

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Нгуен Ван Зуи
«Процессы получения гибридных аэрогелей из компонентов кокосового волокна»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность темы исследования. При решении задач стратегического развития химической промышленности важное значение имеют теоретические и прикладные научные исследования, направленные на создание химических производств переработки возобновляемого растительного сырья с высоким уровнем экономичности, энерго – и ресурсосбережения и экологической чистоты (Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года, приказ Минпромторга России и Минэнерго России от 8.04.2014 г. № 651/172). В связи с этим, диссертационная работа Нгуен Ван Зуи нацелена на разрешение накопившихся противоречий в области развития процессов и аппаратов переработки кокосового волокна и получения гибридных гелей и косметических средств на их основе с использованием предлагаемых автором способов, приемов и методов исследования и создания этих процессов.

В диссертационной работе исследуются процессы экстрагирования ценных компонентов из кокосового волокна (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина), возможность и перспектива их последующего использования для получения гибридных аэрогелей с уникальными свойствами, что открывает широкие возможности для производства экологически чистых биоразлагаемых материалов, широко применяемых в биомедицинской, фармацевтической и косметической отраслях.

К актуальности работы следует отнести и то обстоятельство, что она выполнялась соискателем Нгуен Ван Зуи в соответствии с договором о стратегическом сотрудничестве России и Социалистической Республики Вьетнам до 2030 года и с перспективой до 2045 года в части разработки передовых технологий переработки возобновляемого растительного сырья, имеющих важное хозяйственное значение для развития обеих стран.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 192 наименований. Общий объем составляет 178 страниц печатного текста, включая 22 таблицы и 98 рисунков.

Во введении приведены общая характеристика работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ объекта исследования и разработки – технологических процессов и способов получения гибридных аэрогелей на основе продуктов разделения биомассы кокосового волокна, а также представлены обзоры: 1) способов переработки биомассы в отдельные компоненты, включая целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин; 2) характеристик и свойств различных аэрогелей и перспективных областей их применения; 3) математических моделей и пакетов прикладных программ для моделирования процессов и аппаратов получения гибридных аэрогелей из компонентов кокосового волокна.

В главе приводится анализ физических, физико-химических, химических и биологических способов предварительной обработки биомассы, на основании которого автор вполне обоснованно считает, что выбор оптимального способа предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы зависит от конечной цели этого процесса, его экономической эффективности и экологической безопасности. Делается вывод о необходимости проверки экспериментальным методом эффективности способов экстракции из кокосового волокна: а) лигнина химическими методами; б) гемицеллюлозы гидротермальным методом; в) целлюлозы и лигнина гидротермальным методом в сочетании с этанолом и CO_2 , интенсификации процесса экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина с использованием физико-механических воздействий и «сверхкритического» диоксида углерода, т.е. находящегося в состоянии при температуре выше критической температуры газа.

В качестве способов получения гибридных гелей в главе проанализированы золь-гель метод и процесс сушки при температуре выше критической температуры газа (в диссертации она называется "сверхкритической" сушкой), физико-механические свойства гибридных аэрогелей с целью оценки их пригодности для конкретных областей применения.

Представлен обзор моделей и пакетов программ для моделирования технологии сверхкритической экстракции на микро- и макроуровнях. На основе анализа научной литературы определены задачи диссертационной работы, для решения которых представлена стратегия.

Во второй главе рассмотрены химические способы осуществления процесса экстракции компонентов из кокосового волокна с использованием органических растворителей (этанол и 1,4 – гексан в сочетании с катализатором NaOH) и с различными физико-механическими воздействиями (перемешивание, ультразвук) на среду: этанольно-щелочной экстракции при перемешивании среды; экстракции в среде толуола и 1,4-диоксана; экстракции в среде толуола и 1,4-диоксана при перемешивании среды; экстракции в среде 1,4-диоксана с предварительной подготовкой кокосового волокна в воде.

