

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ФГБУН «Федерального  
исследовательского центра «Институт  
катализа им. Г.К. Борескова  
сибирского отделения российской  
академии наук»



Академик Бухтияров В.И.

«29» декабря 2021 г

### **Отзыв ведущей организации**

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К.  
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»**  
на диссертацию Худеева Иллариона Игоревича  
«Энерго- и ресурсосбережение в процессе сверхкритической сушки», научная  
специальность 05 17.08 Процессы и аппараты химических технологий  
(технические науки)

### **Актуальность**

Развитие высокотехнологичных производств для выпуска инновационных материалов является актуальной задачей. Ярким примером таких материалов являются аэрогели. Они обладают рядом уникальных свойств и характеристик. чрезвычайно низкая теплопроводность (лучший теплоизоляционный материал, устойчивый к высоким температурам), низкая плотность и высокая пористость (самый легкий синтетический материал с высокой удельной поверхностью), выдающиеся оптические свойства (низкий показатель преломления, прозрачность), акустические характеристики (наименьшая скорость звука) и др. Данные свойства позволяют использовать аэрогели для решения ряда разнообразных задач в различных отраслях промышленности. В настоящее время материалы на основе аэрогелей широко используются только в двух областях. для теплоизоляции и в экспериментах ядерной физики и физики высоких энергий в качестве радиаторов черенковских детекторов. Производство теплоизоляционного материала на основе аэрогелей существует на территории Российской Федерации в г Щелково Московской обл., которое было открыто осенью 2019 года. Для получения

аэрогелей требуется проведение процесса сверхкритической сушки. Сверхкритические процессы являются энерго- и ресурсозатратными.

В диссертационной работе Худеева И.И. теоретически и экспериментально исследовано энерго- и ресурсосбережение процесса сверхкритической сушки аэрогелей. Автором показаны подходы, позволяющие интенсифицировать процесс сверхкритической сушки.

Результаты исследований, полученные в ходе диссертационной работы Худеева И.И. являются актуальными, перспективными и могут внести весомый вклад как в развитие сверхкритических процессов в целом, так и в развитие сектора отечественных инновационных материалов.

### **Основное содержание работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 151 наименования. Общий объем составляет 175 страниц печатного текста, включая 25 таблиц и 98 рисунков.

**Введение** работы включает в себя постановку цели и задач исследования. Показана и обоснована актуальность, отражена научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту

**В первой главе** проведен анализ современной и базовой научно-технической литературы по теме исследования. Проведен обзор аэрогелей на основе оксидов металлов, методов их получения и перспективных областей применения. Приведены этапы процесса сверхкритической сушки в среде диоксида углерода, при этом каждый этап рассмотрен отдельно. Приведен анализ рынка оборудования для проведения процесса сверхкритической сушки от лабораторного до промышленного масштабов. Рассмотрено влияния температуры, давления и расхода диоксида углерода на интенсивность сверхкритической сушки. Представлены установки для проведения сверхкритических процессов при ультразвуковом воздействии. На основании литературного обзора сформулированы задачи диссертационной работы, показана актуальность проводимых исследований.

**Во второй главе** представлены результаты экспериментальных исследований по получения аэрогелей на основе оксида алюминия с помощью «золь-гель» технологии. Построена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин-этанол-вода» при температуре 25 °C и атмосферном давлении. Исследовано влияния состава трехкомпонентной системы на процесс гелеобразования. Исследованы структурные характеристики аэрогелей на основе оксида алюминия и установлены зависимости характеристик от параметров синтеза.

**В третьей главе** рассматривается интенсификация процесса сверхкритической сушки. Представлены лабораторные установки для проведения процесса сверхкритической сушки. В рамках работы разработана лабораторная установка для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии.

Представлены результаты исследований интенсификации процесса сверхкритической сушки на лабораторных установках. Для интенсификации использовались следующие методы: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура, давление), импульсное изменение параметров процесса (давление), наложение полей (ультразвуковые колебания), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами.

