

На правах рукописи

Цыганков Павел Юрьевич

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ
АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЁННЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В
АППАРАТАХ ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ И ИХ
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре кибернетики химико-технологических процессов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Меньшутина Наталья Васильевна
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева
руководитель Международного
учебно-научного центра
трансфера фармацевтических и
биотехнологий

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Макаренков Дмитрий Анатольевич
Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»
заместитель директора по науке

кандидат технических наук, доцент
Хайрутдинов Венер Фаилевич
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
ведущий научный сотрудник кафедры
«Теоретических основ теплотехники»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»**

Защита состоится «27» декабря 2018 года в 11.00 на заседании диссертационного
совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.03

А. В. Женса

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В соответствии с указом президента В. В. Путина «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» одним из важнейших целевых показателей является рост продукции высокотехнологичных и наукоёмких отраслей экономики в ВВП. Например, создание новых композиционных и функциональных материалов с использованием нанотехнологий.

Аэрогели являются самыми лёгкими из известных твердых материалов и обладают огромным потенциалом использования в различных приложениях. Наиболее перспективными являются аэрогели, состоящие из двух и более различных исходных материалов, например, аэрогели с внедрёнными углеродными нанотрубками (УНТ). Использование различных исходных материалов позволяет сохранить уникальные свойства аэрогелей, такие как низкая плотность, высокая пористость и площадь удельной поверхности, при этом придать новые функциональные свойства, такие как гидрофобность, электропроводность.

Для получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе необходимо проведение процесса сверхкритической (СК) сушки, который возможно осуществить только в аппаратах высокого давления. В данной работе приведены этапы проектирования аппаратов высокого давления, и разработана установка для проведения процесса сверхкритической сушки объёмом 2 л. Проведены теоретические исследования фазового равновесия двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт–диоксид углерода» в ходе сверхкритической сушки, результаты которых были использованы для интенсификации процесса.

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования процессов получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ, аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ. Особое внимание уделено исследованию возможности применения полученных аэрогелей в качестве промышленных газовых датчиков и для разделения газов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение № 14.586.21.0028 «Новое поколение нанопористых органических и гибридных аэрогелей для промышленного применения: от лаборатории к промышленному производству».

Аналитические исследования полученных аэрогелей выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Цель работы – разработка процессов получения нового функционального материала – аэрогеля с внедрёнными УНТ в лабораторном масштабе и изучение его свойств. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие научно-технические задачи:

1. Исследование фазового равновесия двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт–диоксид углерода» в ходе процесса сверхкритической сушки. Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля. Проведение расчётов с использованием уравнений модели и определение влияния параметров процесса сверхкритической сушки на кинетику процесса. Выдача рекомендаций для интенсификации процесса сверхкритической сушки на основании проведённых расчётов.

2. Проектирование установки объёмом 2 л для проведения процесса сверхкритической сушки: исследование гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода; выполнение прочностных расчётов для аппарата высокого давления объёмом 2 л; разработка конструкторской документации для аппарата высокого давления; разработка единой технологической схемы для ведения сверхкритических процессов в лабораторном масштабе.

3. Проведение экспериментальных исследований процесса получения аэрогелей с внедрёнными УНТ. Аналитические исследования полученных аэрогелей и оценка влияния концентрации УНТ на структуру аэрогелей. Исследование механизмов структурообразования для аэрогелей на основе диоксида кремния и альгината натрия с внедрёнными УНТ. Разработка методик получения аэрогелей с внедрёнными УНТ: монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ золь-гель методом; микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ масляно-эмульсионным методом; частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ капельным методом.

4. Изучение процесса адсорбции промышленных газов и паров в порах аэрогелей с внедрёнными УНТ и кремний-углеродных аэрогелей, с целью исследования возможности применения в качестве промышленных газовых датчиков, для разделения газов и селективной адсорбции.

Научная новизна

Исследовано влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса с использованием математического моделирования. Проанализирован характер изменения состава двух фаз (жидкая фаза – смесь изопропиловый спирт-СО₂; газообразная фаза – смесь СО₂-изопропиловый спирт), что позволило установить возможности интенсификации процесса сверхкритической сушки на

следующих этапах: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.

Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей с внедрёнными УНТ. Исследованы возможности интенсификации отдельных стадий получения аэрогелей. Установлены закономерности, влияющие на свойства аэрогелей с внедрёнными УНТ. Предложены механизмы структурообразования аэрогелей с внедрёнными УНТ. Проведено всестороннее исследование физико-химических свойств полученных аэрогелей.

Исследованы сорбционные свойства полученных аэрогелей по отношению к промышленным газам. Установлена возможность использования аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ для создания промышленных газовых датчиков. Проведено сравнение сорбционных свойств аэрогелей с внедрёнными УНТ и кремний-углеродных аэрогелей. Предложены механизмы сорбции газов в аэрогель с внедрёнными УНТ. Доказана возможность применения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ для разделения газовых смесей и селективной адсорбции аргона.

