

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук,

профессор

Н.В. Меньшутина

Москва – 2018

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Характеристики и свойства гибридных аэрогелей. Особенности процессов получения гибридных аэрогелей.....	14
1.1.1 Методы получения гибридных гелей	15
1.1.2 Процесс сверхкритической сушки	21
1.1.3 Процесс пиролиза.....	26
1.1.4 Характеристики гибридных аэрогелей.....	29
1.2 Применение гибридных аэрогелей как сорбентов	33
1.3 Применение гибридных аэрогелей как газовых датчиков	37
1.4 Установки для проведения процесса сверхкритической сушки.....	40
1.5 Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки	49
1.6 Постановка задачи исследования	52
Глава 2. Исследование влияния параметров сверхкритической сушки на скорость процесса. Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки ...	54
2.1 Схема и описание установки для проведения процесса сверхкритической сушки в аппарате объёмом 250 мл	54
2.2 Описание процесса сверхкритической сушки	57
2.3 Экспериментальное исследование кинетики сверхкритической сушки пластины аэрогеля.....	61
2.4 Математическое описание процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля.....	63
2.4.1 Математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля.....	64
2.4.2 Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля.....	70
2.5 Рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки	84
Глава 3. Проектирование аппарата высокого давления объёмом 2л	87

3.1 Разработка технического предложения и эскизного проекта для аппарата высокого давления	87
3.1.1 Создание геометрии виртуального аппарата высокого давления объёмом 2 л	88
3.1.2 Математическое описание гидродинамики в аппарате высокого давления объёмом 2 л.....	90
3.1.3 Результаты расчётов гидродинамики в аппарате высокого давления объёмом 2 л	92
3.2 Разработка технического проекта для аппарата высокого давления объёмом 2 л.....	93
3.3 Разработка конструкторской документации для аппарата высокого давления объёмом 2 л	94
3.4 Опытный образец аппарата высокого давления объёмом 2 л.....	95
3.5 Разработка единой технологической схемы для ведения сверхкритических процессов на лабораторном уровне	97
Глава 4. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с внедрёнными нанотрубками.....	100
4.1 Свойства нанотрубок	100
4.2 Процессы получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	102
4.2.1 Получение монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	102
4.2.2 Получение микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	105
4.3 Процессы получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками	107
4.4 Описание процесса сверхкритической сушки аэрогелей с внедрёнными нанотрубками	109
4.5 Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	110

4.5.1	Характеристики монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	110
4.5.2	Характеристики микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками.....	115
4.6	Характеристика полученных аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками.....	117
Глава 5.	Исследование процессов адсорбции газов и паров в аэрогелях с внедрёнными нанотрубками.....	122
5.1	Схема и описание установки для изучения влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей.....	122
5.2	Экспериментальное исследование процесса адсорбции: изучение влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками	124
5.3	Исследование процессов адсорбции газов и паров в кремний-углеродных аэрогелях.....	130
5.3.1	Методика получения кремний-углеродных аэрогелей.....	130
5.3.2	Экспериментальное исследование процесса адсорбции: изучение влияния газов и паров на электрическое сопротивление кремний-углеродных аэрогелей.....	134
5.4	Определение адсорбционной емкости аэрогелей с внедрёнными нанотрубками по газам при атмосферном давлении волюмометрическим методом.....	137
5.4.1	Схема и описание установки для определения равновесных емкостей аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками по компонентам воздуха	137
5.4.2	Построение кинетических кривых адсорбции азота в аэрогелях на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками и определение равновесной адсорбции.....	139

5.4.3 Построение кинетических кривых адсорбции аргона в органических аэрогелях с внедрёнными нанотрубками и определение равновесной адсорбции	141
Выводы	145
Список литературы	147
Приложение 1. Методика получения монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками	164
Приложение 2. Методика получения микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками	173
Приложение 3. Методика получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками.....	182

Введение

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 ВВП является рост производства продукции высокотехнологичных и наукоёмких отраслей экономики. 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 (гибридных аэрогелей), например, аэрогели с внедрёнными углеродными нанотрубками (УНТ). Использование нескольких исходных материалов позволяет сохранить уникальные свойства аэрогелей такие как: низкая плотность, высокая пористость и площадь удельной поверхности при этом ограничить возможные недостатки, такие как хрупкость или чувствительность к влаге.

Для получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе необходимо проведение процесса сверхкритической сушки. Данный процесс осуществляется в аппаратах высокого давления. В данной работе приведены этапы проектирования аппаратов высокого давления, и разработана установка для проведения процесса сверхкритической сушки объёмом 2 л. Для интенсификации процесса сверхкритической сушки были использованы методы математического моделирования [1-3]. Проведены теоретические исследования фазового равновесия двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт–диоксид углерода» в ходе сверхкритической сушки для интенсификации процесса. Выявлены зависимости скорости сверхкритической сушки от параметров процесса.

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования процессов получения аэрогелей на основе диоксида кремния с

внедрёнными углеродными нанотрубками, на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ. Особое внимание уделено исследованию возможности применения полученных аэрогелей в качестве промышленных газовых датчиков и для разделения газов.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Представлен обзор методов получения и перспективных областей применения гибридных аэрогелей. 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 влияния 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- CO_2 ; газообразная фаза – смесь CO_2 -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.

Математическая модель описывает стадию быстрого вытеснения спирта из свободного объёма аппарата сверхкритическим диоксидом углерода и стадию медленного замещения спирта в порах аэрогеля на сверхкритический диоксид углерода.

Математическая модель учитывает гидродинамику, явления тепло- и массопереноса для пластины аэрогеля во время процесса сверхкритической сушки. Разработанная модель может быть использована для проектирования и исследования процесса сверхкритической сушки более крупного масштаба.

На основе проведённых теоретических исследований увеличения объёма жидкой фазы на стадии набора давления и моделирования сверхкритической сушки сформулированы рекомендации по интенсификации процесса.

В третьей главе приведены стадии проектирования и разработки аппарата высокого давления объёмом 2 л для проведения сверхкритических процессов. Данные стадии сформированы в соответствие 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 будет варьироваться в диапазоне от 1 атм до 300 атм, температура от 25 до 180 °С, среда – смесь диоксида углерода с изопропиловым спиртом. Предложены два варианта исполнения аппарата: вертикальный и горизонтальный. Выбор окончательной конфигурации аппарата осуществлялся на стадии разработки эскизного проекта на основе оценки гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода.

Разработка технического проекта включала в себя: разработку конструктивных решений для аппарата высокого давления, выполнение прочностных расчётов. Окончательная конструкция аппарата высокого давления включает: корпус аппарата, крышку и накидную гайку. На основе предыдущих стадий была разработана конструкторская документация и изготовлен аппарат высокого давления объёмом 2 л.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения аэрогелей на основе диоксида кремния и альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками. Показаны подходы, позволяющие интенсифицировать процесс получения аэрогелей с внедрёнными УНТ. Предложены механизмы структурообразования для аэрогелей на основе диоксида кремния и альгината натрия с внедрёнными УНТ. На основе проведённых

экспериментальных исследований были разработаны методики получения: монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ, микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ, частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ.

В пятой главе приведены исследования сорбционных свойств аэрогелей с внедрёнными УНТ по отношению к промышленным газом. Для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ установлена возможность использования как 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.

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 аэрогелях с целью исследования возможности применения в качестве промышленных газовых датчиков, для разделения газов и селективной адсорбции.

В диссертации защищаются следующие положения.

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. Установлены закономерности, влияющие на свойства аэрогелей с внедрёнными УНТ. Предложены механизмы

структурообразования аэрогелей с внедрёнными УНТ. Проведено всестороннее исследование физико-химических, физических 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 и проведено сравнение сорбционных свойств со свойствами 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 на аэрогелях с целью исследования возможности их применения в качестве промышленных газовых датчиков.

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

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».

Основные результаты диссертационной работы были представлены 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 «Сверхкритическим флюиды 2018» (Ницца, Франция, 2018 г). Работа является победителем программы Молодежного научно-инновационного конкурса "УМНИК" (2017-2019 гг.).

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д.т.н., профессору Н.В. Меньшутинной, сотрудникам международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий, сотрудникам кафедры кибернетики химико-технологических процессов, принимавшим участие в обсуждении данной работы.

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Характеристики и свойства гибридных аэрогелей. Особенности процессов получения гибридных аэрогелей

Аэрогель – это материал, состоящий из наночастиц объединенных в сеть, которые образуют открытую высокопористую структуру. Аэрогель имеет следующие свойства: высокая площадь удельной поверхности (600-1000 м²/г), высокая пористость (до 99.87 об.%), низкая плотность (до 0.003 г/см³), низкий коэффициент теплопроводности (до 0.008 Вт/(м·К)) [4, 5]. Аэрогели обладают большим потенциалом в применениях, где основную роль играют объём пор и площадь удельной поверхности. Перспективным является получение гибридных аэрогелей, состоящих из двух и более исходных компонентов. Использование различных исходных компонентов 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.