Даны рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки и возможности использования рассмотренных методов интенсификации на установках различного масштаба.

**Четвертая глава** посвящена математическому моделированию и оптимизации процесса сверхкритической сушки.

В первой части главы представлена математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки. Модель кинетики может быть использована для гелей различных типов в форме цилиндров, сфер и плоскопараллельных тел. Разработана компьютерная программа расчета кинетики процесса сверхкритической сушки.

Во второй части главы представлено математическое описание гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний. С помощью разработанной модели рассматривается массоперенос на этапе набора давления процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии. Ультразвуковое воздействие позволяет повысить интенсивность массопереноса на этапе набора давления.

В третьей части главы представлены метод и компьютерная программа, позволяющие производить оценку экономической эффективности процесса сверхкритической сушки. С помощью разработанной программы проведена оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л.

**Заключение** содержит основные результаты диссертационной работы и выводы.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

1 Изучена система «эпихлоргидрин-этанол-вода» при температуре 25 °C и атмосферном давлении. Изучен процесс образования гелей при получении

аэрогелей на основе оксида алюминия. Изучены физико-химические свойства полученных аэрогелей. Установлены зависимости структурных характеристик аэрогелей от состава системы «эпихлоргидрин-этанол-вода».

2. Исследованы следующие режимно-технологические и аппаратно-конструктивные методы интенсификации процесса сверхкритической сушки: оптимизация режимно-технологических параметров, импульсное изменение параметров процесса, наложение полей, интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами. Проанализировано влияние методов интенсификации на этапы процесса сверхкритической сушки. Даны рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки.

3. Разработана математическая модель описания кинетики процесса сверхкритической сушки, которая применима для гелей различных типов в форме цилиндров, сфер и плоскопараллельных тел.

4. Представлен метод для расчета экономической эффективности процесса сверхкритической сушки, который включает математическую модель описания кинетики процесса сверхкритической сушки.

### **Практическая значимость полученных автором результатов**

1. Подробно изучены процессы получения аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристики.

2. Проведены исследования по интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей на лабораторных установках. Предложенные методы интенсификации могут быть использованы на существующих предприятиях по производству материалов на основе аэрогелей.

3. Разработана лабораторная установка для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии.

4. Разработаны компьютерные программы для описания кинетики процесса сверхкритической сушки и оценки экономической эффективности процесса. Данные программы позволяют оценить влияния различных параметров на сверхкритическую сушку и проводить оптимизацию процесса.

### **Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Худеева И.И. подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных.

Полученные основные результаты работы не противоречат данным современной научно-технической литературы. Важно подчеркнуть, что представленная работа многочисленно апробировалась на международных и

российских научно-практических конференциях. По основным результатам работы опубликовано 27 печатных работ, из них 9 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получен 1 патент

### **Рекомендации к практическому использованию результатов**

Полученные оригинальные результаты теоретических и экспериментальных исследований интенсификации процесса сверхкритической сушки могут быть использованы на предприятиях, выпускающих материалы на основе аэрогелей. Результаты математического моделирования и оптимизации процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л могут быть применены непосредственно на производстве теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей компанией ООО «Ниагара»

Данные теоретические и экспериментальные исследования могут внести значительный вклад в развитие сверхкритических технологий и быть использованы в дальнейших исследованиях данных процессов.

Полученные экспериментальные образцы аэрогелей на основе оксида алюминия представляют интерес для практического использования в качестве высокотемпературной теплоизоляции и носителей люминофорных материалов.