Практическая ценность

Проведены проектные работы, разработана конструкторская документация и собрана установка для проведения процесса сверхкритической сушки объёмом 2 л (давление до 300 атм, температура до 180 °С) с комплектом контрольно-измерительных приборов.

Разработаны методики получения аэрогелей с внедрёнными УНТ: монолитов на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ золь-гель методом; микрочастиц на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ масляно-эмульсионным методом; частиц на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ капельным методом.

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

Методология и методы исследования

Для достижения целей диссертационной работы были использованы методы: азотной порометрии для определения удельной поверхности материалов; сканирующей электронной микроскопии; одноосного сжатия; гелиевой пикнометрии для определения истинной плотности; математическое моделирование с использованием положений механики сплошных сред; методы и инструменты графического и численного анализа полученных результатов.

Достоверность результатов обеспечивается большим объёмом экспериментальных данных, полученных с применением современных аналитических методов. Для математической модели проведено сравнение расчётных и экспериментальных данных.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы были доложены на IX, X, XI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015 г, 2016 г, 2017г); Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Калининград, 2015 г); XXII Международном конгрессе химико-технологических процессов CHISA (Прага, Чехия 2016 г); Международном семинаре Aerogels (Ницца, Франция, 2016 г); VII Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов» (Архангельск, 2016 г); IX Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Сочи, 2017 г); Международном симпозиуме «Сверхкритические флюиды 2018» (Ницца, Франция, 2018 г). Работа является победителем программы Молодежного научно-инновационного конкурса "УМНИК" (2017-2019 гг.).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в создании лабораторной установки для проведения процесса сверхкритической сушки, проведении экспериментальных исследований и их планировании. Автор принимал участие в развитии математической модели процесса сверхкритической сушки. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

На защиту выносятся

Исследования влияния параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса с использованием математического моделирования. Исследование характера изменения состава двух фаз (жидкая фаза – смесь изопропиловый спирт-СО₂; газообразная фаза – смесь СО₂-изопропиловый спирт) для возможности интенсификации процесса сверхкритической сушки на следующих этапах: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.

Проектирование аппаратов высокого давления: математическое моделирование гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода; прочностные расчёты аппарата высокого давления объёмом 2 л.

Процессы получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ с использованием золь-гель метода для получения монолитов и масляно-эмульсионного метода для получения микрочастиц, аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ с

использованием капельного метода. Исследование возможности интенсификации отдельных стадий получения аэрогелей с внедрёнными УНТ.

Возможность использования аэрогелей с внедрёнными УНТ в качестве газовых датчиков для детектирования промышленных газов. Сравнение сорбционных свойств аэрогелей с внедрёнными УНТ и кремний-углеродных аэрогелей. Возможность применения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ для разделения газовых смесей и селективной адсорбции аргона.

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

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 148 наименований и 3 приложений. Общий объём составляет 191 страницу печатного текста, включая 15 таблиц и 93 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна работы, цель и основные методы исследования.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Представлен обзор гибридных аэрогелей, методов их получения и перспективных областей применения. Рассмотрены этапы сверхкритической сушки. Приведён анализ рынка оборудования для проведения сверхкритической сушки. Рассмотрены методы математического моделирования процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов. На основании литературного обзора были сформулированы задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена математическому описанию сверхкритической сушки пластин аэрогеля и выдаче рекомендаций для интенсификации процесса.

Приведено теоретическое исследование свойств многокомпонентных систем при высоких давлениях. Проанализирован характер изменения состава двух фаз (жидкая фаза – смесь изопропиловый спирт-СО₂; газообразная фаза – смесь СО₂-изопропиловый спирт), что позволило установить возможность интенсификации и совершенствования технологического процесса сверхкритической сушки с целью энерго- и ресурсосбережения.

Математическая модель развита для пластины аэрогеля с целью изучения влияния параметров сверхкритической сушки (давление, температура, расход диоксида углерода) на скорость процесса. Математическая модель описывает стадию быстрого вытеснения спирта из свободного объёма аппарата сверхкритическим диоксидом углерода и стадию медленного

диффузионного замещения спирта в порах аэрогеля на сверхкритический диоксид углерода. Для решения уравнений математической модели с применением методов вычислительной гидродинамики использовался программный пакет Ansys Fluent 17.0.

Результаты расчёта демонстрируют состояния системы на каждом шаге по времени. Определялись поля скоростей, состава, температуры, плотности в каждой точке аппарата. На *рисунке 1* представлено распределение содержания спирта на поверхности пластины аэрогеля в различные моменты времени (параметры процесса: давление 120 атм, температура 40 °С, расход СК диоксида углерода 0.15 л/ч). Красный цвет соответствует максимальному содержанию спирта, синий цвет – минимальному.