Анализ диаграммы эффективности процесса экстракции лигнина из кокосового волокна различными химическими способами показывает, что наибольший выход наблюдается при

этанольно-щелочной экстракции при перемешивании среды (~34 %). При этом автор отмечает, что при экстракции лигнина использование сильнощелочных или кислотных реагентов приводит к разрушению естественной структуры лигнина, а высокий расход химических веществ обуславливает негативное воздействие на окружающую среду. В результате автор приходит к идее разработки и исследования нового подхода для разделения кокосового волокна на компоненты гидротермальным методом с использованием соразтворителей – этанола и "сверхкритического" углекислого газа.

Экспериментальным методом определены режимные переменные осуществления процесса экстракции гемицеллюлозы по способу гидротермальной обработки: температура процесса – 130°C, давление пара – 3 бар, скорость перемешивающего устройства – 200 об/мин, время процесса – 15 мин, размер частиц кокосового волокна – 0,1 мм, соотношение содержания кокосового волокна и воды – 1:20, при которых достигается наибольший выход гемицеллюлозы – 68 %. Предлагается подход к интенсификации процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным способом за счет использования в качестве соразтворителя "сверхкритического" углекислого газа. Установлено, что при проведении гидротермальной обработки кокосового волокна с использованием CO₂ при температуре 120°C и давлении 120 бар в течение 15 минут выход гемицеллюлозы повышается до 80%.

Определены режимные переменные осуществления процесса экстракции лигнина по способу гидротермальной обработки: температура процесса – 110°C, давление пара – 120 бар, скорость перемешивающего устройства – 200 об/мин, время процесса – 15 мин, размер частиц кокосового волокна – 0,1 мм, соотношение содержания кокосового волокна и воды – 1:20, при которых достигается наибольший выход гемицеллюлозы – 65 %.

После экстракции гемицеллюлозы и лигнина полученный твердый остаток подвергается процессу отбеливания для восстановления целлюлозы, а далее целлюлоза, полученная из кокосового волокна, подвергалась процессу кислотного гидролиза для получения наноцеллюлозы с размерами частиц в диапазоне 30-50 нм. Структурные характеристики выделенных гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы были проанализированы автором с помощью современных инструментальных средств ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, ¹H ЯМР –спектроскопии, термогравиметрического анализа и сопоставлены с литературными данными и коммерческими образцами.

Третья глава посвящена разработке способов и приемов получения гибридных аэрогелей из экстрагированных компонентов кокосового волокна (лигнин, наноцеллюлоза) на базе различных матриц (диоксид кремния, хитозан, альгинат). Трудности решаемых задач при этом очевидны: необходимы специальные приемы подготовки образцов лигносульфоната, лигнина и

наноцеллюлозы на отдельных стадиях приготовления исходных растворов, разработка аппаратурно-технологического оформления процессов гелеобразования и "сверхкритической" сушки. Они связаны с недостатком знаний свойств и режимов функционирования отдельных стадий будущего проектируемого технологического процесса получения гибридных аэрогелей из компонентов кокосового волокна и химических солнцезащитных фильтров с лигнином.

Исследовались режимы проведения процессов гелеобразования и сушки, проводит комплексную оценку физико-химических свойств (удельной поверхности, объема пор, плотности и др.) и областей применения полученных гибридных аэрогелей с использованием современных инструментальных средств диагностики и методик обработки экспериментальных данных.

В главе показано, что лигнин и целлюлоза обладают большей привлекательностью по сравнению с синтетическими компонентами при их применении в биомедицинской, фармацевтической и косметической отраслях.