Основным коммерческим применением аэрогелей является теплоизоляция. Для данного применения аэрогель должен быть гидрофобным, иметь узкое распределение пор по размеру с отсутствием макропор, поэтому в данном случае применяют гидрофобный гибридный материал – аэрогель/неорганические волокна [6, 7]. Кроме того, существует множество перспективных направлений по применению аэрогеля:

- доставка лекарственных средств [8-11] (биосовместимость и биodeградируемость, высокая площадь поверхности, открытые поры, средство к конкретным лекарственным средствам);

- катализаторы и материалы-носители в катализе [12-14] (высокая площадь поверхности, стабильность в соответствующей газовой среде);

- устройства хранения энергии (суперконденсаторы) и водорода [15-22] (большая площадь поверхности, электропроводность);

- сорбенты ионов тяжелых металлов из жидкостей [23-27], сорбенты разливов нефти [28-31] (функционализация поверхности для обеспечения селективности к молекулам-мишеням, открытая пористость, гидрофобность или олеофобность);
- сорбенты таких газов как диоксид углерода, отравляющие газы, легколетучие органические соединения [32-35] (функционализация поверхности для обеспечения селективности к молекулам-мишеням, открытая пористость);
- датчики газов [36-42] (функционализация поверхности для обеспечения селективности к молекулам-мишеням, открытая пористость, электропроводность);
- строительные материалы [43-46] (механическая прочность, низкая плотность);
- мембраны [47-49] (селективность к молекулам-мишеням, регулируемый размер пор, гидрофобность);
- космическое приложение [50-53] (прозрачность и теплопроводность).

Представленные применения подразумевают сочетания свойств различных материалов. Комбинации различных материалов путем совместного гелеобразования, внедрение частиц, волокон в структуру геля представляют собой наиболее перспективные способы удовлетворения коммерциализации аэрогелей и требований для конкретных применений.

1.1.1 Методы получения гибридных гелей

Процесс получения аэрогелей включает в себя две стадии: формирование геля в среде соответствующего растворителя и последующее удаление растворителя из пор геля. Гибридные гели могут быть получены как путём совместного гелеобразования нескольких исходных компонентов, так и добавлением наполнителей (волокна, частицы, наноматериалы) в раствор прекурсора с последующим гелеобразованием. Разработка гибких и универсальных стратегий производства гибридных аэрогелей представляет большой научный интерес.

Гибридные гели могут быть получены совместным гелеобразованием исходных компонентов органической и неорганической природы. Неорганическая составляющая таких гелей может быть сформирована на основе различных оксидов металлов (железо, алюминий, титан, цирконий, иттрий и др.) [54-63] и оксида кремния [5, 64, 65]. Неорганические гели получают посредством использования золь-гель технологии. Разветвленная высокопористая структура геля образуется в результате процессов гидролиза и конденсации прекурсоров. В качестве прекурсоров неорганических составляющих используют различные производные алкоксидов [54, 55, 64-66]. Кроме того, для получения гелей на основе оксидов металлов в качестве прекурсоров применяются соли (например, хлориды или нитраты) [57, 59, 62]. Для формирования органической составляющей могут быть использованы различные полисахариды (целлюлоза, крахмал, альгинат натрия, пектин, хитозан и др.) [67-72], протеины (яичный, соевый и др.) [73, 74], полимеры (полипиррол, полидиметилсилоксан и др.) [75-77], а также смолы (фенол-формальдегид, резорцинол-формальдегид и др.) [78, 79]. Для органических составляющих гелеобразование может быть вызвано как химическими факторами – использование сшивающего агента [80, 81], так и физическими – изменение температуры, рН среды [74]. Для совместного гелирования и получения гибридного геля отдельно приготавливают растворы исходных прекурсоров и смешивают их. Далее полученную смесь подвергают гелированию посредством химического или физического воздействия.

Примером гибридного геля является гель на основе оксида алюминия и диоксида кремния [82]. Для его получения сначала проводят кислотный гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде изопропилового спирта (ИПС), получают раствор изопророксида алюминия в среде ИПС и ацетилацетона. Полученные растворы смешивают и для образования золя кипятят с обратным холодильником. Затем в полученный золь добавляют основание. При добавлении основания проходит реакция конденсации, результатом которой является образование геля. Схема получения гибридного геля представлена на рисунке 1.1.

В работе [83] для получения геля фенол-формальдегид/диоксид кремния приготавливают золь на основе ТЭОС, золь на основе метилтриэтоксисилана (МТЭС) и раствор фенол-формальдегида. Золи получают путем кислотного гидролиза ТЭОС и МТЭС в среде ИПС. Раствор фенол-формальдегида получают при растворении фенол-формальдегидной смолы в ИПС. Затем полученные золи и раствор смешивают, в следствии чего образуется гибридный органо-неорганический золь, в котором неорганическая часть образована диоксидом кремния, а органическая – фенол-формальдегидом. Полученный золь подвергают гелированию путем повышения температуры до 120 °С.

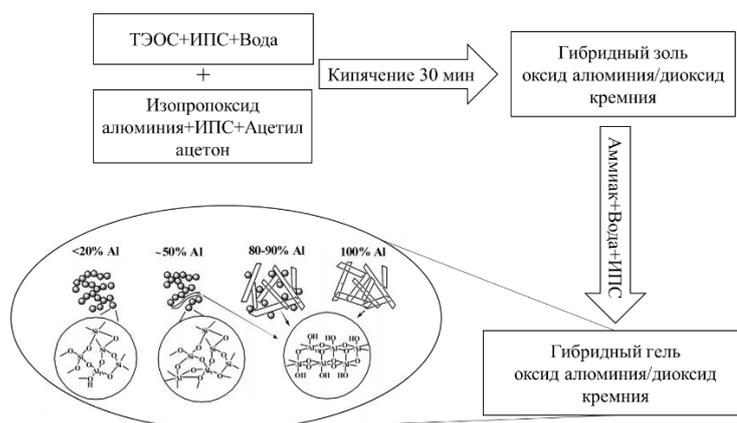


Рисунок 1.1 – Схема получения гибридного геля оксид алюминия/диоксид кремния

В работе [84] представлена методика получения гибридного геля резорцинол-фурфурол/диоксид кремния. В состав геля входят: (3-Аминопропил)триэтоксисилан (АПТЭС), метилтриметоксисилан (МТМС), резорцин, фурфурол, гексаметилентетрамина (ГМТА), триметилэтоксисилана (ТМЭС), гексан, этанол, дистиллированная вода. Для приготовления геля смешивают определенное количество резорцина, фурфурола, ГМТА, АПТЭС, МТМС, воды и этанола. Смесь перемешивается в течение 30 мин, затем её перемещают в емкости для гелирования. Емкости герметизируют и выдерживают в течении 72 ч при температуре 50 °С. Полученные гели являются гидрофильными. Для гидрофибизации поверхности гели помещаются в раствор гексана и ТМЭС и выдерживаются в течении 48 ч при температуре 50 °С.

В работе [10] предлагается метод получения геля диоксид кремния/желатин. Для этого готовят золь тетраметоксисилана (ТМОС), а твердый желатин растворяют в нагретой воде и добавляют карбонат аммония. Далее в раствор желатина при его охлаждении добавляют золь ТМОС. Так как карбонат аммония является гелирующим агентом ТМОС, а снижение температуры приводит к гелеобразованию желатина, происходит совместное гелирование веществ.

Для получения геля хитозан/карбоксиметилцеллюлоза исходные вещества (хитозан и карбоксиметилцеллюлоза) растворяются в буферном растворе уксусной кислоты. Формирование геля происходит при повышении рН от 5 до 7, для чего добавляют водный раствор гидроксида натрия [11].

Также гибридные гели получают путем добавления различных наполнителей (волокон и наноматериалов) в структуру геля. Добавление наполнителей возможно двумя способами. В первом способе после образования золя/раствора прекурсора раствор перемещают в емкость, в которой находится наполнитель (например, волокнистый мат). Наполнитель пропитывается раствором прекурсора, тем самым проводится процесс гелирования. Второй способ добавления наполнителей в структуру геля – внедрение прекурсора на стадии образования золя/раствора и дальнейшее гелирование. В основном таким способом в структуру геля внедряют отдельные волокна или наноматериалы. Очень важным фактором является распределение наполнителя в геле. Для достижения равномерного распределения наполнителей в геле используется обработка ультразвуком, добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) и предварительная химическая обработка наполнителей.

В патенте [85] приводятся примеры получения гибридных гелей оксид металла (или диоксид кремния)/ватин. Используется двухэтапный процесс. Первый этап – кислотный гидролиз прекурсора, где в качестве прекурсоров могут быть использованы: ТЭОС, ТМОС, тетра-н-пропоксисилан, изопророксид алюминия, втор-бутоксид алюминия, изопророксид церия, трет-бутоксид гафния, изопророксид алюминия, изопророксид иттрия, изопророксид титана, изопророксид циркония и др. Второй этап – в полученный золь вводится

основание, и данная смесь перемещается в емкость, в которой находится ватин. После протекания процесса гелирования получается гибридный гель. Ватин при этом может состоять из следующих волокон: стекловолокно, кварц, полиэфир, полиэтилен, полипропилен, полибензимидазол, полифениленбензо-бизоксазол, полиэфиркетон, полиарилат, полиакрилат, политетрафторэтилен, полиметафенилендиамин, кевлар, полиакрилонитрил, углеродные волокна.

