

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-инновационной  
деятельности

ФГБОУ ВО «Тамбовский

государственный технический

университет»,

д.т.н., профессор

Д.Ю. Муромцев

12 2018 г.



### Отзыв ведущей организации

на диссертацию Цыганкова Павла Юрьевича

«Процессы получения аэрогелей с внедренными углеродными нанотрубками в аппаратах высокого давления и их интенсификация», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»

#### Актуальность темы работы

На сегодняшний день одной из актуальных задач для экономики Российской Федерации является создание инновационных отечественных композиционных и функциональных материалов с развитой внутренней структурой для использования в различных наукоемких отраслях экономики. Ярким примером таких материалов являются аэрогели, которые помимо высокой площади удельной поверхности ( $1000 - 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой пористости (80-99 %), являются самими легкими из существующих твердых материалов. Данные свойства позволяют использовать аэрогели для решения ряда разнообразных задач в различных отраслях промышленности. Особый интерес представляют гибридные аэрогели, полученные на основе нескольких исходных компонентов, поскольку данный подход позволяет модифицировать структуру аэрогеля таким образом, чтобы улучшить его основные свойства, и что самое важное – увеличить его механическую прочность. Одним из примеров гибридных аэрогелей с высоким потенциалом дальнейшего использования являются аэрогели с

внедренными углеродными нанотрубками (УНТ). Объединив уникальные свойства аэрогелей и УНТ, возможно получение инновационного материала, не имеющего отечественных аналогов.

В диссертационной работе Цыганкова П.Ю. теоретически и экспериментально исследованы процессы получения различных аэрогелей (неорганических и органических) с внедренными УНТ. Автором показаны подходы, позволяющие интенсифицировать процесс получения соответствующих гибридных аэрогелей. Созданные материалы были всестороннее исследованы в качестве перспективных промышленных газовых датчиков и, кроме того, для разделения различных газов. Отдельно стоит отметить, что в рамках диссертационной работы автором была разработана установка, позволяющая определять изменение электрического сопротивления материала под действием газов и паров. Для проведения экспериментальных исследований сверхкритических процессов был разработан аппарат высокого давления объемом 2 л. На аппарат разработана конструкторская документация.

В связи с вышеизложенным результаты исследований, полученные в ходе диссертационной работы Цыганкова П.Ю., являются актуальными, перспективными и могут внести весомый вклад как в развитие сверхкритических процессов в целом, так и в развитие производства отечественных композиционных и функциональных материалов.

### **Основное содержание работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 148 наименований и 3 приложений. Общий объем составляет 191 страницу печатного текста, включая 15 таблиц и 93 рисунков.

*В введении* приведены постановка, цель и задачи исследования. Показана и обоснована актуальность, отражена научная новизна работы, описаны основные методы исследования.

*В первой главе* проведен анализ современной и базовой научно-технической литературы по теме исследования. Проведен всесторонний обзор существующих гибридных аэрогелей, а также методов их получения. Отдельно выделены

наиболее перспективные области применения данных материалов. Приведены этапы сверхкритической сушки, при этом каждый этап рассмотрен отдельно. Проведен анализ современных аппаратов высокого давления, которые могут быть использованы для проведения процесса сверхкритической сушки. Рассмотрены различные подходы и методы математического моделирования процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

*Во второй главе* приведены результаты математического моделирования процесса сверхкритической сушки аэрогеля в форме пластины. В ходе математического моделирования варьировались основные параметры сверхкритической сушки (давление, температура, расход диоксида углерода) и исследовалось их влияние на скорость процесса сушки.

Кроме того, приведены результаты теоретического исследования многокомпонентных систем под высоким давлением, которые позволили установить возможность интенсификации процесса сверхкритической сушки, что обеспечивает решение проблемы энерго- и ресурсосбережения. На основании проведенных расчетов, составлен перечень рекомендаций для интенсификации процесса сверхкритической сушки, математическая модель может быть использована при проектировании оборудования высокого давления для проведения сверхкритической сушки.

*Третья глава* посвящена проектированию и изготовлению аппарата высокого давления объемом 2 л для проведения сверхкритических процессов. Все этапы проектирования соответствовали ГОСТ 2.103-2013 «Единая система конструкторской документации. Стадии разработки» и включали разработку технического предложения, эскизного проекта, технического проекта, конструкторской документации и изготовление опытного образца.

