

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Цыганкова Павла Юрьевича
**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЕННЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В АППАРАТАХ ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ И ИХ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ,**

представляемую на соискание учёной степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Представленная диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов. Работа включает 163 страницы, 15 таблиц, 93 рисунка, список литературы из 147 наименований и 3 приложений.

Актуальность диссертационной работы

В настоящее время одной из стратегических задач развития Российской Федерации является рост продукции научноёмких технологий. К таким материалам относятся аэрогели. Наиболее перспективными являются аэрогели с внедрёнными углеродными нанотрубками (УНТ), для получения которых требуется разработка процесса сверхкритической сушки (СКС) и аппаратурного оформления в виде аппаратов высокого давления. Поэтому комплексное исследование различных аспектов процессов получения аэрогелей на основе оксида кремния с УНТ и альгината натрия с разработкой конструкции аппарата высокого давления делает данную работу актуальной.

Краткое содержание работы

Во введении обосновывается актуальность и цель работы, описываются задачи исследования, приводится научная новизна, практическая ценность и данные о реализации работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы типы гибридных аэрогелей (квантовая смола, оксид графена, на основе SiO_2 , целлюлоза/УНТ) и методы их получения. Рассмотрены стадии сверхкритической сушки и сферы применения получаемых аэрогелей в виде адсорбентов и газовых счётчиков, методы моделирования процессов в среде сверхкритических флюидов. В качестве наполнителей использовали волокна и наноматериалы.

Во второй главе проведено исследование физико-химических свойств многокомпонентных систем при высоких давлениях. Для двухфазных смесей (жидкая смесь изопропиловый спирт-диоксид углерода, газообразная фаза CO_2 с изопропиловым спиртом) выявлены возможности совершенствования и интенсификации процессов сверхкритической сушки.

Автором разработана лабораторная установка для проведения процесса СКС с использованием жидкого CO_2 и аппарата высокого давления. Приведена методика проведения экспериментов.

На примере пластины аэрогеля была разработана математическая модель формирования его структуры с использованием диффузионного процесса замещения изопропилового спирта в порах сверхкритическим CO_2 во флюидной форме. При этом был принят ряд допущений: 1) выбрана диффузионная модель замещения растворителя в порах геля на флюид CO_2 ; 2) свободный объём аппарата Θ и объём пористого тела Ω рассматриваются отдельно; 3) массовый расход описывается уравнением диффузии Фика без конвективной составляющей.

При описании модели сверхкритической сушки (экстракции) используются уравнения сохранения массы изопропилового спирта (ИС) и углекислого газа (хотя это по характеристикам флюид); уравнения сохранения импульса и сохранения массы.

Использование программного пакета Ansys Fluent 17.0 позволило рассчитать поля скоростей, состава, температуры и плотности во временном поле. В работе приведены результаты численных экспериментов по определению траекторий как в пустом аппарате, так и по определению профиля скоростей флюида при размещении в центре горизонтального аппарата пластины (рис. 2.12, 2.13). В аппарате выявлено образование областей циркуляции с застойными зонами. Кроме того, представлена визуальная картина удаления ИС из пластины аэрогеля в различные моменты времени в широком диапазоне изменения режимных параметров (давление, температура, расход флюида).

Экспериментальные результаты выявили влияние температуры сверхкритической сушки ($t=40\text{--}80^\circ\text{C}$) при $P=120$ атм., что позволило сократить время сушки с 7 часов до 2,9 часа. Также показано влияние темпа набора давления на рост содержания ИС в пластине. Разработанная математическая модель процесса СКС, учитывающая гидродинамику, явления тепло- и массопереноса, позволила спроектировать лабораторный и промышленный аппараты высокого давления. Необходимо заметить, что взаимосвязи технологических параметров СКС в математической модели не показаны и не отражено, при каких граничных условиях получены эти решения.

В третьей главе представлена экспериментальная лабораторная установка для проведения сверхкритических процессов сушки, состоящая из трёх модулей. В схеме установлено 3 цилиндрических аппарата высокого давления объёмом 60 мл, 250 мл и 2000 мл (давление до 30,0 МПа, температура до 180°C).

