

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор по развитию
акционерного общества

«Росхимзащита»,

д.т.н., профессор



В.Г. Матвейкин

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Федотовой Ольги Вячеславовны
«Процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах,
криотропное гелеобразование и сушка», представленную к защите на
соискание ученой степени кандидата технических наук по научной
специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
(технические науки)

Актуальность темы исследования.

Развитие отечественной науки и технологий в области получения передовых материалов является на сегодняшний день одним из приоритетных направлений Российской Федерации. В связи с этим актуальной задачей является создание инновационных методов получения новых функциональных материалов, при этом особую значимость приобретает разработка и внедрение наноструктурированных материалов на основе возобновляемых биополимеров, которые позволяют решить следующие задачи: снизить зависимость от импортных синтетических полимеров и обеспечить переход на экологически устойчивые производства.

В диссертационной работе представлены методы получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с использованием гидротермального процесса переработки целлюлозы в субкритической воде. Целлюлоза является наиболее распространённым и доступным возобновляемым биополимером. Благодаря своим физико-химическим свойствам материалы на основе целлюлозы представляют интерес для создания новых композиционных материалов. Использование суб- и сверхкритических флюидов для переработки целлюлозы является перспективным и

экологически безопасным подходом, практически не представленным в отечественной научно-технической литературе.

В данной работе были разработаны технологии для получения высокопористых материалов на основе целлюлозы, которые могут быть использованы в фармацевтике и биомедицине, в качестве сорбентов, например, для очистки воды от нефтяных загрязнений.

При этом большое количество отходов, содержащих целлюлозу, являются неиспользованным ресурсом, что определяет актуальность разработки технологий их переработки. Таким образом, в данной работе была разработана технология переработки бумажных отходов и получения высокопористых материалов на их основе.

Следует отметить, что работа была выполнена в рамках реализации Государственного задания по теме «Иерархические пористые материалы для персонифицированных имплантатов и изделий медицинского назначения», что является дополнительным подтверждением актуальности представленной работы.

Основное содержание работы.

По структуре диссертационная работа включает введение, четыре главы, заключение и список литературы из 137 источников. Общий объём составляет 135 страниц текста, 13 таблиц и 54 рисунка. Каждая из глав завершается выводами, в которых обобщены полученные результаты.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы в области переработки целлюлозы, получения нанокристаллической целлюлозы различными методами, приведены установки для их реализации, описаны свойства суб- и сверхкритических флюидов. Подробно рассмотрены методы гелеобразования (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением CO₂). Особое внимание уделено описанию

процесса сверхкритической сушки, позволяющей получить высокопористые аэрогели на основе целлюлозы с сохранением исходной пористой структуры.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса переработки целлюлозы в субкритической воде и получения нанокристаллической целлюлозы. Описана экспериментальная установка и методика проведения гидротермального гидролиза. На основе плана полного факторного эксперимента исследовалось влияние трёх ключевых параметров процесса (температуры, давления, времени) на выход НКЦ и получено уравнение регрессии, устанавливающее зависимости этих показателей. Установлено, что максимальный выход продукта 32,0% достигается при температуре 200 °С, давлении 20 МПа и времени 3 часа. Комплексное аналитическое исследование полученной НКЦ включало фурье-инфракрасную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, динамическое светорассеяние, сканирующую электронную микроскопию и измерение удельной площади поверхности. Было выявлено, что полученная НКЦ обладает высокой степенью кристалличности (до 87,4%) и наноразмерными частицами.

В третьей главе исследованы различные подходы к гелеобразованию, как одной из важных стадий при получении аэрогелей. Описаны три метода гелеобразования: химическая сшивка с использованием гидроксида натрия и мочевины, криотропное гелеобразование с применением ультразвукового воздействия на стадии заморозки, и гелеобразование под давлением. Исследовалось влияние концентраций исходных компонентов и параметров процесса (температура, давление, скорость заморозки) на структурные характеристики аэрогелей. Представлена разработанная установка для проведения экспериментов по исследованию влияния ультразвукового воздействия на задание иерархической пористости материалов на основе целлюлозы. Установлено влияние ультразвукового воздействия на процесс криотропного гелеобразования целлюлозы. Проведено комплексное аналитическое исследование полученных материалов методами

сканирующей электронной микроскопии, азотной порометрии, гелиевой пикнометрии. Установлены кинетические зависимости процесса заморозки растворов целлюлозы. Выявлено, что криотропное гелеобразование способствует получению аэрогелей на основе целлюлозы с наибольшей удельной площадью поверхности (до $406 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористостью (до 97,5%) без использования токсичного сшивающего агента.