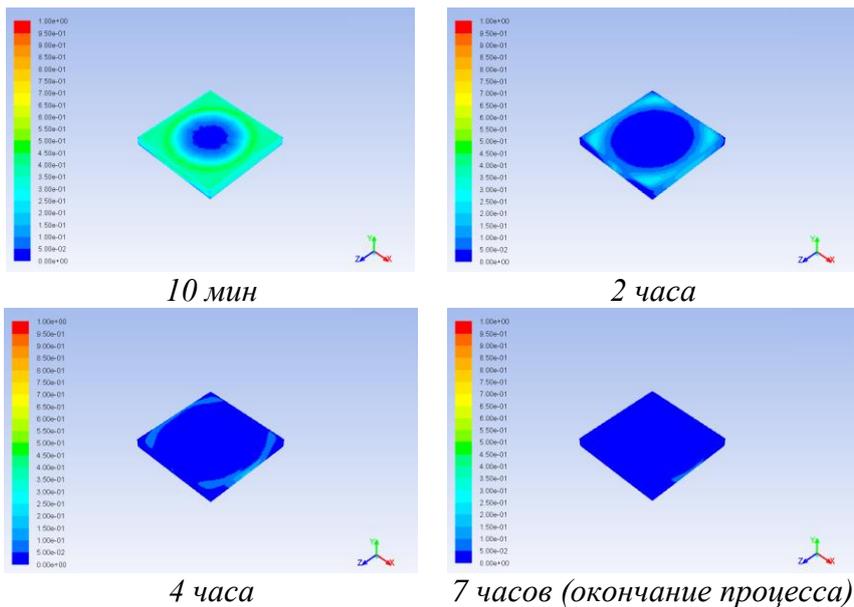


Рисунок 1 – Массовая доля изопропилового спирта на поверхности пластины геля в различные моменты времени

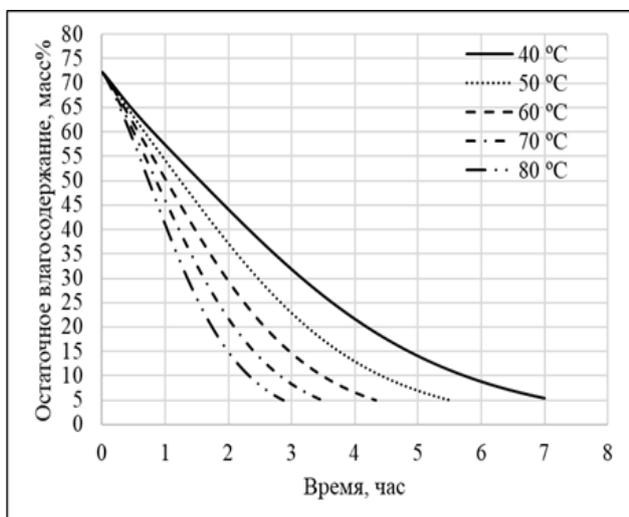


Рисунок 2 – Зависимость содержания спирта внутри пластины от времени при давлении 120 атм и расходе СК диоксида углерода 0,15 л/ч

С использованием математической модели были получены зависимости содержания изопропилового спирта в пластине аэрогеля от времени при различных параметрах (давление, температура, расход СК диоксида углерода) ведения процесса (*рисунком 2*).

Из графика видно, что увеличение температуры оказывает значительно влияние на процесс сверхкритической сушки. При увеличении температуры с 40 °С до 80 °С при давлении 120 атм и расходе СК диоксида углерода 0.15 л/ч время достижения заданного остаточного влагосодержания (5 масс%) уменьшается с 7 часов до 2.88 часов.

На основе проведённых теоретических исследований увеличения объёма жидкой фазы на стадии набора

давления и моделирования сверхкритической сушки были сформулированы рекомендации по интенсификации процесса.

Математическая модель учитывает гидродинамику, явления тепло- и массопереноса для пластины аэрогеля и в свободном объёме аппарата во время процесса сверхкритической сушки и может быть использована для проектирования и исследования процесса сверхкритической сушки на лабораторном и промышленном масштабах.

В третьей главе описаны стадии проектирования и изготовления аппарата высокого давления объёмом 2 л для проведения сверхкритических процессов. Этапы сформированы в соответствии с ГОСТом 2.103-2013 «Единая система конструкторской документации. Стадии разработки». Разработка аппарата высокого давления включает следующие стадии: разработка технического предложения, разработка эскизного проекта, разработка технического проекта, разработка конструкторской документации и изготовление опытного образца.

Для разработки технического предложения были приняты следующие требования: объём аппарата – 2 л, рабочее давление в аппарате должно варьироваться в диапазоне от 1 атм до 300 атм, температура от 25 до 180 °С, среда – смесь СК CO₂ с изопропиловым спиртом. Предложены два варианта исполнения аппарата: вертикальное и горизонтальное. На основе оценки гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода была выбрана вертикальная конструкция аппарата.

Разработка технического проекта включает в себя: разработку конструктивных решений для аппарата высокого давления, выполнение прочностных расчётов. Окончательная конструкция аппарата высокого давления включает: корпус аппарата, крышку и накидную гайку. Для расчёта аппарата на прочность использовался Ansys 17.0.