В работе [86] приведена методика получения гибридных гелей фенол-формальдегид/стекловата и фенол-формальдегид/каменная вата. Для этого фенол-формальдегидная смола растворяется в ИПС, далее полученный раствор перемещается в емкость с волокнами. Затем проводится полимеризация данного гибридного материала в аппарате высокого давления в среде ИПС при температуре 120 °С, давлении 1.5 МПа в течение 5 ч (рисунок 1.2).

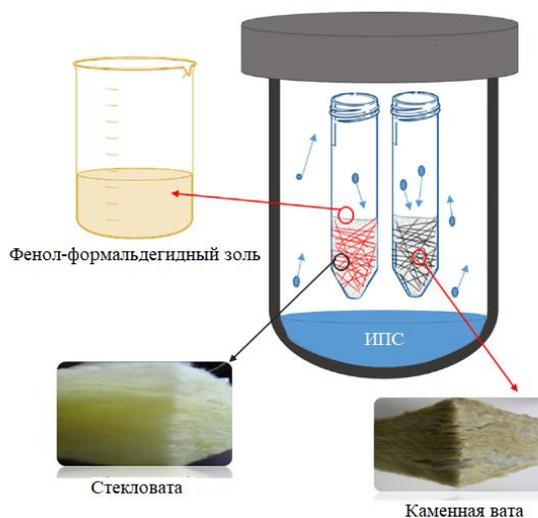


Рисунок 1.2 – Процесс гелеобразования гибридного материала фенол-формальдегид/вата

В работе [87] был получен гибридный гель диоксид кремния/нановолокна полианилина. ТМОС смешивался с метанолом. Отдельно приготавливался водный раствор гидроксида аммония. Затем оба раствора при перемешивании вливались в формы для гелеобразования. При повышении вязкости раствора в него добавлялись нановолокна полианилина в дистиллированной воде. Полученная смесь встряхивалась, и в течение 1 мин происходило окончательное формирование структуры гибридного геля

В работе [88] был получен гибридный гель диоксид кремния/нанотрубки дисульфида вольфрама. Для получения гибридного геля приготавливались следующие растворы: раствор алкоксида – ТЭОС смешивался с этанолом; раствор катализаторов – фторид аммония смешивался с гидроксидом аммония и дистиллированной водой; раствор с нанотрубками дисульфида вольфрама – нанотрубки добавлялись в раствор воды с этанолом, данная смесь обрабатывалась в ультразвуковой ванне для равномерного распределения нанотрубок по объему. Обработка ультразвуком проводилась 3 раза по 2 мин при мощности ультразвука в 100 Вт и частоте в 40 кГц. Раствор с нанотрубками смешивался с раствором катализаторов. Затем добавлялся раствор алкоксида, и таким образом проводился процесс гелеобразования.

В работе [89] был получен гибридный гель диоксид кремния/многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). В описанном примере для равномерного распределения МУНТ по объему геля, нанотрубки предварительно подвергали химической обработке. МУНТ выдерживали при температуре 90 °С в течение 6 ч в концентрированной азотной кислоте, так на поверхности нанотрубок образовывались карбоновые группы. Химически обработанные МУНТ добавляли в этанол. Затем был получен золь: смешивались ТЭОС, дистиллированная вода, этанол с МУНТ, водный раствор соляной кислоты. Золь подвергался гелированию при добавлении водного раствора аммиака. Область применения полученных гибридных аэрогелей – очистка воды при разливе нефти.

В работе [40] предложена методика получения гибридного геля целлюлоза/МУНТ. Для равномерного распределения МУНТ использовались обработка ультразвуком и ПАВ. МУНТ добавлялись в дистиллированную воду, содержащую ПАВ. Полученная смесь обрабатывалась в ультразвуковой ванне. Образовавшаяся нанодисперсия смешивалась с мочевиной, дистиллированной водой, гидроксидом натрия. Далее смесь охлаждалась до -12 °С и при постоянном перемешивании добавлялась целлюлоза. Для гелеобразования полученная смесь помещалась на 5 мин в коагуляционную ванну с 5 масс.% водным раствором

серной кислоты. Полученный гибридный аэрогель целлюлоза/МУНТ перспективен для использования в качестве газовых датчиков.

В работе [90] был получен гибридный гель резорцинол-формальдегид/МУНТ. Для равномерного распределения МУНТ использовались обработка ультразвуком и ПАВ. МУНТ добавлялись в дистиллированную воду, содержащую ПАВ. Полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне (80 Вт, 25 кГц) в течение 60 мин. Затем в данную нанодисперсию по очереди добавляли резорцинол, карбонат натрия, формальдегид.

В работе [91] был получен гибридный гель оксид графена/однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Для равномерного распределения ОУНТ использовали обработку ультразвуком в течение 30 мин. Гибридный аэрогель оксид графена/однослойные углеродные нанотрубки используется для электродов суперконденсаторов.

1.1.2 Процесс сверхкритической сушки

Заключительным этапом получения аэрогеля является удаление растворителя из пор геля. Главная задача в процессе удаления растворителя – сохранение высокопористой структуры. Тем самым использование тепловой или сублимационной сушки не подходит для получения аэрогеля. При тепловой сушке внутри пор геля образуется граница раздела фаз, которая приводит к возникновению капиллярного давления. Оно разрушает пористую структуру образца, при этом чем меньше размер пор, тем больше давление [92]. Использование тепловой сушки не позволяет получить материал с развитой поверхностью [93-95]. С помощью сублимационной сушки возможно получение высокопористого материала. Однако при замораживании геля внутри пор образуются кристаллы растворителя, которые влекут за собой образование макропор, таким образом, происходит уменьшение площади удельной поверхности, и изначальная структура геля изменяется [96]. В отличие от представленных способов, сушка в среде сверхкритических флюидов (СКФ) позволяет сохранить начальную структуру геля без изменений. СКФ обладает

свойствами газов, такими как высокая скорость диффузии, низкая вязкость, сжимаемость, и свойствами жидкостей: высокая плотность и хорошая растворяющая способность. Данные свойства обуславливают высокую интенсивность массопереноса в среде СКФ. Это позволяет сверхкритическим флюидам проникать в пористые тела, что важно для таких процессов, как сушка. Сушка с применением СКФ называется сверхкритической сушкой.

Часто в процесс сверхкритической сушки в качестве сушильного агента используется вещество, критические параметры которого намного ниже критических параметров растворителя, содержащегося в геле. В большинстве случаев в качестве сушильного агента используется диоксид углерода [66, 97-101]. Его критические параметры составляют 31.1 °С и 73.4 атм. При этом важно, чтобы сверхкритический диоксид углерода образовывал гомогенную смесь с растворителем, содержащимся в геле, так как гомогенность смеси позволяет избежать образование границы раздела фаз в ходе процесса. Растворитель внутри геля замещается на диоксид углерода и происходит снижение давления, диоксид углерода переходит в газообразное состояние, в итоге остается полностью сухой аэрогель [98, 99, 101]. Таким образом, сверхкритическая сушка является более предпочтительным вариантом сушки геля.

Проведение процесса сверхкритической сушки с использованием диоксида углерода в качестве сушильного агента можно разделить на следующие этапы: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, сброс давления. Каждый из этапов имеет свои особенности.

В течение последних лет было осуществлено множество попыток интенсификации и оптимизации процесса сверхкритической сушки. В работах [102-105] было предположено, что в процессе сверхкритической сушки основной вклад в массообмен вносит диффузионный транспорт. Однако такой подход не позволяет подробно количественно описать кинетику сушки. Авторы работы [106] считают, что для уменьшения расхода диоксида углерода необходимо учесть первый этап сверхкритической сушки, а именно этап повышения давления. В

статье [106] впервые описан процесс вытекания растворителя из пор геля в субкритических условиях. При этом процесс протекает в двухфазной области.

В работах [104, 107] было изучено увеличение объема жидкой фазы при проведении процесса сверхкритической сушки, однако в указанных исследованиях роль этого процесса объясняется только теоретически.

В работе [108] утверждается, что растворение газов в органических растворителях приводит к значительному увеличению объема жидкой фазы. Стоит указать, что расширение жидкости хорошо изучено [109] и применяется в добыче нефти [110].

Для исследования процесса вытекания растворителя из пор геля в субкритических условиях (основные параметры: давление 67 и 99 бар, температура 308.15 К и 333.15 К) в работе [106] исследовались пластины альгината. Кроме того, исследовалось влияние концентрации альгината на скорость вытекания (1.5 и 3 масс.%).

При повышении давления в аппарате диоксид углерода диффундирует в этанол, содержащийся в порах геля. Объем образующейся смеси диоксид углерода – этанол при этом больше объема исходного этанола, содержащегося в геле. На рисунке 1.3 изображены зависимости относительной массы экстрагированного из геля этанола от времени при различных температурах.

Из графиков можно выделить две стадии вытекания спирта. На первой стадии жидкая фаза не накапливается на дне аппарата (время запаздывания). Время запаздывания обусловлено насыщением газообразной фазы, обогащённой диоксидом углерода, растворителем и действием капиллярных сил. С увеличением температуры с 303.15 К до 333.15 К количество этанола, необходимое для насыщения газовой фазы, увеличивается в пять раз. Улучшение растворимости увеличивает время, необходимое газовой фазе для достижения условий насыщения. Капиллярные силы также влияют на время запаздывания. Гель представляет собой мезопористый материал с порами меньше 50 нм. На поверхности возникает мениск в виде капли, для ее отрыва необходимо

дополнительное количество диоксида углерода, растворённого в спирте. На второй стадии происходит накопление жидкой фазы на дне аппарата.