По специально разработанной программе выполнен прочностной расчёт сосудов высокого давления (с крышкой и узлами её уплотнения). Результаты расчёта представлены в виде полей эквивалентных напряжений и деформаций. Однако, толщины стенок сосудов высокого давления в диссертации не приведены. Установка позволяет проводить исследования сверхкритических процессов с сорасторителями на трёх модулях одновременно при различных режимных параметрах.

В четвёртой главе приведены результаты исследования процессов получения аэрогеля с внедрёнными УНТ. В опытах использовали углеродные

нанотрубки УНТ LG и УНТ №205/18.09, полученные методом химического осаждения из газовой фазы. Полученные УНТ по структуре являются многослойными.

Были приведены экспериментальные результаты получения трёх видов аэрогелей с внедрёнными УНТ. Конечными целевыми продуктами являются монолиты аэрогелей на основе диоксида кремния, частицы аэрогелей на основе альгината натрия и микрочастицы аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ. При этом была разработана пошаговая технология получения этих аэрогелей.

Общим в этой технологии являются процессы получения нанодисперсий, гелеобразования и сверхкритическая сушка флюидом CO_2 . Были определены физико-механические характеристики полученных аэрогелей. При этом были разработаны процессы, интенсифицирующие стадии процесса образования аэрогелей с УНТ: воздействие на нанодисперсии ультразвуком, модификация гелеобразования с добавлением специальных добавок и использование СКС (экстракции) для удаления изопропилового спирта. При этом выявлены механизмы процессов гелеобразования и структура образования аэрогелей различных типов.

Установлено, что ввод УНТ в диоксид кремния приводит к увеличению удельной поверхности и объёму пор. Пошаговое изменение режимных параметров обработки аэрогелей флюидом CO_2 в различных сочетаниях температуры, времени и давления позволило выявить механизм диффузационного замещения растворителя в порах аэрогеля.

Для монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с УНТ получены изотермы адсорбции и десорбции, показавшие мезопористую структуру материала. Методом ВЖН было установлено распределение пор по размерам ($\delta_m = (2-90)\text{nm}$). При этом плотность аэрогеля составила $\rho = (0,092-0,113) \text{ г}/\text{см}^3$ при пористости $\varphi = 95\%$ и удельной поверхности $S_{БЭТ} = (456-720) \text{ м}^2/\text{г}$.

Было показано, что УНТ являются основным фактором, структурирующим аэрогель. Ввод УНТ переводит аэрогель из диэлектрика в электропроводящую систему (полупроводник). Аналогичные исследования были проведены для микрочастиц на основе диоксида кремния с УНТ и микрочастиц аэрогеля на основе альгината натрия с УНТ. Полученные микрочастицы по структуре относятся к мезопористым материалам.

В пятой главе приведены результаты исследований сорбционных свойств по отношению к промышленным газам. Поскольку полученный адсорбент является полупроводником, было определено его электрическое сопротивление при воздействии вещества «Ф», диоксида азота и смеси аргон-кислород. Эти данные показали возможности их использования в качестве газовых датчиков. В главе приведены результаты адсорбции инертных газов аэрогелем с УНТ. Адсорбционную ёмкость определяли волюметрическим методом. Выявлено, что аэрогели с УНТ проявляют селективность при адсорбции аргона. Наибольшую селективность к аргону показали частицы аэрогеля на основе альгината натрия.

При этом коэффициенты разделения смеси аргон-кислород составили 2 и 1,3, соответственно.

В приведённых выводах сформулированы основные результаты работы.

Степень обоснованности и достоверности научных выводов диссертации. Обоснованность научных положений и выводов работы Цыганкова П.Ю. базируется на современных методах теоретических и экспериментальных исследований. При контроле параметров используются апробированные методы и аттестованное лабораторное оборудование. Достоверность представленных положений обеспечивается результатами экспериментальных исследований и вычислительных экспериментов с допустимой точностью измерений, достаточным объёмом данных и апробацией результатов на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработана комплексная многостадийная технология получения аэрогелей с внедрёнными УНТ на основе сопряжённых процессов образования нанодисперсий с УНТ, гелеобразования, ввода растворителя изопропилового спирта и сверхкритической сушки флюидом диоксида углерода.