Четвертая глава посвящена переработке вторичного сырья (бумажных отходов) для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы и исследованию их практического применения. Установлены характеристики полученных материалов, включая пористость, удельную поверхность и гидрофобные свойства. Проведено исследование кинетики сорбции образцов различных органических жидкостей с поверхности воды полученными материалами при варьировании концентрации целлюлозы, показавшее высокую эффективность с сорбционной ёмкостью до 46 г/г для дихлорметана и 18-32 г/г для нефти.

Разработана модель сорбции, отличающаяся от ранее существующих моделей объединением подхода к расчету гидродинамики с помощью метода решеточного уравнения Больцмана и клеточно-автоматного подхода, позволяющая описать кинетику сорбции нефти в структуре высокопористых сорбентов. Результаты расчетов коррелируют с экспериментальными данными, полученными при исследовании сорбционной ёмкости, отклонение расчетных кривых от экспериментальных не превышает 11,4%, что подтверждает корректную работу разработанной модели.

Проведен экономический расчет процессов получения высокопористых материалов из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Представлена технологическая схема переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы, включающая подготовку сырья, гелеобразование, замену растворителя и сверхкритическую сушку. Проведен экономический анализ процесса для

полупромышленного производства, определена себестоимость высокопористого материала на основе целлюлозы, равная 190,03 руб./л.

Заключение включает основные результаты диссертационной работы и выводы.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что:

1. Получены зависимости влияния технологических параметров процесса переработки целлюлозы в субкритической воде (температура, давление, время процесса) на выход и структурные характеристики нанокристаллической целлюлозы.

2. Предложены и экспериментально подтверждены механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от подхода к проведению процесса гелеобразования (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением).

3. Установлено влияние ультразвука на стадии криотропного гелеобразования на структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы. Исследовано влияние ультразвукового воздействия на кинетику заморозки растворов целлюлозы при варьировании его длительности.

4. Выявлена зависимость кинетики сорбции нефти высокопористыми целлюлозными материалами от концентрации целлюлозы, включая определение времени достижения равновесия и максимальной сорбционной ёмкости.

5. Разработана гибридная модель, сочетающая клеточно-автоматный подход с методом решеточного уравнения Больцмана для моделирования процесса сорбции нефти.

Теоретическая и практическая значимость диссертации:

1. Разработан метод получения нанокристаллической целлюлозы посредством гидротермальной переработки целлюлозы в субкритической воде, который не требует использования токсичных реагентов и может служить экологической безопасной альтернативой традиционным методам.

2. Разработаны методы получения аэрогелей на основе целлюлозы, предусматривающие использование трёх различных подходов к предварительному гелеобразованию (химическая сшивка, криотропное гелеобразование с применением ультразвукового воздействия и гелеобразование под давлением) с последующей сверхкритической сушкой. Полученные материалы демонстрируют высокую пористость, удельную площадь поверхности, низкую плотность, что обеспечивает их перспективное применение в регенеративной медицине в качестве каркасных материалов для тканевой инженерии, матриц для культивирования клеток, систем доставки активных фармацевтических субстанций.

3. Разработана технология утилизации бумажных отходов и получения гидрофобных материалов на основе целлюлозы с высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим жидкостям и нефти, которые могут быть использованы в качестве сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений.

4. Разработана клеточно-автоматная модель, позволяющая прогнозировать сорбционные характеристики высокопористых материалов.

5. Предложена технологическая схема процесса переработки целлюлозных отходов и получения высокопористых материалов на основе целлюлозы с расчетом экономических затрат.

Степень достоверности результатов. Теоретические и экспериментальные результаты, представленные в диссертационной работе, соответствуют современному уровню отечественных и зарубежных исследований в области разработки высокоэффективных технологий и получения новых функциональных материалов. Достоверность полученных результатов подтверждается аналитическими данными с помощью современного оборудования, признанных и вспомогательных методик исследования характеристик наноструктурированных и высокопористых материалов. Результаты расчета разработанных моделей согласуются с экспериментальными результатами.

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 7 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts и GeoRef. Результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях, включая научно-практические конференции по сверхкритическим флюидам, а также новым полимерным материалам. Автор является лауреатом стипендии Президента Российской Федерации.

Рекомендации к практическому использованию результатов.