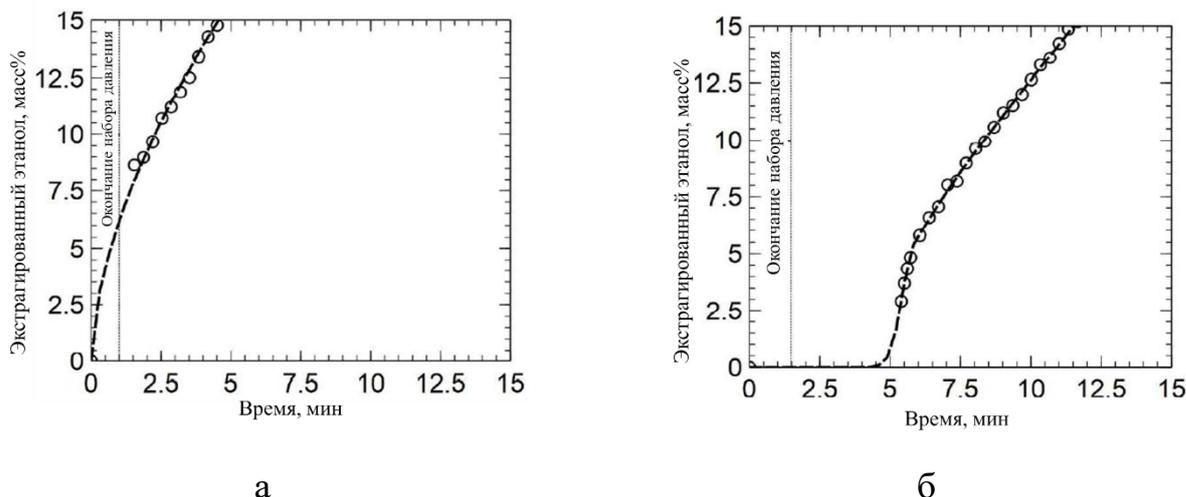


Рисунок 1.3 – Зависимости относительной массы экстрагированного этанола от времени при давлении 99 бар при различных температурах: а – 308.15 К; б – 333.15 К [106]

В статье [106] показано, что более 60 масс.% растворителя из пластины геля может быть экстрагировано в субкритических условиях. При увеличении температуры и концентрации альгината скорость вытекания этанола уменьшается. Проницаемость геля уменьшается при увеличении концентрации альгината.

Таким образом, удаление растворителя при докритических параметрах можно разделить на три важных этапа. Во-первых, давление в поровой жидкости создаётся за счёт растворения диоксида углерода в растворителе, содержащемся в порах геля. Расширяющаяся смесь сдерживается капиллярными силами. В то же время, этанол диффундирует в газовую фазу, обогащённую диоксидом углерода. Во-вторых, когда давление жидкости внутри геля достигает значения, при котором мениск не может удерживаться, растворитель начинает вытекать из геля, и, если газовая фаза насыщена растворителем, жидкая фаза начинает скапливаться в аппарате. Наконец, давление внутри геля постоянно уменьшается. Вытекание замедляется, при дальнейшем диффундировании диоксида углерода в гель. Смесь этанол- диоксид углерода вытекает из геля до тех пор, пока давление внутри геля не станет равным давлению в аппарате. Как только достигается равновесие и из геля больше не вытекает спирт, жидкую фазу внутри аппарата можно удалить.

После удаления жидкой фазы, давление повышается выше критического, и для удаления оставшихся 30-40 масс% растворителя используется сверхкритическая сушка. Общий процесс сверхкритической сушки представлен на рисунке 1.4.

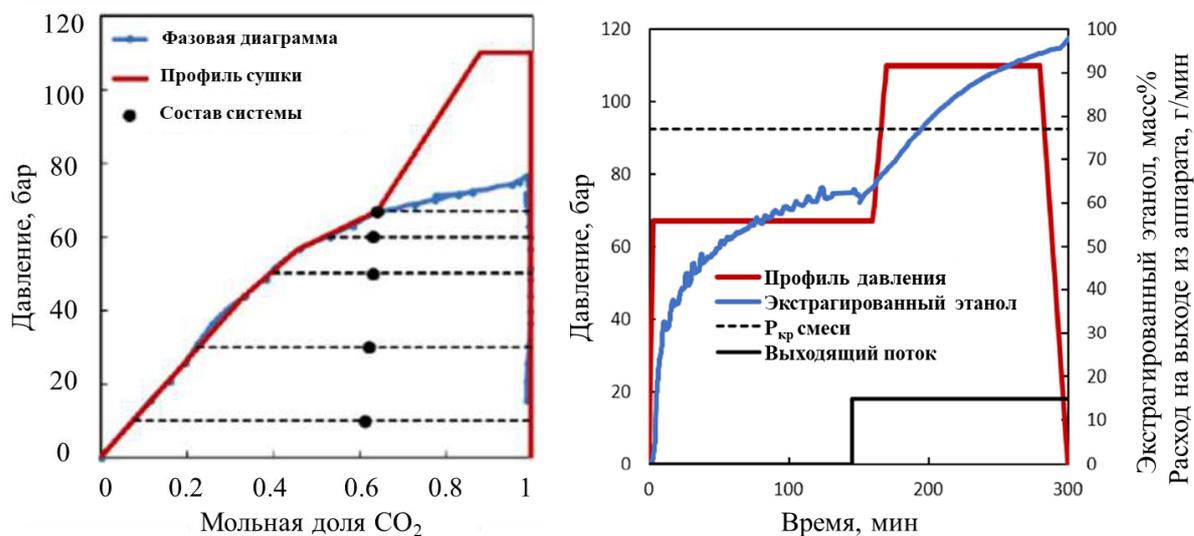


Рисунок 1.4 – Процесс вытекания растворителя из пор геля в субкритических условиях с последующей сверхкритической сушкой температура 308.15 К [106]

Кроме того, в статье [106] отмечается, что сушку аэрогелей с переходом в двухфазную область можно осуществить только в случае соблюдения следующих правил: 1) растворимость диоксида углерода в жидкой фазе должна оставаться постоянной или увеличиваться во времени; 2) существует поток изнутри геля на его поверхность, являющийся следствием расширения объёма жидкой фазы, поэтому если нет конвективного потока к наружной поверхности геля и при этом система находится в двухфазной области, газообразную фазу необходимо насыщать растворителем. При несоблюдении выше перечисленных правил может наблюдаться испарение растворителя с поверхности геля или образование пузырьков внутри пор и, как следствие, разрушение структуры геля.

В работе [106] показано, что при проведении процесса вытекания может быть использован любой растворитель, в котором диоксид углерода растворяется. Дополнительно в работе были исследованы следующие пары гель-растворитель: полиуретановый гель-метилэтилкетон; кремниевый гель – смесь этанол-вода (95 масс.% этанола). При исследовании процесса вытекания в случае

полиуретанового геля изучалось влияние толщины образца на кинетику процесса. Показано, что при увеличении толщины образца наблюдается замедление процесса вытекания. При использовании смеси этанол-вода (95 масс.% этанола) наблюдалось наименьшее расширение объёма жидкой фазы..

В работах [111, 112] было изучено влияние скорости заключительного этапа сверхкритической сушки, а именно сброса давления на пористость резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Было показано, что при проведении процесса в сверхкритическом диоксиде углерода влияние скорости сброса давления на объём микропор и удельную площадь поверхности незначительно, однако при увеличении скорости сброса наблюдается уменьшение объёма макропор. Кроме того, при проведении процесса сушки в сверхкритическом ацетоне с увеличением скорости сброса давления наблюдалось уменьшение объёма микропор.

1.1.3 Процесс пиролиза

Для получения гибридных материалов на основе углеродных аэрогелей используется процесс пиролиза. Пиролиз применяется как постобработка аэрогелей на основе органических смол (фенол-формальдегид, резорцин-формальдегид и др.), целлюлозы и гибридных аэрогелей на их основе, в основном в составе с диоксидом кремния. Целью проведения данного процесса является получение углеродных аэрогелей и гибридных аэрогелей на их основе. Пиролиз проводится в инертной среде (в атмосфере азота, аргона) или в вакууме при высоких температурах.

В работе [113] гибридные аэрогели углерод/диоксид кремния получали путем проведения процесса пиролиза аэрогелей резорцинол-формальдегид/диоксид кремния в трубчатой печи (внутренний диаметр 72 мм). При протоке через печь аргона с объемным расходом 100 мл/мин повышали температуру до 1500 °С со скоростью 2 °С/мин и выдерживали при данной температуре в течение 5 ч. Затем температуру понижали до 600 °С, поток аргон заменяли на поток воздуха, избыток углерода сжигали, поддерживая температуру на этом уровне в течение 2 ч. В работе [114] гибридные аэрогели резорцинол-

формальдегид/диоксид кремния подвергали пиролизу при температуре 700 °С в протоке азота (объемный расход 150 мл/мин) в течение 2 ч, скорость нагрева 1 °С/мин.