Приведена также технологическая схема для проведения процессов в сверхкритическом диоксиде углерода (в работе он используется в качестве сверхкритического флюида), в состав которой входят два аппарата объемом 2 л и 250 мл, а также два аппарата по 60 мл. Предложенная технологическая схема

включает три установки и позволяет вести сверхкритические процессы на установках одновременно. Важно отметить, что давление, температура и расход диоксида углерода в ходе каждого процесса могут быть заданы отдельно на каждой установке.

*Четвертая глава* посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения различных аэрогелей (неорганических и органических) с различной массовой долей внедряемых УНТ. Результаты проведенных исследований позволили разработать методики получения гибридных аэрогелей, а именно: аэрогелей на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными УНТ (золь-гель метод), аэрогелей на основе альгината в форме частиц с внедренными УНТ (капельный метод), аэрогелей на основе диоксида кремния в форме микрочастиц с внедренными УНТ (масляно-эмulsionный метод). Приведены результаты аналитических исследований полученных образов (результаты сканирующей электронной микроскопии и азотной порометрии). Кроме того, изложены результаты исследования полученных образцов в качестве промышленных газовых датчиков, которые работают по принципу изменения электрического сопротивления при воздействии газа.

*В пятой главе* приведены результаты исследований сорбционных свойств полученных аэрогелей с внедренными УНТ на примере различных промышленных газов. Для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ экспериментально доказана возможность использования их в качестве промышленных газовых датчиков. Дополнительно приведены результаты сравнения данных аэрогелей с кремний-углеродными аэрогелями, которые были получены с использованием процесса пиролиза (в среде аргона, при температуре 700 °C). Для проведения экспериментов автором была разработана установка, которая позволила определить изменение электрического сопротивления материала под действием различных газов и паров. Показано, что кремний-углеродные аэрогели имеют высокие сорбционные свойства, что говорит о возможности их применения в качестве промышленных газовых датчиков.

Далее приведены результаты адсорбции различных инертных газов в аэрогели с внедренными УНТ. Показано, что аэрогели с внедренными УНТ проявляют селективность при адсорбции аргона, что показывает возможные перспективы их использования для разделения газовых смесей.

### **Научная новизна полученных результатов**

1. Исследовано влияние различных параметров процесса сверхкритической сушки (давление, температура, расход сверхкритического диоксида углерода) на скорость данного процесса с использованием методов математического моделирования. Изучен ход изменения состава двух фаз (жидкая фаза – смесь «изопропиловый спирт-диоксид углерода»); газообразная фаза – смесь «диоксид углерода-изопропиловый спирт»), что позволило установить возможности интенсификации процесса сверхкритической сушки на следующих этапах: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.

2. Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению различных аэрогелей (неорганических и органических) с внедренными УНТ. Исследованы возможности интенсификации отдельных стадий получения аэрогелей. Выявлены закономерности, влияющие на свойства готовых образцов аэрогелей с внедренными УНТ. Предложены возможные механизмы структурообразования аэрогелей с внедренными УНТ. Проведено всестороннее исследование физико-химических свойств полученных аэрогелей.

3. Исследованы сорбционные свойства полученных аэрогелей на примере различных промышленных газов. Доказана возможность использования аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ для создания промышленных газовых датчиков. Проведено сравнение сорбционных свойств аэрогелей с внедренными УНТ и кремний-углеродных аэрогелей. Предложены механизмы сорбции газов в аэрогель с внедренными УНТ. Доказана возможность применения аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ для разделения газовых смесей и селективной адсорбции аргона.

## **Практическая значимость полученных результатов**

1. Проведен комплекс проектных работ, разработана конструкторская документация и создана установка для проведения процесса сверхкритической сушки объемом 2 л (давление до 300 атм, температура до 180 °), оснащенная современными контрольно-измерительными приборами.
2. Разработаны методики получения аэрогелей с внедренными УНТ: на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными УНТ (золь-гель метод); на основе диоксида кремния в форме микрочастиц с внедренными УНТ (масляно-эмulsionный метод); на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными УНТ (капельный метод).

3. Создана установка для исследования процесса адсорбции различных промышленных газов и паров в аэрогелях с целью исследования возможности их дальнейшего применения в качестве промышленных газовых датчиков.