Полученные оригинальные научные результаты могут быть использованы:

- На предприятиях фармацевтической промышленности для внедрения в производство разработанных систем доставки и изделий медицинского назначения на основе целлюлозных аэрогелей.
- При разработке технологий переработки целлюлозосодержащих отходов и получения высокопористых материалов для сорбции нефтепродуктов.
- В проектных организациях при разработке проектов установок для переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических условиях.
- При математическом моделировании процессов сорбции в высокопористых материалах с использованием клеточно-автоматного подхода.
- При разработке стандартов и технических условий для получения материалов из целлюлозы и целлюлозных сорбентов.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа Федотовой О.В. на тему «Процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах, криотропное гелеобразование и сушка» соответствует паспорту специальности 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий в соответствии со следующими пунктами:

«5. Способы, приемы, методология исследования химических процессов, протекающих в условиях взаимного влияния на них гидродинамики и тепломассообмена, совершенствование их аппаратного оформления;

9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы;

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.»

Замечания по диссертационной работе:

1. Во 2 главе недостаточно обоснован выбор режимов проведения процесса (давления, температуры, продолжительности процесса) на основе предварительных экспериментов или теоретических представлений.

2. В разделе 2.3 при анализе влияния параметров процесса на выход НКЦ использованы линейные регрессионные модели. Хотя рассчитанные модели являются статистически значимыми, теоретическое обоснование выбора именно линейной формы регрессионных уравнений отсутствует. Полученные регрессионные уравнения, характеризующиеся простотой и удобством использования, потенциально обладают ограниченной точностью и воспроизводимостью при применении к условиям, отличающимся от экспериментального диапазона исследований.

3. В разделе 3.1.2 описана методика криотропного гелеобразования, однако недостаточно информации о контроле температурных режимов при замораживании. Было бы целесообразным исследование влияния параметров УЗ-обработки (интенсивность, частота, длительность импульсов) на морфологию и структуру аэрогелей. Рекомендуется провести детальное параметрическое исследование с построением зависимостей ключевых

характеристик аэрогелей (размер пор, удельная площадь поверхности, механическая прочность) от УЗ-параметров, что позволило бы разработать практические рекомендации по оптимизации процесса для получения материалов с заданными свойствами. Рекомендуется произвести анализ воспроизводимости структурных характеристик при повторных экспериментах, выполненных в идентичных условиях.

4. В работе было проведено большое количество аналитических исследований, однако соответствующие методики описаны неполно, не приведены условия подготовки образцов, параметры проведения анализа, не указаны погрешности измерений.

5. Полученные материалы на основе целлюлозы демонстрируют сорбционную емкость до 46 г/г для дихлорметана и 18-32 г/г для нефти, однако данные значения приводятся без сравнения с литературой и промышленными аналогами.

6. Хотя в работе представлены расчеты себестоимости предложенного процесса переработки бумажных отходов (190,03 руб./л), отсутствует сравнение с существующими методами производства аналогичных высокопористых материалов. Рекомендуется провести такое сравнение, чтобы дать полную оценку экономической конкурентоспособности разработанного метода.

Заключение. Диссертационная работа Федотовой Ольги Вячеславовны на тему «Процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах, криотропное гелеобразование и сушка» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые технологические решения, направленные на получение нанокристаллической целлюлозы, аэрогелей на основе целлюлозы и высокопористых материалов из переработанных бумажных отходов.

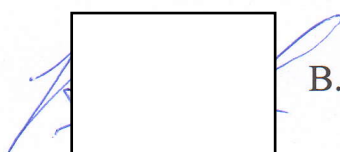
Диссертационная работа Федотовой О.В. соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего

образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Федотова Ольга Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Отзыв рассмотрен, обсужден и одобрен на заседании Ученого совета акционерного общества «Росхимзащита» (протокол № 6 от «04» декабря 2025 г.)

Отзыв составил:

начальник отдела ПАО, к.т.н.



В.Д. Самарин

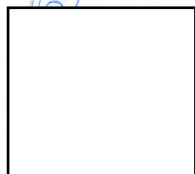
Акционерное общество «Росхимзащита», почтовый адрес: 392000, Тамбовская область, город Тамбов, Моршанское ш., д.19

Телефон: 8 (4752) 56-06-80

e-mail: mail@krhz.ru

Подписи В.Г. Матвейкина, В.Д. Самарина удостоверяю

Начальник ОУТР



И.В. Назарова