В работе [115] углеродные аэрогели получали путем пиролиза аэрогелей на основе целлюлозы. Температуру повышали от комнатной до 500 °С со скоростью 10 °С/мин и поддерживали в течение 3 ч. Затем температуру увеличивали до 900 °С со скоростью 5 °С/мин и поддерживали в течение 2 часов. После этого температуру уменьшали до 20 °С со скоростью 10 °С/мин. Причины выбора вышеприведенной методики пиролиза: температура 500 °С является стабилизацией для структуры углеродных аэрогелей; конечная температура 900 °С – температура полного пиролиза целлюлозы.

В работе [116] проводили пиролиз аэрогелей резорцинол-формальдегид/диоксид кремния в трубчатой печи (внутренний диаметр – 72 мм, зона нагрева – 120 мм). Сначала гибридные аэрогели выдерживали при 800 °С в течение 3 ч под протоком аргона (объемный расход 150±10 мл/мин) для образования аэрогелей углерод/диоксид кремния. Затем объемный расход аргона снижали до 60±10 мл/мин, а температуру увеличивали до 1500 °С и поддерживали в течение 5 ч. При указанных параметрах в результате реакции углерода с диоксидом кремния аэрогель углерод/диоксид кремния превращается в аэрогель углерод/карбид кремния

При пиролизе органическая часть гибридных аэрогелей резорцинол-формальдегид/диоксид кремния сгорает и остается только углерод. При сгорании органической составляющей происходят разрывы от общей структуры гибридного аэрогеля и часть углерода остается несвязанной со структурой. При дальнейшем проведении пиролиза происходит реакция несвязанного углерода с диоксидом кремния с образованием карбида кремния, в результате чего получают аэрогели углерод/карбид кремния.

Для пиролиза используются печи различной конфигурации и размера. Однако из представленных литературных данных можно сделать вывод о том, что для пиролиза аэрогелей используются горизонтальные трубчатые печи. Процесс

при этом проводят как в среде инертных газов (аргон, азот), так и в вакууме. В качестве таких печей могут быть использованы установки различных производителей. В работе [115] пиролиз проводили в трубчатой печи KTL1600 китайской компании Nanjing NanDa Instrument Plant [117] (рисунок 1.3).



Рисунок 1.5 – Трубчатая печь KTL1600 Nanjing NanDa Instrument Plant

Установка оснащена манометром и термопарой типа В. Точное регулирование температуры осуществляется с помощью шести ПИД-регуляторов, точность ± 1 °С. Нагрев осуществляется с помощью 1800 нагревательных элементов из поликристаллических волокон оксида алюминия (содержащих более 95% алюминия). Имеется возможность задания кривой нагрева. Максимальная рабочая температура – 1600 °С. Предусмотрена защита от перегрева. Материал трубчатой печи – алунд. Диаметр трубки – 60-100 мм, длина – 1000 мм, длина зоны обогрева – 260 мм. Процесс пиролиза возможно проводить как в вакууме, так и в атмосфере инертных газов. Для проведения процесса в вакууме необходимо дополнительное присоединение насоса. Для проведения процесса в атмосфере инертных газов необходим контроль расхода газа.

Китайская компания Henan Sante Furnace Technology производит печи для различных применений. На рисунке 1.6 представлена трубчатая печь пиролиза серии STG компании Henan Sante Furnace Technology [118].



Рисунок 1.6 – Трубчатая печь серии STG компании Henan Sante Furnace Technology

Установка оснащена манометром и термопарой типа В. Точное регулирование температуры осуществляется с помощью ПИД-регуляторов, точность ± 1 °С. Имеется возможность установки кривой нагрева. Максимальная рабочая температура – 1600 °С. Нагрев до 1600 °С осуществляется за 60 мин. Нагрев обеспечивается трубкой дисицида молибдена. Предусмотрена защита от перегрева. Материал трубчатой печи – алунд. Диаметр трубки – 40-100 мм, длина – 1000 мм, длина зоны обогрева – 300 мм. Процесс пиролиза возможно проводить как в вакууме, так и в атмосфере инертных газов. Для проведения процесса в вакууме необходимо дополнительно присоединение насоса. Для проведения процесса в атмосфере инертных газов необходим контроль расхода газа.

1.1.4 Характеристики гибридных аэрогелей

Получение гибридных аэрогелей позволяет сохранить уникальные свойства аэрогелей и при этом придать новые функциональные. В исследованиях иностранных учёных разработаны различные методы по улучшению свойств аэрогелей. Одними из наиболее эффективных методов является совместное гелеобразование с неорганическими прекурсорами, углеродными нанотрубками, графеном или оксидом графена. Совместное гелирование с неорганическими прекурсорами придаёт аэрогелям термическую стабильность, стойкость к окислению, механическую устойчивость, огнестойкость. При совместном гелировании с волокнистыми материалами аэрогели приобретают хорошие механические и термические свойства.

В работе [119] были получены гибридные аэрогели фенольная смола/диоксид кремния, а также гибридные аэрогели фенольная смола/диоксид кремния с внедренными углеродными волокнами. Данные материалы показали хорошие механические, абляционные и тепловые свойства. Прочность на сжатие полученных материалов лежит в диапазоне от 2.50 до 4.08 МПа, коэффициент теплопроводности достигает значений 0.098 Вт/(м·К). Скорость линейной абляции составляет 0.073 мм/с. Температура внутренней поверхности гибридного аэрогеля не достигает температуры 200 °С при погружении в пламя кислородно-

ацетиленовой горелки на глубину 38 мм при температуре поверхности 1800 °С. Таким образом, гибридные аэрогели перспективны для теплоизоляции в строительных, аэронавигационных и аэрокосмических областях.

Органические аэрогели на основе резорцинол-фурфуrolа являются термически неустойчивыми и гидрофильными. В работе [84] были получены гибридные гидрофобные аэрогели резорцинол-фурфуrol/диоксид кремния с улучшенными термическими свойствами.

Авторами работы [120] была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния, содержащих фрагменты полифторорганических диацидов. Введение этих фрагментов обеспечило высокую прозрачность и придало гидрофобность аэрогелю.

Аэрогель на основе диоксида кремния является хрупким материалом. Для улучшения прочностных характеристик аэрогеля используется диспергирование наполнителей в матрице диоксида кремния. В качестве наполнителей используются различные виды волокон, наноматериалов. Свойства конечного материала зависят от характеристик конкретного наполнителя и от взаимодействия между наполнителем и аэрогелевой матрицей. Важными при получении аэрогеля с внедренными наполнителями становятся такие параметры, как характеристические размеры, концентрация и распределение наполнителя в матрице аэрогеля. Неорганические нанотрубки, однородно распределенные в аэрогелевой матрице, существенно улучшают механические свойства аэрогеля. Образцы аэрогеля на основе диоксида кремния, содержащие нанотрубки дисульфида вольфрама (0.1 масс.%) (внешний вид представлен на рисунке 1.7), демонстрируют увеличение прочности, модуля упругости и ударной вязкости на 50%, 48% и 85%, соответственно, по сравнению с образцами без нанотрубок [88]. На рисунке 1.8 представлен график напряжение-деформация при трехточечном изгибе образца аэрогеля с внедренными нанотрубками.

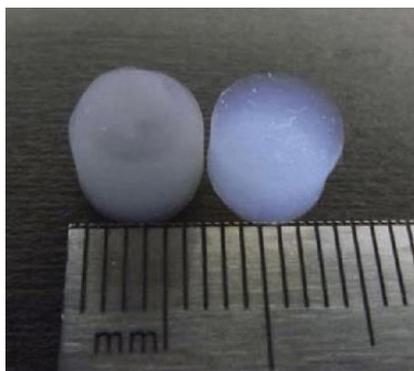


Рисунок 1.7 – Аэрогель на основе диоксида кремния без нанотрубок показан справа рядом с ним аэрогель содержащий 0.1 масс.% нанотрубок дисульфида вольфрама [88]

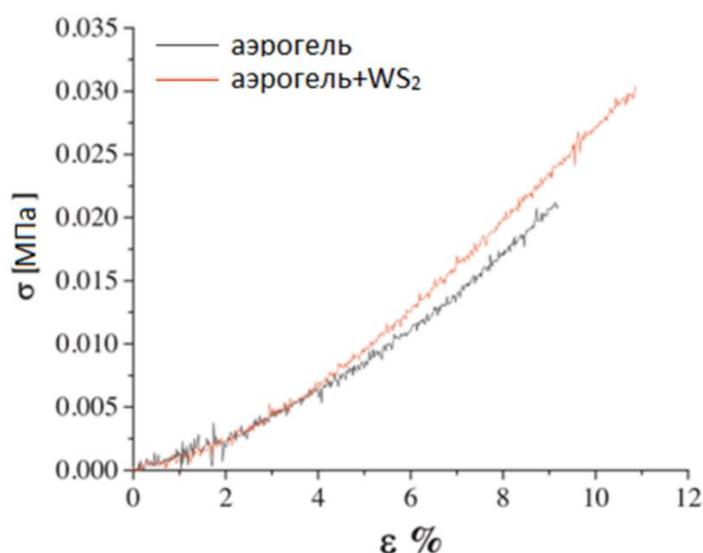


Рисунок 1.8 – График напряжение-деформация при трехточечном изгибе для аэрогеля с нанотрубками дисульфида вольфрама и контрольного образца без нанотрубок [88]

Результаты испытания на одноосное сжатие показали улучшение на 23%. Добавление более высокой концентрации (0.25 масс.%) нанотрубок к аэрогелю приводит к ухудшению механических свойств как при изгибе, так и при сжатии, а более низкое содержание (0.05 масс.%) нанотрубок не приводит к улучшениям [88].