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

Обоснованность и достоверность научных положений подтверждается подробным и четким изложением материала диссертационной работы; согласованностью выводов, которые были получены в ходе теоретических исследований с соответствующими результатами, полученными в ходе проведенных комплексных экспериментальных исследований.

Полученные основные результаты работы не противоречат данным современной научно-технической литературы. Важно подчеркнуть, что представленная работа многократно апробировалась на международных и российских научно-практических конференциях. По основным результатам работы опубликовано 15 работ, из которых 6 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

## **Рекомендации к практическому использованию результатов**

Полученные оригинальные результаты теоретического и экспериментального исследований процесса сверхкритической сушки могут быть предложены для использования на заводах и предприятиях, которые применяют

сверхкритические технологии и производят различные аэрогели. Результаты проектирования аппаратов высокого давления для проведения сверхкритических процессов могут быть успешно использованы для создания отечественных предприятий, которые специализировались бы на сверхкритических процессах для различных отраслей промышленности.

Данные теоретических исследований многокомпонентных систем под высоким давлением могут внести значимый вклад в развитие сверхкритических технологий и могут быть использованы в дальнейших исследованиях данных процессов.

Полученные экспериментальные образцы неорганических аэрогелей с внедренными УНТ представляют значимый интерес для практического использования в конструкциях газовых датчиков. В данном случае заинтересованными могут являться организации и производства, специализирующиеся или работающие, например, с отравляющими газами. В случае экспериментальных образцов органических аэрогелей с внедренными УНТ рекомендуется их дальнейшее использование на предприятиях, занимающихся разделением газовых смесей.

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».

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в следующих организациях: ЗАО «ШАГ», АО «Композит», ОАО «Центральное проектно-конструкторское и технологическое бюро химического машиностроения» (ОАО «ЦПКБХМ»), ЭНПО «Неорганика» и др.

### **Замечания по работе**

1. В главе 2, на стр 58. приведена формула для расчета относительного увеличения объема жидкой фазы. Не ясно, каким образом осуществлялся выбор данного уравнения. Был ли проведен анализ альтернативных уравнений?

2. Как рассчитывалась плотность многокомпонентных смесей при высоком давлении?

3. В главе 2, на стр. 65 приведены уравнения математической модели для описания процесса сверхкритической сушки аэрогеля в форме пластины. Каким образом в модели учитываются размеры частиц аэрогеля и его характеристики?

4. Из каких соображений выбирались конструктивные характеристики аппарата высокого давления? Влияет ли расположение и количество входных патрубков на эффективность работы аппарата?

5. Чем определялся выбор технологических параметров ультразвуковой обработки образцов при получении аэрогелей с внедренными углеродными нанотрубками?

6. В работе представлен большой объем результатов экспериментальных исследований аэрогелей с внедренными углеродными нанотрубками для использования в датчиках промышленных газов, однако отсутствуют рекомендации, какие именно образцы могут быть использованы в дальнейшем при создании газовых датчиков.

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

### **Заключение**

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий» по теме, содержанию и методам исследования.

По формуле специальности: «Совершенствование аппаратурного оформления технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения» в части проектирования аппарата высокого давления. «Создание эффективных технологических схем и производств на основе использования современных машин и аппаратов; изучение свойств и режимов функционирования вновь создаваемых химико-технологических систем» в части интенсификации процесса сверхкритической сушки и проектирования аппарата высокого давления. По

области исследования: «Способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах, исследования массообменных процессов и аппаратов» в части исследования влияния параметров сверхкритической сушки на скорость процесса и в части оценки гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода при проектировании аппарата высокого давления. «Методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов, и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности» в части исследование свойств многокомпонентных систем при проведении сверхкритической сушки с целью интенсификации процесса и обеспечения энерго- и ресурсосбережения.

Диссертация полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 , представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная научно-техническая задача по развитию инновационного способа получения аэрогелей с использованием сверхкритических флюидов, а ее автор, Цыганков Павел Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

Отзыв обсужден и принят на заседании кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет».

Протокол №17 от «3» декабря 2018 г.

Заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
д.т.н. (05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»), профессор

Наталья Цибиковна Гатапова

392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106  
Телефон: 8 (4752) 63-10-19,  
e-mail:tstu@admin.tstu.ru