Практические и теоретические положения диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений при обучении студентов по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Наноинженерия», «Химическая технология», «Современные процессы и аппараты»

### **Замечания по работе**

1. Диссертация содержит грамотный и достаточно проработанный литературный обзор, в котором особое внимание уделено аэрогелям на основе оксидов металлов. Вместе с этим, в литературном обзоре диссертации, которая посвящена энерго- и ресурсосбережению в процессе сверхкритической сушки, имело бы смысл не ограничиваться описанием только оксидных аэрогелей, а рассмотреть и другие типы аэрогелей: например, на основе углерода или металлов; структурированных аэрогелей, состоящих из кристаллических, в том числе анизотропных частиц и др., а также провести более детальное сравнение сушки в сверхкритической среде с другими способами удаления раствора из пор геля, которые сочетают низкую стоимость и достаточно высокую эффективность. сублимационной сушки (упоминается вскользь), «pinhole» сушка, «spring-back» процесс и др.
2. В диссертации отсутствует аргументация выбора эпихлоргидрина для синтеза аэрогелей на основе оксида алюминия и его предполагаемые преимущества по

сравнению с другими веществами, например пропиленоксидом, хотя в литературном обзоре диссертации приведено много примеров применения именно последнего субстрата.

3. В диссертации отсутствуют данные о фазовом составе аэрогелей на основе  $Al_2O_3$ , что особенно важно в случае оксида алюминия, так как тип фазы и температуры соответствующих фазовых переходов определяют многие свойства данного материала. Как изменяется фазовый состав аэрогелей из оксида алюминия при прокаливании?
4. В работе показано, что при растворении сверхкритического  $CO_2$  в фазе спирта объем жидкой фазы возрастает. Может ли это привести к растрескиванию геля из-за того, что жидкость не будет успевать выходить из пор геля.
5. На наш взгляд, в работе не хватает сопоставления режима сушки аэрогелей с использованием сверхкритического  $CO_2$ , предложенного в диссертации, с режимом сушки блоков аэрогеля, описанного в работах М. Tabata. Одна из его работ была процитирована в тексте диссертации (ссылка [66]). В работах М. Tabata  $CO_2$  смешивали с растворителем в автоклаве при комнатной температуре и долго выдерживали для полного проникновения  $CO_2$  в объем геля.
6. В тексте диссертации при расчете себестоимости аэрогелей в затратах на сырье при получении геля указана цена на реактив тетраэтилортосиликат (ТЭОС) 170.4 руб./кг. Возможно, здесь закралась техническая ошибка или это устаревшие данные, так как в настоящее время рыночная цена на данный реактив используемой чистоты существенно выше и часто превышает 1000 руб./кг.
7. Следует отметить минимальное количество неточностей и опечаток, допущенных при оформлении диссертации. Вместе с этим в тексте все-таки встречаются некоторые опечатки, в частности: азотная порометрия используется для определения текстурных, а не структурных характеристик (стр.80), на странице 129 диссертации не отобразилась ссылка на литературный источник.

Указанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа представляет собой самостоятельное завершённое исследование. Основные результаты отражены в публикациях соискателя, автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

**Общая характеристика работы и соответствие диссертации критериям,  
установленным Положением о присуждении ученых степеней**

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий по своей теме, содержанию и методам исследования. **По формуле специальности:** «совершенствование аппаратного оформления технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения», «создание эффективных технологических схем и производств на основе использования современных машин и аппаратов; изучение свойств и режимов функционирования вновь создаваемых химико-технологических систем» **По области исследования:** «фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах», «способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов», «методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод», «принципы и методы синтеза ресурсосберегающих химико-технологических систем с оптимальными удельными расходами сырья, топливно-энергетических ресурсов и конструкционных материалов».

Отзыв заслушан и обсужден на семинаре отдела физико-химических методов исследования (протокол № 9/21 от 17.12.2021 г.).

## Заключение

Диссертационная работа Худеева И.И. на тему: «Энерго- и ресурсосбережение в процессе сверхкритической сушки» полностью соответствует пунктам «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, направленные на интенсификацию и оптимизация процесса сверхкритической сушки аэрогелей, имеющие существенное значение для развития страны.

Автор работы Худеев Илларион Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий.

Научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования ФГБУН «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», кандидат химических наук

Шалыгин Антон Сергеевич

Секретарь семинара отдела, научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования ФГБУН «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», кандидат химических наук

Нестеров Николай Сергеевич

Заместитель директора ФГБУН «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», доктор химических наук, профессор РАН

Мартьянов Олег Николаевич