В случае аэрогеля на основе графена использование наполнителей также перспективно для улучшения свойств. Аэрогель на основе графена обладает большим объемом пор размером больше 100 нм, и благодаря этому внешние графеновые слои быстро смачиваются электролитом, что дает возможность

использовать данные аэрогели в качестве суперконденсаторов. Такие суперконденсаторы могут быстро заряжаться и разряжаться. Однако при контакте с электролитом графеновые листы в аэрогеле складываются между макропор, при этом внутренние слои становятся недоступными для ионов электролита, за счет этого падает удельная емкость аэрогеля. Для предотвращения складывания листов графена между макропорами в аэрогель внедряются однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ). По сравнению с обычным графеновым аэрогелем, аэрогели с ОУНТ имеют следующие преимущества: устойчивая трехмерная макропористая структура, которая обеспечивает быстрое смачивание аэрогеля электролитом; ОУНТ находятся между графеновых слоев, что предотвращает складывание графеновых листов и увеличивает доступную площадь поверхности для адсорбции ионов электролитов; введение ОУНТ с высокой проводимостью уменьшает электрическое сопротивление электрода на основе аэрогеля. Электрохимические испытания показали, что гибридный аэрогель графен/ОУНТ имеет удельную емкость 245.5 Ф/г при плотности тока 2.5 А/г в водном электролите, что на 37 % выше, чем у графенового аэрогеля без ОУНТ. Большая удельная емкость 197 Ф/г наблюдается даже при высокой плотности тока 80 А/г. После 2000 циклов зарядки и разрядки при плотности тока 10 А/г, 97% начальной емкости композита сохраняется, что показывает его стабильность [91].

В работе [40] описаны методы получения гибридного аэрогеля целлюлоза/УНТ. Метод получения гибридного аэрогеля целлюлоза/УНТ является простым, эффективным и экологически безопасным. Равномерное диспергирование углеродных нанотрубок улучшает механические свойства и термическую устойчивость гибридного аэрогеля. Структура полученного материала образована наноразмерными волокнами целлюлозы и УНТ. Авторы работы отмечают, что удельное электрическое сопротивление гибридных аэрогелей можно регулировать путем изменения концентрации УНТ. Электрическое сопротивление составляет от 450 до 45 Ом·см с концентрацией УНТ 3-10 масс.% [40]. В указанной работе также приводятся результаты

экспериментов по применению гибридного аэрогеля целлюлоза/УНТ для обнаружения паров химических веществ.

1.2 Применение гибридных аэрогелей как сорбентов

Как было указано ранее, использование двух и более исходных компонентов при получении аэрогелей позволяет сохранить уникальные характеристики и при этом придать новые функциональные свойства в зависимости от конкретного применения [121].

В работе [122] предложено применять гибридные аэрогели ксантановая смола/оксид графена для очистки воды. Были проведены эксперименты по адсорбции из воды красителей родамина В, метиленового синего и ионов Cu^{2+} . Для анализа экспериментальных данных и описания динамики адсорбции применяются две кинетические модели, уравнение псевдо-первого порядка и уравнение псевдо-второго порядка. Модель кинетики псевдо-первого порядка:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1.1)$$

где q_e – предельная величина адсорбции, мг/г; q_t – текущая величина адсорбции, мг/г; K_1 – коэффициент модели кинетики псевдо-первого порядка, 1/ч, t – время адсорбции, ч.

Модель кинетики псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{PSO} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

где K_{PSO} – коэффициент модели кинетики псевдо-второго порядка, (г/мг)/ч.

Результаты расчетов по двум представленным моделям и экспериментальные данные по адсорбции метиленового синего на гибридном аэрогеле представлены на рисунке 1.9.

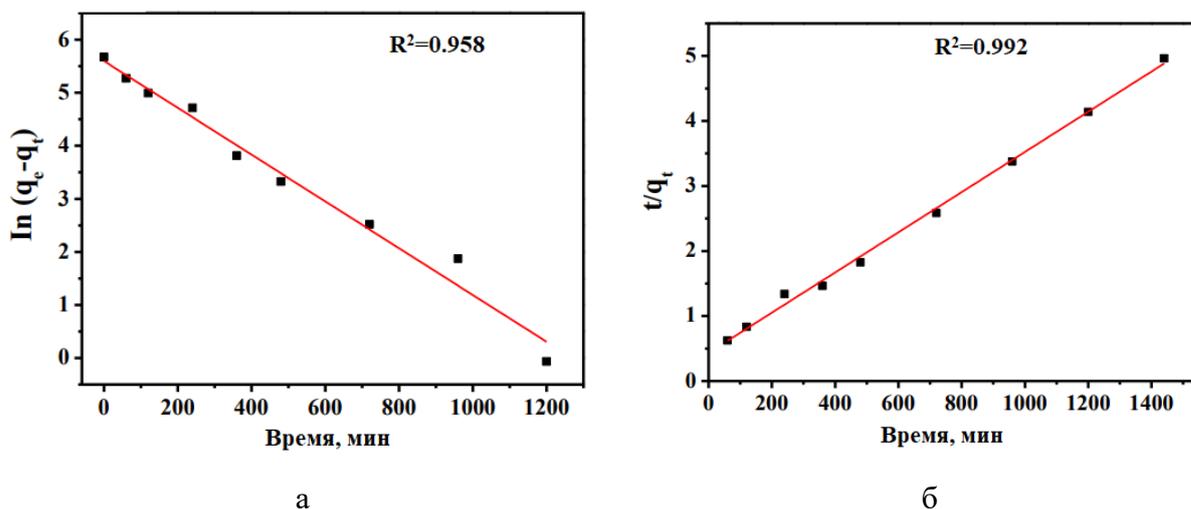


Рисунок 1.9 – Описание динамики адсорбции метиленового синего на гибридном аэрогеле ксантановая смола/оксид графена: а – модель кинетики псевдо-первого порядка; б – модель кинетики псевдо-второго порядка [122]

Авторами работы [122] показано, что динамика адсорбции метиленового синего лучше описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка. Предельная величина адсорбции родамина В и метилового синего (для гибридных аэрогелей ксантановая смола/оксид графена) составляет 244.36 и 290.57 мг/г, соответственно. Предельная величина адсорбции для ионов Cu^{2+} составляет 53.2 мг/г. Эти результаты подтверждают, что гибридные аэрогели ксантановая смола/оксид графена могут использоваться в качестве адсорбентов для различных типов загрязнителей воды.

В работе [123] описывается использование гибридных аэрогелей оксид графена/целлюлоза для очистки воды. Эксперименты по адсорбции были проведены на метиленовом синем. Для описания динамики процесса адсорбции использовалась модель кинетики псевдо-второго порядка. На рисунке 1.10 представлены результаты эксперимента и расчета по адсорбции метиленового синего на гибридном аэрогеле оксид графена/микроцеллюлоза.

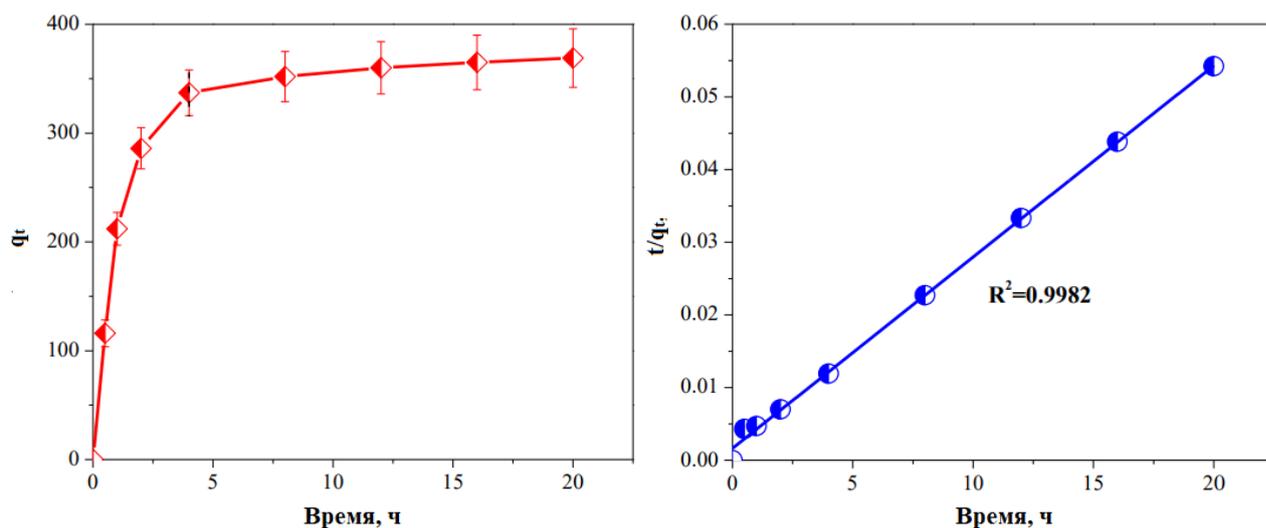


Рисунок 1.10 – Описание динамики адсорбции метиленового синего на гибридном аэрогеле оксид графена/микроцеллюлоза с помощью модели кинетики псевдвторого порядка

Результаты показали, что динамика адсорбции метиленового синего хорошо описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка. Предельная величина адсорбции на гибридных аэрогелях для метиленового синего достигает значений 2630 мг/г, что подтверждает перспективность использования данного аэрогеля для очистки воды.

В работе [23] были получены гибридные аэрогели активированный уголь/диоксид кремния и изучены его сорбционные свойства для ионов Cd^{2+} из водного раствора. Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации в растворе была описана с помощью уравнения Фрейндлиха, которое используется для многослойной адсорбции и для адсорбции на гетерогенной поверхности:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

где q_e – предельная величина адсорбции, мг/л; C_e – равновесная концентрация, мг/л; K_F – постоянная Фрейндлиха, л/г; n – фактор гетерогенности.

На рисунке 1.11 представлены расчетные и экспериментальные данные по адсорбции ионов Cd^{2+} на кремниевом аэрогеле, активированном угле и гибридном аэрогеле активированный уголь/диоксид кремния.

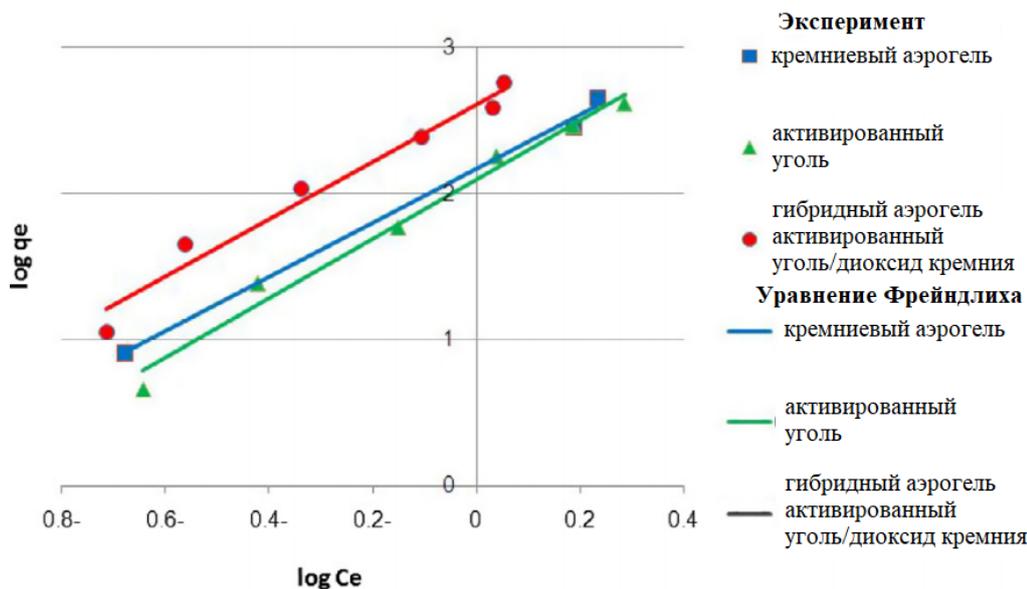


Рисунок 1.11 – Экспериментальные и расчетные данные по зависимости количества адсорбированных ионов Cd^{2+} от их концентрации в растворе

Результаты этого исследования показывают, что гибридный аэрогель может быть успешно использован для удаления ионов Cd^{2+} из водных растворов. Эксперименты по десорбции показали, что после трех циклов адсорбции-десорбции гибридный аэрогель активированный уголь/диоксид кремния может повторно использоваться без значительных изменений его адсорбционной емкости.

В работе [24] приведены эксперименты по адсорбции ионов тяжелых металлов, таких как Pb^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} , на графеновом аэрогеле (рисунок 1.12).

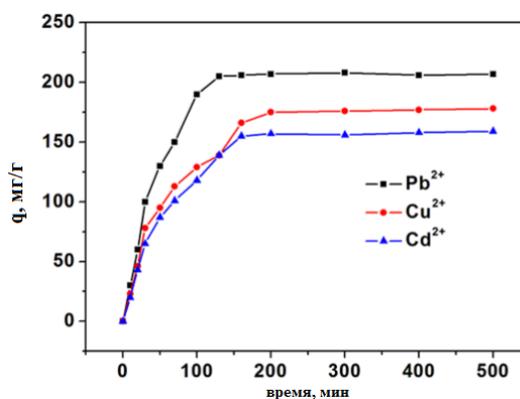


Рисунок 1.12 – Экспериментальные данные по адсорбции Pb^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+}

Предельная величина адсорбции для Pb^{2+} составила 205 мг/г, для Cu^{2+} 175 мг/г, для Cd^{2+} 155 мг/г. Предельная величина адсорбции поддерживается на уровне 80% для Pb^{2+} после 8 повторных адсорбций и десорбций. Для Cu^{2+} и Cd^{2+} предельная величина адсорбции сохраняется на уровне 73% и 75% соответственно. Таким образом, графеный аэрогель, полученный по методике [24], обладает возможностью повторного использования в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов.

1.3 Применение гибридных аэрогелей как газовых датчиков

В работе [40] был получен гибридный аэрогель целлюлоза/МУНТ для применения в качестве датчика паров легколетучих органических соединений. Для исследования влияния паров на электрическое сопротивление гибридного аэрогеля использовалась установка, схема которой приведена на рисунке 1.13. Для точного контроля концентрации летучих паров в ячейке использовалась испарительная система с барбатором, в качестве носителя использовался сухой воздух. Температура системы с барбатором 25 °С. Расход через ячейку равнялся 500 см³/мин и устанавливался с помощью массовых расходомеров С1 и С2.

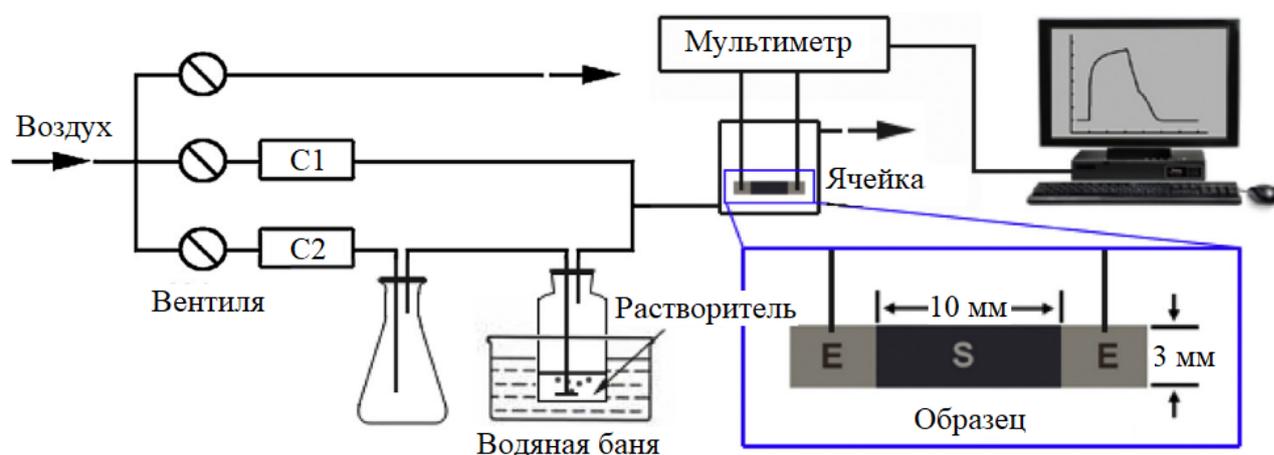


Рисунок 1.13 – Схема установки для экспериментального исследования по применению гибридного аэрогеля целлюлоза/МУНТ как газового датчика (С1 и С2 массовые расходомеры)

На рисунке 1.14 показано электрическое сопротивление гибридного аэрогеля целлюлоза/МУНТ (с 3 масс.% МУНТ, $R_0=398$ кОм) при воздействии

насыщенных паров различных веществ. Чтобы получить начальное значение сопротивления (R_0) гибридный аэрогель продували воздухом в течение 100 с.