2. Разработана математическая модель процесса сверхкритической сушки флюидом диоксида углерода. В результате численных экспериментов получена траектория движения потоков сверхкритического диоксида углерода в полом аппарате и через пластину аэрогеля. Выявлена динамика удаления изопропилового спирта из пластины аэрогеля при СК сушке диоксида углерода в различные моменты времени при изменении давления, температуры и расхода флюида.

3. Для трёх типов аэрогелей с УНТ при использовании СК сушки диоксида углерода был выявлен механизм порообразования на основе диффузионного замещения растворителя ИС в порах.

4. На основе диоксида кремния, структурированного УНТ и обработанного флюидом диоксида углерода получен эффективный адсорбент.

5. Для адсорбентов с мезопористой структурой получены изотермы адсорбции-десорбции, что позволило использовать пористые аэрогели в качестве промышленных газовых датчиков.

Практическая значимость включает:

1. По специально разработанной программе выполнен прочностной расчёт сосудов высокого давления и создана конструкция аппарата с крышкой и узлами уплотнения.

2. Создана лабораторная установка, состоящая из трёх модулей для проведения сверхкритических процессов получения аэрогеля структурированным УНТ разных модификаций.

3. Разработаны две методики получения монолитов и микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ.

Внедрение результатов работы

1. Разработанные промышленные методики получения аэрогелей с УНТ переданы в МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2. Результаты диссертационной работы (лабораторная установка и методика процессов получения аэрогелей используется в учебном курсе «Процессы и аппараты химической технологии».

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 работ в ведущих рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Автореферат диссертации

Основные идеи, положения, результаты, выводы и содержание диссертационной работы отражены в автореферате в полной мере.

Замечания по работе

1. Не ясно, при каких режимных параметрах работы установки (рис. 2.1.) жидкая фаза диоксида углерода переходит в сверхкритическое состояние (флюид).

2. В работе не разъяснён механизм вытеснения растворителя (ИС) диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии. Если это флюид, то при взаимодействии двух сред (сверхкритического диоксида углерода и ИС) проходит процесс экстракции, а не сверхкритическая сушка. Необходимо уточнить терминологию.

3. При моделировании процесса удаления ИС из пластины аэрогеля потоком сверхкритического диоксида углерода (рис. 2.21-2.23) профиль массовой доли спирта меняется по горизонтали в диапазоне от 500 секунд до 30000 секунд. Не ясно, почему он изменяется в таком широком диапазоне.

4. В результатах прочностного расчёта сосуда высокого давления в диссертации не указана толщина стенки аппарата.

5. Математическая модель в части уравнения 2.32 использует энталпию для идеального газа, а как получена поправка для использования этих зависимостей в процессе сверхкритической сушки диоксидом углерода (флюидом)?

6. В автореферате не приведена математическая модель формирования структуры аэрогеля с использованием СКС, что затрудняет интерпретацию полученных результатов.

7. В диссертации доля литературного обзора завышена и составляет 53 страницы из 163.

Отмеченные выше замечания не снижают значимость проведённых исследований.

Заключение

Диссертационная работа Цыганкова Павла Юрьевича «Процессы получения аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками в аппаратах высокого давления и их интенсификация» является научно-квалификационной работой,

которая по тематике, методам и объектам исследований и предложенным новым научным положениям соответствует паспорту специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

Диссертационная работа соответствует пунктам 9-14 требований «Положение о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого ПСТН РФ №842 от 24.09.2013 г.

Считаю, что автор, Цыганков Павел Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

Официальный оппонент

доктор технических наук, доцент,

заместитель директора по науке ФГУП «Институт химических реагентов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Почтовый адрес: 107076, г. Москва, ул. Богородский Вал, д. 3

Телефон: +7(495)-963-70-70

E-mail: mr.irea@bk.ru

Подпись Макаренкова Д.А. заверяю:

Подпись Макаренкова О.А. удостоверяю
Всегда специалист
отдела кадров
из "курчатовской лаборатории"-
ИРЕА



Макаренков Дмитрий Анатольевич