В четвертой главе демонстрируется процедура компьютерного моделирования технологического процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна, выполненная с использованием пакета прикладных программ Unisim Design R500, включающая этапы: предварительного анализа технологического процесса как объекта математического моделирования; выбор из имеющегося набора в пакете аналитической структуры математической модели; анализ применения для расчета элементов технологической схемы процесса гидротермальной экстракции с учетом конструкции установки, свойств перерабатываемых веществ и уравнений значимых физико-химических явлений; получение экспериментальных данных об исследуемом технологическом процессе методом активного эксперимента на лабораторных установках; определение (выбор из рекомендуемых в пакете) вектора параметров математической модели; анализа и обеспечения адекватности результатов компьютерного моделирования по экспериментальным данным активного эксперимента исследуемого технологического процесса в лабораторных условиях; коррекции (в случае необходимости) технологической схемы.

При описании кинетики процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна принимаются следующие допущения: 1) каждый компонент подвергается разложению независимо друг от друга в соответствии с многоступенчатым разветвленным механизмом химических реакций первого порядка; 2) механизм термохимического преобразования целлюлозы характеризуется первой стадией деполимеризации, в результате которой образуется активная целлюлоза (летучие вещества при этом не выделяются); 3) активная целлюлоза разлагается по двум конкурирующим реакциям: основной, в результате которой образуется

глюкоза, и более медленной реакции, развивающейся с образованием угля и газов; реакция разложения преобладает над реакцией образования смолы при температуре $T > 750 \text{ K}$.

С учетом принятых допущений и в соответствии с многоступенчатой кинетической схемой гидротермальной переработки кокосового волокна соискателем было выбрано 19 уравнений химических реакций первого порядка и соответствующие аррениусовские зависимости кинетических констант от температуры.

Используемая компьютерная модель технологического процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна учитывает только три основных компонента – целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, а для анализа адекватности компьютерной модели использовалась "невязка" между расчетными и экспериментальными значениями выходов этих компонентов. Вещества, отсутствующие в библиотеке пакета прикладных программ Unisim Design R500, были описаны в виде псевдокомпонентов на основе их молекулярной массы и плотности.

В компьютерной модели использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона-Стрижека-Веры (PRSV), описывающее поведение реальных, неидеальных, многокомпонентных смесей без электролита, учитывающее наличие "сверхкритического" диоксида углерода и многополярность компонентов термодинамической системы.

Компьютерное моделирование проводилось в соответствии с принципиальной аппаратурно-технологической схемой процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна, в качестве химического реактора использовалась модель реактора объемом 300 мл с идеальным перемешиванием среды.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Автор достаточно корректно использует известные научные и вычислительные методы (процессов и аппаратов химической технологии, системного анализа, физического и математического моделирования) обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Автором изучены и критически анализируются известные достижения и теоретические положения других авторов по теме диссертации (И.В. Смирновой (Гамбургский технический университет), П.А. Гурикова (Гамбургский технический университет, Германия), Стивена Штайнера (Aerogel Technologies (США)), Гарсия-Гонсалеса (Университет Сантьяго-де-Компостела), Кен Эрки (Университет Коч, Турция) и др.) по физико-химическим и инженерным основам процессов экстракции компонентов кокосового волокна химическими и гидротермальными методами, разделения кокосового волокна гидротермальным методом в том числе с использованием этанола и "сверхкритического" диоксида углерода, получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы, методам компьютерного и физического моделирования.

Для подтверждения теоретических положений диссертации Нгуен Ван Зуи проводятся экспериментальные исследования с использованием пилотной установки для проведения гидротермальной обработки кокосового волокна с использованием этанола и "сверхкритического" диоксида углерода, целью которых является изучение процесса экстракции компонентов кокосового волокна гидротермальным методом, интенсификация процесса за счет совмещения интенсивного перемешивания среды, высокого давления и температуры, определение режимов функционирования установки, при которых достигается максимальный выход гемицеллюлозы и лигнина. Соответствие полученных образцов гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы, наноцеллюлозы коммерческим продуктам доказано с использованием аналитических методов и современных инструментальных средств ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, ^1H ЯМР –спектроскопии, термогравиметрического анализа кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Обоснованность результатов, выдвинутых Нгуен Ван Зуи, основывается на согласованности данных экспериментальных исследований и научных выводов.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и экспериментальных стендов, оборудованного высокоточными инструментальными средствами измерений, современных средств и методик проведения исследований.

Научная новизна

В качестве новых научных результатов диссертантом выдвинуты способы и приемы исследования методов экстракции лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы из кокосового волокна с использованием экологически чистых растворителей (воды, этанола, "сверхкритического" диоксида углерода) и с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы.

Разработан перспективный гидротермальный способ экстракции компонентов из кокосового волокна в условиях взаимного влияния гидродинамики, тепло- и массообмена, в котором в качестве растворителя используется "сверхкритический" флюид, и осуществлено совершенствование аппаратного оформления процесса экстракции; определены режимные переменные, обеспечивающие выход лигнина на уровне $\sim 65\%$, гемицеллюлозы – $\sim 80\%$ и целлюлозы $\sim 90\%$.

Экспериментальным методом изучены закономерности формирования структуры и характеристик гибридных аэрогелей от содержания компонентов кокосового волокна; синтезированы аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната, хитозана и лигнина, альгината и лигнина, диоксида кремния и лигнина, диоксида кремния и наноцеллюлозы с

улучшенными структурными свойствами; определены зависимости степени поглощения ультрафиолетового излучения от концентрации лигнина в косметических солнцезащитных фильтрах.

Научной новизной и ценностью обладают процедура построения компьютерной модели и метод моделирования с использованием пакета прикладных программ Unisim Design R500 технологического процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна, позволяющий проводить вычислительные эксперименты по исследованию свойств и режимов функционирования проектируемого технологического процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна, рассчитывать материальный и энергетический балансы производства в соответствии с предлагаемой аппаратурно-технологической схемой, решать задачи оптимизации режимов функционирования и оптимального проектирования промышленных установок гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

Практическая значимость

Определяется решением важной хозяйственной проблемы создания гидротермального метода разделения кокосового волокна в том числе с использованием этанола и "сверхкритического" диоксида углерода с позиций энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности и надежности; получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы с улучшенными структурными свойствами, а также химических солнцезащитных фильтров с лигнином.

С использованием теории процессов и аппаратов химической технологии, системного подхода, методов физического и математического моделирования соискателем разработаны новый экологически безопасный, высокоэффективный и обладающий большим потенциалом для промышленного применения гидротермальный метод разделения кокосового волокна и способы получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина и наноцеллюлозы.

Результаты работы Нгуен Ван Зуи обладают высокой практической значимостью и могут быть востребованы на предприятиях химической, фармацевтической и косметической отраслей промышленности.

Замечания по диссертационной работе

1. В обзорной главе желательно было бы представить: количественные характеристики веществ (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза), достижение которых позволило бы предположить, при производстве каких конечных продуктах они могли бы использоваться; сравнительный анализ численных характеристик эффективности способов интенсификации процесса экстрагирования (ультразвуком, СВЧ-излучением и др.); сравнительный анализ растворителей и целесообразности их совместного использования; режимы и вещества для

производства аэрогелей; подходы к сушке рассматриваемых веществ; сравнительный анализ режимов и механизмы реализации рассматриваемых процессов; анализ методов анализа получаемых веществ; анализ аппаратного оформления; показатели эффективности реализуемых процессов и их целевые значения.

2. Разделы глав 2 и 3, посвященные экспериментальным исследованиям, начинаются со схем (рис. 2.2– 2.6, 2.15, 2.21, 2.29, 2.37, 2.40, 3.3, 3.8, 3.14, 3.20, 3.25) в которых представлены численные значения параметров их реализации (вещества, температура, давление, время проведения и т.д.). Из текста диссертации не понятно, почему были выбраны именно такие подходы и режимы их реализации? Каковы целевые характеристики получаемых веществ? Почему не были спланированы факторные эксперименты, позволяющие получить математическое описание для обоснованного выбора наилучших режимов реализации процессов?

3. В таблице 2.2 представлены параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния температуры на выход гемицеллюлозы. Не совсем понятно, изменялась ли в данном эксперименте только температура или одновременно менялись и давление (1.2-30 бар) и температура (80-190 С)?

4. На рисунке 2.7 представлено сравнение выхода лигнина, полученного разными методами. Не совсем понятно, является ли это сравнение оптимальных режимов реализации данных методов и насколько такая характеристика может быть использована для отбора наиболее эффективного?

5. На рисунке 2.8 представлены несколько отличающиеся ИК-спектры образцов лигнина (М1-М5). Можно ли сделать вывод о значительном влиянии методов получения лигнина на его состав и функциональные свойства, требуемые для получения разных аэрогелей?

6. Почему при сопоставлении способов интенсификации массообмена с помощью мешалки и ультразвуковой обработки соискатель отдал предпочтение мешалке, не смотря на более сложный способ конструирования герметичного перемешивающего узла в аппарате высокого давления и возможности более гибко управлять ультразвуковым воздействием за счет изменения частоты, мощности, режима и времени обработки?

7. Из описания результатов не понятно – были ли достигнуты требуемые характеристики аэрогелей с использованием полученных на стадии экстрагирования веществ?

8. Каким образом автору удалось подобрать кинетические константы (предэкспоненциальные множители и энергии активации) многоступенчатой кинетической схемы гидротермальной переработки кокосового волокна, включающей 19 химических реакций, обеспечившие адекватность компьютерной модели (относительные погрешности рассогласования экспериментальных и расчетных по модели данных составили: 3,74 % по

выходу гемицеллюлозы; 3,62 % по выходу лигнина; 3,93 % по выходу целлюлозы), поскольку задача структурной и параметрической идентификации компьютерной модели в диссертации не ставилась и не решалась?

9. На сколько предлагаемый в 4 главе подход к моделированию технологических процессов получения аэрогелей с использованием коммерческого программного пакета Unisim Design R500 может быть успешно использован для моделирования и масштабирования оборудования технологических стадий?

Общая характеристика диссертационной работы

Отмеченные недостатки не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, являющейся законченным научным трудом, имеющим обоснованную научную новизну и практическую ценность в области способов, приемов и методик исследования процессов экстракции компонентов кокосового волокна (в условиях взаимного влияния гидродинамики, тепло- и массообмена) и процессов получения гибридных аэрогелей с улучшенными структурными свойствами.

Соискателем Нгуен Ван Зуи выполнено обобщение научных достижений и изложены новые научно обоснованные теоретические, технологические и технические решения, нацеленные на повышение эффективности способов и приемов исследования методов экстракции лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы из кокосового волокна с использованием экологически чистых растворителей (воды, этанола, "сверхкритического" диоксида углерода) и с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы, а также синтез аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната, хитозана и лигнина, альгината и лигнина, диоксида кремния и лигнина, диоксида кремния и наноцеллюлозы с улучшенными структурными свойствами.

Все теоретические положения диссертации достаточно полно отражены в научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, включая действующий перечень изданий ВАК РФ, международные базы WOS, Scopus, и апробированы на международных и всероссийских научных и научно-практических конференциях. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Нгуен Ван Зуи на тему «Процессы получения гибридных аэрогелей из компонентов кокосового волокна» соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в части: п. 5. Способы, приемы, методология исследования химических процессов, протекающих в условиях взаимного

влияния на них гидродинамики и тепломассообмена, совершенствование их аппаратного оформления; п. 9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы; п. 10. Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов.

Диссертация отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И.Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, а ее автор Нгуен Ван Зуи заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заведующий кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», доктор технических наук (05.17.08, 05.13.01), профессор

_____ Дворецкий Дмитрий Станиславович
« 3 » июня 2025г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Тамбовский государственный технический университет»

392000, Тамбовская область, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2

Тел. 8 (4752) 639442, 637815, E-mail: biex.ru