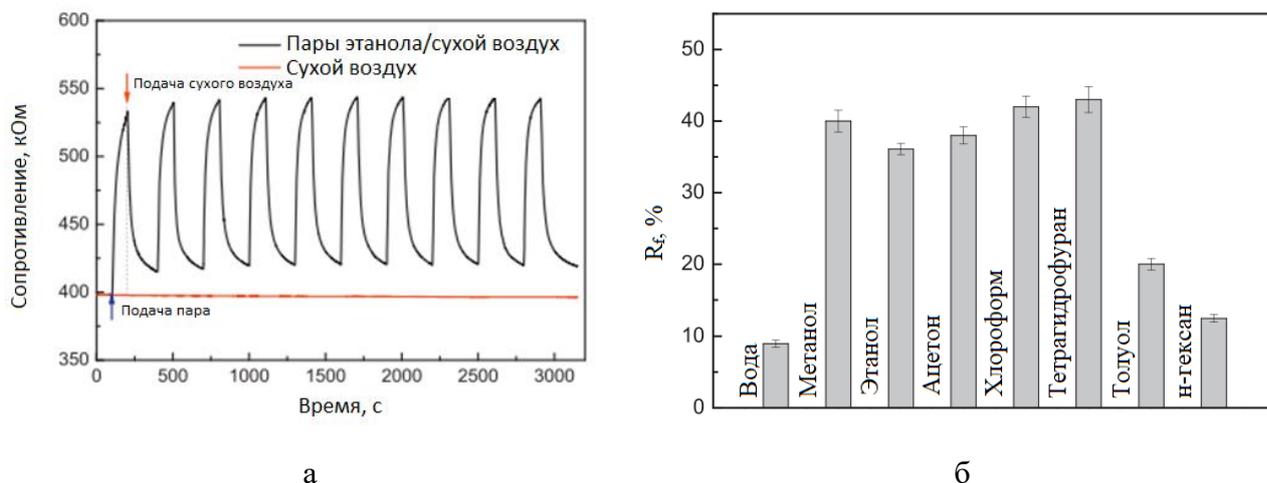


Рисунок 1.14 – Изменение электрического сопротивления гибридного аэрогеля целлюлоза/МУНТ: а – при воздействии насыщенных паров этанола (зависимость от времени), б – при воздействии насыщенных паров различных веществ (абсолютное значение изменения)

Осуществлялась поочередная подача паров этанола в сухом воздухе и чистого сухого воздуха для восстановления исходного сопротивления. Для расчета изменения электрического сопротивления (R_f) использовалась следующая формула:

$$R_f = \frac{R_t - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

где R_t , R_0 – сопротивление образца в момент времени t и в начальный момент времени, соответственно, кОм.

Из представленных данных можно сделать вывод о том, что гибридный аэрогель целлюлоза/МУНТ можно использовать как датчик определения насыщенных паров легколетучих органических соединений, таких как метанол, этанол, ацетон и прочие.

Обнаружение аммиака имеет важное значение в технологии производства продуктов питания, химической технологии, медицинской диагностике, охране окружающей среды, мониторинге салонов автомобилей и промышленных

процессов. В качестве датчиков аммиака были предложены оксиды металлов, такие как оксид олова (IV) [124], оксид ванадия (VI) [125], оксид цинка (II) [126], однако такие датчики нуждаются в повышенных температурах, что усложняет работу. Кроме того, предел обнаружения аммиака, а также селективность этих датчиков являются неудовлетворительными. Новым материалом для датчиков аммиака является аэрогель на основе оксида графена. В работе [39] предложены механически прочные и гибкие аэрогели на основе оксида графена, обработанные тиомочевинной, для обнаружения газообразного аммиака, при температуре окружающей среды, с очень низким значением концентрации аммиака в воздухе. На рисунке 1.15 представлено изменение электрического сопротивления аэрогеля на основе оксида графена, обработанного тиомочевинной, во времени при воздействии аммиака с концентрацией 90 ppm.

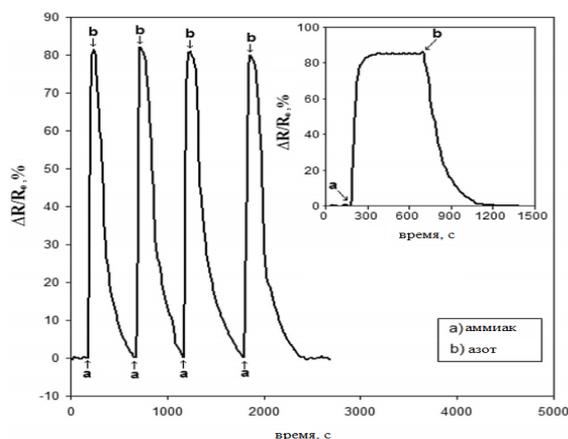


Рисунок 1.15 – Тестирование аэрогеля на основе оксида графена обработанного тиомочевинной как датчика аммиака

Для расчета ΔR использовалась формула:

$$\Delta R = R_t - R_0 \quad (1.5)$$

где R_t , R_0 – сопротивление образца в момент времени t и в начальный момент времени, соответственно, кОм.

Для оценки избирательности датчик на основе графенового аэрогеля подвергался воздействию различных видов паров, таких как этанол, метанол, хлороформ, толуол, анилин, ацетонитрил, ацетон, дихлорметан, тетрагидрофуран,

н-гексан, бензол и фенол. Было продемонстрировано, что обработка геля на основе оксида графена тиомочевинной приводит к улучшению чувствительности аэрогеля и значительно улучшает его селективность по газообразному аммиаку. Разработанный датчик продемонстрировал низкий предел обнаружения и быстрый отклик на аммиак. Кроме того, отсутствует необходимость температурной обработки и вакуумирования для восстановления датчика[39].

1.4 Установки для проведения процесса сверхкритической сушки

Проведение процесса сверхкритической сушки требует специального оборудования высокого давления. Важным является разработка соответствующих технологических схем, которые в своем составе содержат: аппараты высокого давления, насосы высокого давления, сепараторы, промежуточные емкости, сложную запорную и регулирующую арматуру, комплект контрольно-измерительных приборов и автоматизации (КИПиА). Особенно важным является точное регулирование параметров процесса сверхкритической сушки, так как свойства сверхкритического флюида, скорость тепло- и массопереноса сильно зависят от температуры и давления.

Для проведения процесса сверхкритической сушки используются установки различной конфигурации и различных размеров в зависимости от необходимой производительности и поставленных целей. В ряде литературных источников приведены схемы установок, которые используются для проведения процесса сушки на лабораторном масштабе.

На рисунке 1.16 представлена принципиальная схема установки для получения аэрогелей на основе диоксида кремния на лабораторном уровне [102].

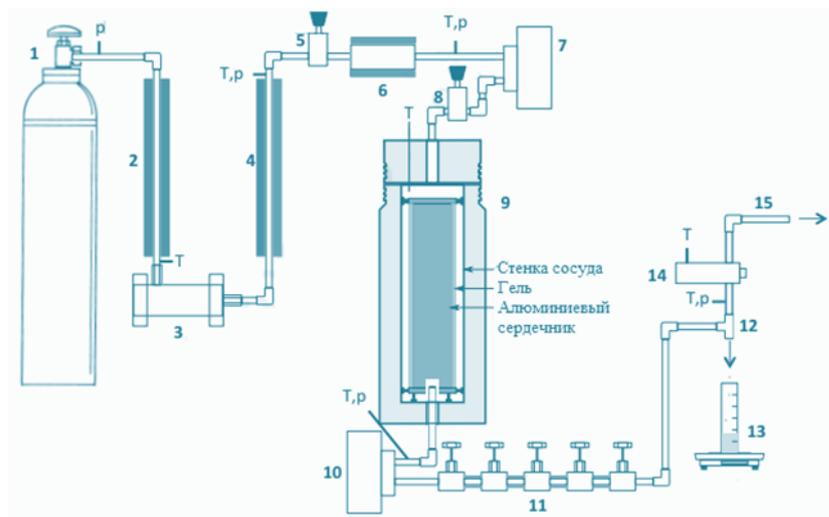


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема установки для получения аэрогелей: 1 – баллон диоксида углерода; 2 – контур охлаждения; 3 – поршневой насос; 4 – контур обогрева; 5 – основной регулятор давления; 6 – нагревательный элемент; 7, 10 – кориолисовые расходомеры; 8 – вторичный регулятор давления; 9 – аппарат высокого давления; 11 – серия декомпрессионных клапанов с подогревом; 12 – тройник; 13 – сборник жидкого растворителя; 14 – IR датчик паров растворителя; 15 – выход газа

Жидкий диоксид углерода подается в систему при температуре окружающей среды и давлении 5.7 МПа. Далее диоксид углерода охлаждается до температуры 5°C с помощью контура охлаждения (2), для подачи диоксида углерода в азотно-приводной поршневой насос (International Inc. 3L-SS-25) (3) только в жидком состоянии. Поршневой насос повышает давление до 14 МПа. Затем диоксид углерода нагревается выше критической температуры в контуре обогрева (4), проходит через регулятор давления TESCOM 44-1164-24-259 (5) и нагревательный элемент (6). Далее диоксид углерода проходит через кориолисовый расходомер Siemens SITRANS F C MASS 2100 DI 1.5 (7), соединенный с преобразователем Siemens SITRANS F C MASS 6000 для обработки сигналов. Погрешность измерения массового расхода $\pm 0.1\%$ от показаний и плотности $\pm 1 \text{ кг/м}^3$. Затем диоксид углерода проходит через вторичный регулятор давления (8), где осуществляется понижение давления до значения, при котором проходит процесс сушки. Также регулятор давления (8) подавляет колебания, возникающие при работе насоса. Аппарат высокого

давления (9) изготовлен на заказ у компании CF Technologies из нержавеющей стали (AISI 316), внутренний диаметр 7.62 см, высота 25.56 см (объем 1.165 л), оборудован обогревом. После аппарата высокого давления установлен кориолисовый расходомер (10), аналогичный расходомеру (7). