, низкая плотность и высокая пористость. В связи с этим аэрогели перспективны для использования их в качестве матриц-носителей функциональных соединений, в том числе люминофоров. Процессы получения аэрогелей с люминофорами должны обеспечивать и сохранять высокую чистоту получаемых материалов. Поэтому в работе предложен метод интенсификации – проведение совмещенных процессов получения под давлением в одном аппарате.

Кроме того, работа выполнялась в рамках реализации Государственного задания, посвященного разработке новых функциональных материалов на основе аэрогелей, что является дополнительным подтверждением востребованности представленной темы и ее актуальности для развития научноемких отраслей Российской Федерации.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 224 наименований и 2 приложений. Общий объем составляет 209 страниц печатного текста, включая 49 таблиц и 81 рисунок.

Во введении отражены и обоснованы актуальность работы, представлены ее новизна, научная и практическая значимости. Сформулированы цель и задачи исследования, отмечен личный вклад автора, указаны сведения об апробации работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены основные методики получения аэрогелей на основе неорганических и органических прекурсоров, а также области и направления их применения. Приведены примеры получения и использования функциональных аэрогелей. Подробно рассмотрен процесс замены растворителя, являющийся важным этапом при получении аэрогелей. Представлены основные уравнения состояния и правила смешения, необходимые для определения физико-химических свойств многокомпонентных систем. Особое внимание уделено методам математического моделирования массообменных процессов, которые протекают на отдельных этапах получения функциональных аэрогелей. Важно отметить, что рассматривались системы при суб- и сверхкритических условиях для дальнейшей интенсификации процессов путем их проведения под давлением. На основании литературного обзора были сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния. Была исследована зависимость физико-химических свойств неорганических материалов от параметров проведения золь-гель процесса (количество растворителя, тип и концентрация кислотного катализатора). Кроме того, были исследованы процессы получения органических аэрогелей на основе различных полисахаридов: альгината

натрия, пектина и хитозана. На основе полученных данных автором были предложены три способа получения аэрогелей различной природы с люминофорами: внедрение в структуру гелей готовой формы люминофора за счет его диффузии из раствора, синтез люминофора на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции непосредственно в объеме аэрогелей. В общей сложности в работе представлено порядка 90 экспериментальных образцов, для которых были проведены обширные аналитические исследования физико-химических, структурных и люминесцентных характеристик. Получены аэрогели с люминофорами, обладающие низкой плотностью, высокой удельной площадью поверхности и интенсивной люминесценцией.

В третьей главе представлены экспериментальные и теоретические исследования массообменных процессов в системах, которые возникают на этапах получения аэрогелей с люминофорами в суб- и сверхкритических условиях. Рассмотрена кинетика фазовых переходов системы «изопропанол – диоксид углерода» при различных внешних условиях. В результате были получены кинетические параметры системы, которые использовались в дальнейших исследованиях процессов получения аэрогелей под давлением.

Представлено математическое моделирование фазового равновесия двухкомпонентных систем «изопропанол – диоксид углерода» и «вода – диоксид углерода», и трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Средняя относительная ошибка между рассчитанными и экспериментальными (литературными) данными многокомпонентных систем не превысила 10%.

Теоретические данные, полученные в третьей главе, были использованы в дальнейших экспериментальных исследованиях процессов получения аэрогелей под давлением.

Четвертая глава посвящена исследованиям процессов получения аэрогелей с люминофорами в среде диоксида углерода. Экспериментально исследован процесс гелеобразования раствора полисахарида альгината

натрия под давлением. Показано, что аэрогели после гелеобразования под давлением по свойствам не отличаются от материалов, полученных при нормальных условиях.

Проведен комплекс экспериментальных исследований процесса замены растворителя в гелях под давлением. Апробировано два подхода: замена растворителя через гетерогенную и гомогенную области фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Показано, что при проведении процесса через гетерогенную область полученные аэрогели обладают неудовлетворительными качествами в следствии высокой усадки в материале. При проведении процесса через гомогенную область фазовой диаграммы были получены аэрогели с усадкой менее 6%. Данный режим проведения замены растворителя под давлением предлагается для дальнейшей интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами.

Представлены экспериментальные исследования совмещенных процессов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате под давлением для получения высокочистых аэрогелей с люминофорами. В ходе исследований удалось сократить затраты растворителя и продолжительность процесса, по сравнению с проведением этапов гелеобразования, замены растворителя и внедрения люминофора при нормальных условиях.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна диссертации

Апробировано два новых способа синтеза люминофоров в объеме аэрогелей с применением сверхкритических технологий. При проведении комплекса экспериментальных исследований процессов получения аэрогелей с люминофорами различной природы оценены факторы, влияющие на физико-химические, структурные и люминесцентные свойства.

Экспериментально исследована кинетика фазовых переходов в двухкомпонентной системе «изопропанол – диоксид углерода» при

различных внешних условиях. Изучено влияние высокопористого геля на скорость массообменных процессов.

Проведены экспериментальные исследования процесса гелеобразования и замены растворителя в гелях под давлением. Изучено влияние фазового равновесия системы на ход процесса замены растворителя под давлением при получении аэрогелей.

Исследована возможность интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами за счет проведения этапов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате под давлением.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

Разработаны процессы получения аэрогелей различной природы с люминофорами тремя способами: внедрение люминофора на этапе замены растворителя, синтез люминофора на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции. Полученные результаты подтверждены многочисленными публикациями и патентом РФ №2757593.

Получены органические аэрогели с люминофорами, которые могут быть использованы в качестве медицинских изделий для диагностики и терапии социально значимых заболеваний.

Установлено влияние внешних факторов на кинетические параметры многокомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода». Полученные данные позволяют сократить время и ресурсы, необходимые для проведения массообменных процессов, протекающих при получении аэрогелей различной природы в суб- и сверхкритических условиях.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Достоверность результатов работы подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных аналитических методов и стандартизованных методик. Для математической модели кинетики процесса СКФ сушки проведено сравнение

расчетных и экспериментальных данных. В работе использованы известные методы математического и компьютерного моделирования, вычислительной гидродинамики.

Научные положения апробированы на международных и российских конференциях, опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Достоверность полученных результатов также определяется выполнением диссертационной работы в научной школе с богатым успешным опытом в области исследования химико-технологических процессов.

Замечания и рекомендации

Основные положения работы достаточно аргументированы и вносят вклад, как в теорию, так и в практику реализации новой технологии. В то же время при анализе представленного материала возникли следующие замечания:

1. При исследовании фазовых равновесий термодинамические параметры (давление и температура), как и чистота образцов, являются ключевым вопросом. В работе при описании экспериментальной установки не приводятся характеристики датчиков и измерителей температуры и давления, а также точность измерений этих величин, хотя это критически важно для работы, посвящённой фазовым равновесиям. Так как небольшие изменения давления и температуры могут привести к смещению фазового равновесия.

2. Диссертант пишет (раздел 3.3.2), что чем ближе параметры системы «вода – диоксид углерода» к сверхкритическим, тем заметнее изменение плотности жидкой фазы. Однако это высказывание не совсем корректно. Научная литература располагает результатами исследований данной системы при давлениях до 100 МПа и температурах до 1000 К. Установлено, что фазовое поведение системы «вода – CO₂» относится к фазовому поведению III типа по классификации Скотта и Кониненбурга или к V типу по Уильямсу. То есть данная система не имеет общую критическую

точку. И в данном случае правильнее было бы говорить о критических точках индивидуальных компонентов, но не для бинарной системы.

3. При осуществлении способа синтеза люминофора в объёме аэрогеля с применением сверхкритической адсорбции, автор в рамках процесса СКФ адсорбции выбрал давление 12 МПа и интервал температур 313-333 К. При этом важным параметром, влияющим на время осуществления процесса, является растворимость $8-hq$ в СКФ диоксиде углерода, которая в свою очередь сильно зависит от давления и температуры. Так, из литературных источников известно, что растворимость $8-hq$ в СКФ диоксиде углерода при 12 МПа и 328 К составляет 0.00495 мольн. доли, тогда, например, при той же температуре, но при давлении 25 МПа – 0.009 мольн. доли, что в два раза выше. В связи с чем, возникает вопрос выбора такого значения давления при осуществлении процесса адсорбции.

4. Для интенсификации процессов СКФ сушки автором проведено исследование кинетики фазовых переходов в бинарной системе «изопропанол – диоксид углерода» в интервале температур 313-333 К и в диапазоне давлений 6.3-7.8 МПа. При этом процесс СКФ сушки осуществлялся при давлении 12 МПа и температуре 313 К. Эти параметры СКФ сушки выбраны по результатам исследования фазовых равновесий?

5. В работе не приведена оценка неопределенности значений экспериментальных данных по фазовым равновесиям.

6. Имеются незначительные недостатки при оформлении таблиц, рисунков и списка литературы.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Выполненное исследование указывает на высокий профессиональный уровень соискателя. Диссертация прошла хорошую апробацию и достаточно полно опубликована.

Соответствие диссертации предъявляемым требованиям

Диссертация Сусловой Е.Н. «Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях и их интенсификация» соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий по направлениям исследований: «фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах», «способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещения сыпучих материалов в технологических аппаратах и схемах», «способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратурного оформления», «принципы и методы синтеза и совершенствования ресурсосберегающих химико-технологических систем и производств», «методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы», «создание новых процессов и аппаратов в химической технологии, позволяющих получать изделия заданного состава и формы на основе различных материалов». Соискателем представлено необходимое количество публикаций, содержание которых достаточно полно отражает содержание диссертационной работы. Результаты работы представлены на 1 научной конференции всероссийского и 7 научных конференциях международного уровня. Оформление диссертации и автореферата выполнено в соответствии с требованиями, изложение диссертации выстроено логично. Содержание автореферата в полной мере отражает содержание диссертации. Диссертация Сусловой Е.Н. соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в РХТУ им. Д.И. Менделеева и положением о диссертационном совете РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Заключение

Диссертационная работа Сусловой Екатерины Николаевны на тему «Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях и их интенсификация» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача сохранения высокого качества люминофоров при хранении за счет их внедрения или синтеза в объеме аэрогелей. Кроме того, был предложен способ интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами, который не только позволяет сохранять высокую чистоту материалов, но и сократить затраты времени и реагентов на процессы получения. Автором было проведено большое количество экспериментальных, аналитических и теоретических исследований. Суслова Екатерина Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент

Профессор кафедры «теоретических основ теплотехники» ФГБОУ ВО
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

д.т.н., доцент

X / 10.11.2022.

Хайрутдинов Венер Фаилевич

Адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015, г. Казань,
ул. Карла Маркса, д. 68.

Телефон: +7 (843) 231-42-16

E-mail: kvener@yandex.ru