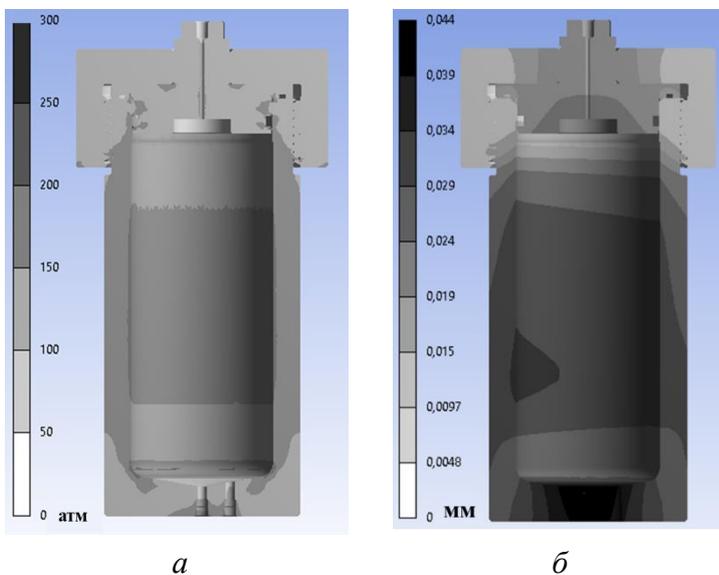


Рисунок 3 – Результаты расчётов прочностных характеристик: а – поле эквивалентных напряжений (МПа); б – расчёт деформации (мм)

Параметры прочностного расчёта: давление внутри аппарата – 300 атм, температура – 40 °С. На рисунке 3 показаны: а – поле эквивалентных напряжений и б – поле деформации. Результаты расчёта представлены в виде черно-белого пространственного поля деформации аппарата.

На основе предыдущих стадий была разработана конструкторская документация и изготовлен опытный образец.

Разработанная установка для проведения сверхкритических процессов с аппаратом объёмом 2 л была включена в единую технологическую схему. Общая принципиальная схема оборудования для проведения процессов в сверхкритическом CO₂ представлена на *рисунке 4* и включает аппараты объёмом 2 л, 250 мл и два аппарата по 60 мл.

На принципиальной схеме представлены три установки для проведения сверхкритических процессов, объединенные в единую систему лабораторного оборудования. Диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), в котором диоксид углерода охлаждается до 5 °С. Для нагнетания давления используется мембранный насос (4) производства компании Lewa или насос (5) компании Maximator с пневматическим приводом. Предварительный подогрев диоксида углерода осуществляется в теплообменнике (7). Далее сверхкритический диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления (8) и/или (13). При проведении процессов в аппаратах высокого давления объёмом 60 мл (6) нагрев диоксида углерода осуществляется непосредственно в аппаратах.

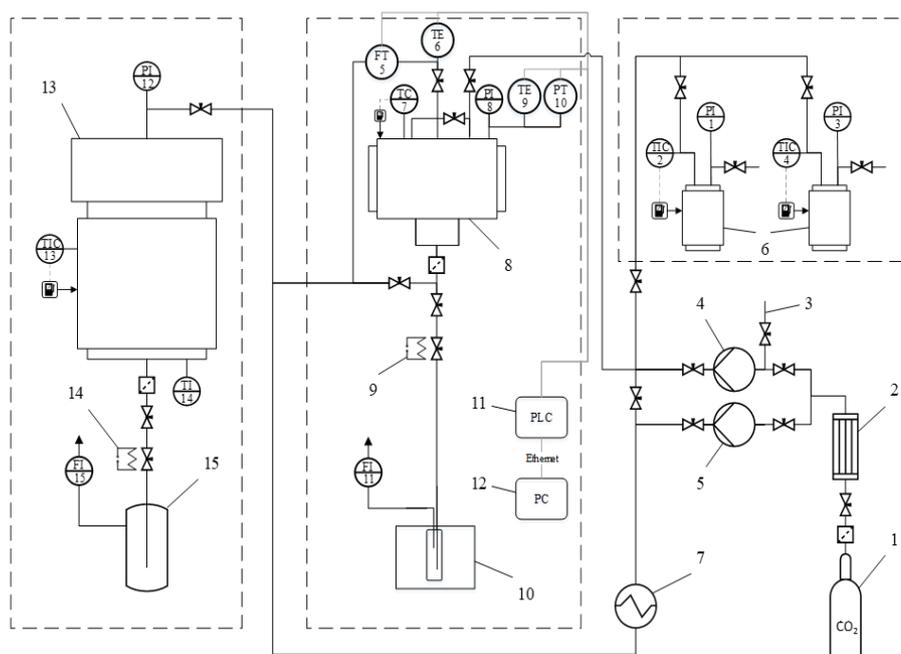


Рисунок 4 – Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон диоксида углерода (60 атм); 2 – конденсатор; 3 – линия подачи растворителя; 4, 5 – насосы; 6 – аппараты высокого давления объёмом 60 мл; 7 – теплообменник; 8 – аппарат высокого давления объёмом 250 мл; 9, 14 – нагревательные элементы; 10 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 11 – программируемый логический контроллер (PLC); 12 – персональный компьютер (PC); 13 – аппарат высокого давления объёмом 2 л; 15 – сепаратор; PI1, PI3, PI8, PI12 – манометры; TIC2, TIC4, TC7, TIC13 – регуляторы температуры; FT5 – кориолисовый расходомер; TE6, TE9 – термомпары; FI11, FI15 – ротаметры; TI14 – датчик температуры

В установке для проведения процесса сверхкритической сушки с аппаратом высокого давления объемом 250 мл (8) установлены: термопара (TE6) и кориолисовый расходомер (FT5) на входе в аппарат высокого давления; термопара (TE9), датчик давления (PT10) и манометр (PI8) внутри аппарата высокого давления. Кориолисовый расходомер позволяет точно измерять расход диоксида углерода в сверхкритическом состоянии. Данные с датчиков (TE6, FT5, TE9, PT10) поступают на PLC (11), а затем на РС (12), где данные отображаются и хранятся. Регулировка температуры внутри аппарата высокого давления осуществляется терморегулятором (TC7), а нагрев производится с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса аппарата высокого давления. Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью серии вентилях, установленных на выходе из аппарата высокого давления и снабжённых нагревательным элементом (9). Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре (FI1). Кроме того, в аппарате высокого давления (8) возможно проведение сверхкритических процессов с использованием соразтворителя. Соразтворитель подаётся с помощью насоса (4) компании Lewa через линию подачи (3).

Единая технологическая схема позволяет вести сверхкритические процессы на всех трёх установках одновременно, при этом давление, температура аппарата и расход диоксида углерода могут быть заданы независимо на каждой установке.

Разработанное оборудование для проведения сверхкритических процессов на лабораторном уровне установлено в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения аэрогелей с внедрёнными УНТ. На основе проведённых экспериментальных исследований были разработаны следующие методики получения: монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ золь-гель методом (*рисунок 5*), частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ капельным методом (*рисунок 6*), микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ масляно-эмульсионным методом (*рисунок 7*).

Для интенсификации процесса получения устойчивой нанодисперсии УНТ проводилась обработка ультразвуком.



Рисунок 5 – Схема получения монолитов кремниевых аэрогелей с УНТ золь-гель методом

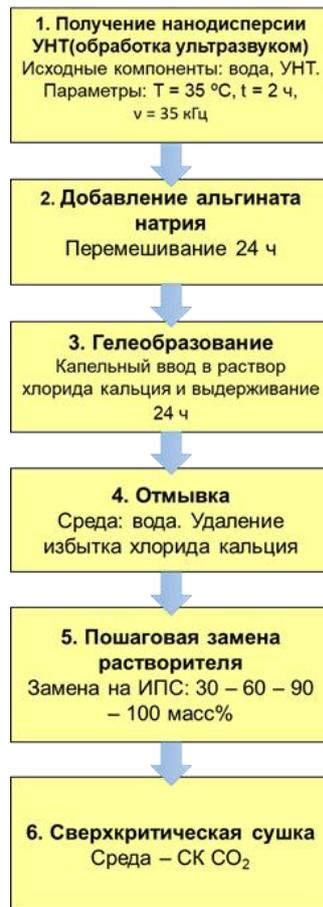
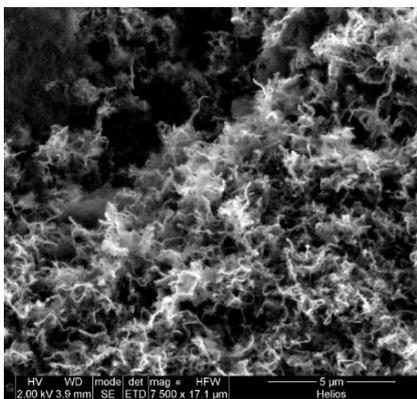


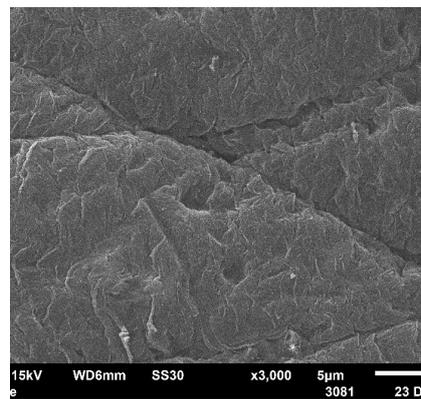
Рисунок 6 – Схема получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с УНТ капельным методом



Рисунок 7 – Схема получения микрочастиц кремниевых аэрогелей с УНТ масляно-эмульсионным методом



а



б

Рисунок 8 – Снимки СЭМ полученных аэрогелей: а) на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ (концентрация УНТ 5 масс%), б) на основе альгината натрия (концентрация УНТ 7.5 масс%)

Полученные аэрогели исследовались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и азотной порометрии. На *рисунке 8* представлены изображения аэрогелей с внедрёнными УНТ. На снимке (а) видно, что при добавлении 5 масс.% УНТ успешно встраиваются

в аэрогельную матрицу и наблюдается их хорошая дисперсия. В случае аэрогелей на основе альгината натрия (б) УНТ плотно встраиваются и образуют единую структуру.

В таблицах 1, 2 и 3 представлены характеристики аэрогелей: удельная площадь поверхности (метод БЭТ), объём пор (метод БДХ). Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Таблица 1. Характеристики монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ

УНТ, масс%	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	Удельная электрическая проводимость, См/см
0	720	3.63	$2 \cdot 10^{-16}$
0.1	700	1.99	$3.2 \cdot 10^{-6}$
5	643	2.62	$2.3 \cdot 10^{-3}$
10	456	1.79	$2.9 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2. Характеристики частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ

УНТ, масс%	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г
0	459	1.84
7.5	449	1.44
30	317	0.58

Исследования частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ исследовались, как промышленные газовые датчики, принцип измерения которых основан на изменении электрического сопротивления при воздействии газа. Для измерения электрической проводимости разработана методика. Для монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ наблюдается рост удельной электрической проводимости при увеличении концентрации УНТ, что говорит об образовании электропроводящих «путей» из нанотрубок.

При концентрации УНТ, выше представленных в таблицах значений, наблюдается резкое ухудшение структурных характеристик из-за агломерации нанотрубок в структуре аэрогеля.

Таблица 3. Характеристики микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ

УНТ, масс%	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г
0	737	4.67
0.2	849	4.75
1	886	5.01
4.5	1097	5.56

Из данных таблицы 3 видно, что в случае микрочастиц на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ увеличение концентрации нанотрубок приводит к увеличению удельной площади поверхности и объёма пор. Это обусловлено особенностью их получения (гелеобразование проходит при постоянном перемешивании в пределах дисперсной фазы). Таким образом, образующиеся микрочастицы имеют на своей поверхности большое количество открытых УНТ, что и приводит к увеличению выше упомянутых

Как видно из таблиц 1 и 2, удельная площадь поверхности уменьшается с увеличением концентрации УНТ, поскольку поры диаметром от 20 до 80 нм заполняются нанотрубками. УНТ выступают в качестве центров роста структуры геля. Максимум площади удельной поверхности соответствует образцам с наибольшим объёмом пор в диапазоне от 20 до 80 нм.

Полученные монолиты аэрогелей на основе диоксида кремния с

характеристик. Дальнейшее увеличение концентрации УНТ приводит к их агломерации и ухудшению структурных характеристик.

В пятой главе приведены описания исследований сорбционных свойств аэрогелей с внедрёнными УНТ по отношению к промышленным газам. Для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ установлена возможность их использования в качестве промышленных газовых датчиков и проведено сравнение с кремний-углеродными аэрогелями (КУА). Необходимо отметить, что по своей природе образцы КУА и кремниевые аэрогели с внедрёнными УНТ являются полупроводниками и, в зависимости от того, является адсорбируемый газ донором или акцептором электронов, сопротивление материала будет возрастать или падать, соответственно. Для проведения экспериментов была разработана установка, позволяющая определять изменение электрического сопротивления материала под действием газов и паров. Схема установки приведена на *рисунке 9*.

В качестве анализируемого газа было выбрано токсичное вещество Ф, которое используется при производстве изоцианатов, полиуретанов, пестицидов, лекарственных средств, таких как стрептоцид и этазол, при производстве красителей, поликарбонатов, безводных хлоридов металлов, для получения мочевины и ее производных. Таким образом, детектирование вещества Ф востребовано на многих производствах. Кроме того, был проанализирован ряд веществ, детектирование которых также является востребованным: этанол, диоксид азота, аммиак. На *рисунке 10* изображён график изменения электрического сопротивления монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ

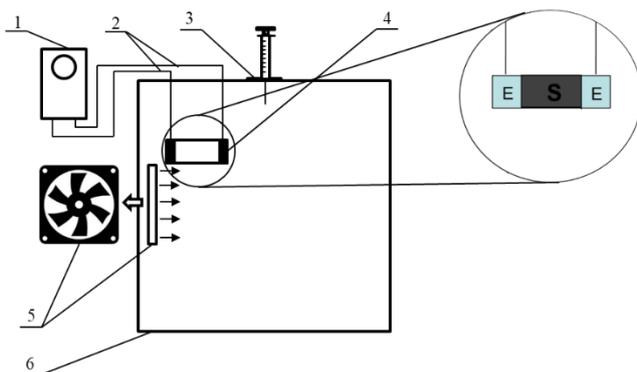


Рисунок 9 – Схема установки для изучения влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей: 1 – мультиметр; 2 – контакты для измерения сопротивления образца; 3 – септа для ввода исследуемого вещества; 4 – ячейка; 5 – вентилятор; 6 – емкость; S – образец, сопротивление которого измеряется; E – часть контактов (электроды) покрытые токопроводящей пастой

5 масс% при воздействии вещества Ф (концентрация 0.3 об%). На *рисунке 11* изображены графики изменения электрического сопротивления аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс% при воздействии трёх концентраций диоксида азота.

Из графиков видно, что отклик на воздействие анализируемых веществ происходит уже на второй минуте после начала эксперимента, что говорит о возможности использования аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс% в качестве промышленных газовых датчиков. При увеличении концентрации диоксида азота наблюдается увеличение скорости изменения электрического

сопротивления, что говорит о возможности определения концентрации анализируемого вещества.

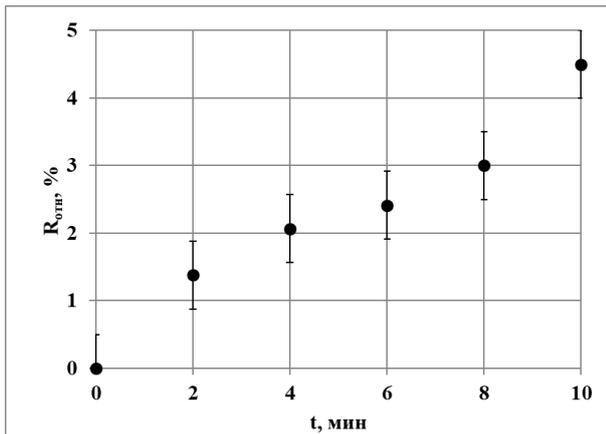


Рисунок 10 – Изменение электрического сопротивления аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ во времени при воздействии вещества Ф

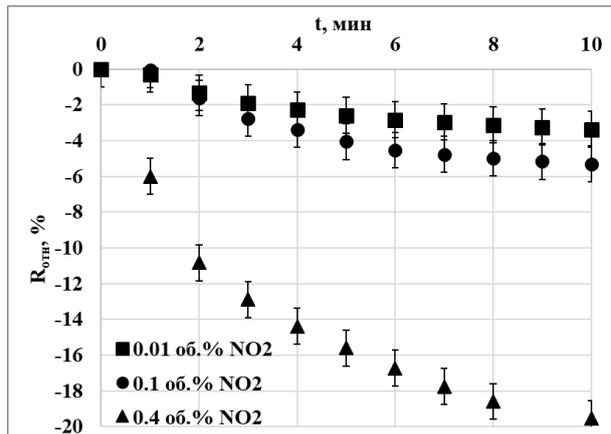


Рисунок 11 – Изменение электрического сопротивления аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ во времени при воздействии диоксида азота

Для сравнения с аэрогелями с внедрёнными УНТ были исследованы образцы кремний-углеродных аэрогелей (КУА). Было получено 8 образцов КУА с различными структурными характеристиками. Два лучших образца показали сорбционные свойства такие же, как и аэрогели на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс%, что говорит о возможности использования КУА в качестве промышленных газовых датчиков.

Кроме того, в данной главе приведены результаты адсорбции инертных газов на аэрогель с внедрёнными УНТ. Для определения адсорбционной ёмкости использовался волюмометрический метод. В работе показано, что аэрогели с внедрёнными УНТ проявляют селективность при адсорбции аргона. Наибольшую селективность к аргону продемонстрировали частицы аэрогеля на основе альгината натрия с концентрацией УНТ 30 масс% и микрочастицы аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 2 масс%, коэффициенты разделения смеси аргон-кислород составили 2 и 1.3, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса с использованием математического моделирования. Исследован характер изменения состава двух фаз (жидкая фаза – смесь изопропиловый спирт-СО₂; газообразная фаза – смесь СО₂-изопропиловый спирт) для возможности интенсификации процесса сверхкритической сушки на следующих этапах: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.

2. Предложены стадии проектирования аппаратов высокого давления с использованием моделирования гидродинамики сверхкритического диоксида углерода, прочностных расчётов. Создана установка для проведения процесса сверхкритической сушки объёмом 2 л (давление до 300 атм, температура до 180 °С) с комплектом КИП.

3. Разработаны методики получения аэрогелей с внедрёнными УНТ: монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ золь-гель методом; микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ масляно-эмульсионным методом; частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ капельным методом. За счёт применения ультразвуковой обработки удалось интенсифицировать процесс получения нанодисперсии УНТ. Проведены аналитические исследования полученных аэрогелей с внедрёнными УНТ.

4. Установлены закономерности, влияющие на свойства аэрогелей с внедрёнными УНТ. При получении аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ золь-гель методом объем пор уменьшается с увеличением концентрации УНТ, поскольку поры постепенно заполняются нанотрубками. При получении аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ масляно-эмульсионным методом увеличение концентрации нанотрубок приводит к увеличению удельной площади поверхности и объёма пор. Это связано с особенностью структурообразования. Образующиеся микрочастицы имеют на своей поверхности большое количество открытых УНТ. Получение аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ проходило капельным методом, при увеличении концентрации УНТ наблюдалось уменьшение объёма пор диаметром 35-40 нм, что соответствует диаметру УНТ.

5. Создана установка для изучения процесса адсорбции промышленных газов и паров на аэрогелях с целью исследования возможности их применения в качестве промышленных газовых датчиков.

6. Установлено, что аэрогели на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ концентрацией 5 масс% дают отклик при воздействии ряда промышленных газов (ПДК) в течение 2-х минут, что позволяет сделать вывод о возможности их использования в качестве газовых датчиков.

7. Установлено, что кремний-углеродные аэрогели при адсорбции промышленных газов и паров с концентрацией 1 об% демонстрируют отклик в течение 2-х минут, что предполагает их использование как датчиков.

8. Показано, что аэрогели с внедрёнными УНТ обладают селективностью к адсорбции аргона. Введение 30 масс% УНТ в аэрогель на основе альгината натрия приводит к

двукратному повышению адсорбции аргона по сравнению с кислородом, что позволяет рекомендовать их для разделения газовых смесей.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. P. Tsygankov, I. Khudeev, A. Lebedev, E. Lebedev, N. Menshutina. Lab Scale High-Pressure Equipment for Supercritical Drying //Chemical Engineering Transactions. 2018. Vol. 70. P. 877–882.**
- 2. N. Menshutina, S. Ivanov, P. Tsygankov, I. Khudeev. Synthesis and characterization of composite materials “aerogel-MWCNT” //Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2017. Vol. 84. Issue 3. P. 382-390.**
- 3. E. Ivanova, N. Burmistrova, M. Alekhina, P. Tsygankov, S. Ivanov. Aerogels based on calcium alginate and silicon dioxide and modified with carbon nanotubes for selective sorption of argon from a mixture with oxygen // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90. Issue 10. P. 1700–1705.**
- 4. M. Gordienko, I. Makarova, P. Tsygankov et al. Investigation of silica-carbon composites produced from silica-formaldehyde-resorcinol aerogels // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. Vol. 17 of Section Cartography and GIS. Albena, Bulgaria, 2017. P. 187–194.**
- 5. S. Ivanov, A. Tyrtshnikov, P. Tsygankov, N. Menshutina. Mathematical modelling of carbon nanotubes aerogel structure, electrical and thermal conductivity // Proceedings of 16 international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016. 2016. Vol. 6. no. 1. P. 221–228.**
- 6. Меньшутина Н. В., Цыганков П. Ю., Лебедев Е. А., Лебедев А. Е. Разработка аппаратов высокого давления для проведения процессов в СК CO₂ //Химическая промышленность сегодня. 2017. №. 8. С. 24–29.**
- 7. Цыганков П. Ю., Худеев И. И., Уварова А. А. Влияние условий получения на структурные характеристики кремниевого аэрогеля // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 6. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. С. 121–123.**
- 8. Д. Д. Белоус, И. С. Макарова, П. Ю. Цыганков, М. Г. Гордиенко, Т. В. Конькова. Исследование влияния степени разбавления золя на текстурные характеристики получаемых кремний-органических и кремний-углеродных композитов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 6. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. С. 124–126.**

9. И. И. Худеев, П. Ю. Цыганков, О. А. Смирнова и др. Исследование электрических свойств композиционного материала Аэрогель на основе SiO_2 – многослойные углеродные нанотрубки // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 6. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. С. 118–120.
10. И. С. Макарова, М. Г. Гордиенко, П. Ю. Цыганков, Т. В. Конькова. Получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и исследование их адсорбционной способности по CO_2 // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 6. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. С. 127–129.
11. С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина. Получение гидрофобных аэрогелей // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIX, № 4. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2015. С. 112–114.
12. С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина. Создание функционального материала диоксид кремния – углеродные нанотрубки // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIX, № 4. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2015. С. 83–85.
13. P. Tsygankov, I. Khudeev, A. Tyrtshnikov, N. Menshutina. Creation of new functional materials: “aerogel-cnts” for the use as supercapacitors // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. 2016. P. 83.
14. S. I. Ivanov, P. Y. Tsygankov, N. V. Menshutina. Obtaining of the composite aerogel-cnt and investigation of its properties // I.S.A.S.F. Proceedings 3rd International seminar on aerogels. 22-23 September 2016. Mines ParisTech-PSL Research University. 2016. P. 161.
15. С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина. Внедрение углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели разными способами // VIII Научно-практическая конференция с международным участием Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации. Ред. коллегия журнала Сверхкритические флюиды: теория и практика, ЗАО ШАГ: сб. тезисов. ЗАО ШАГ, 2015. С. 93–95.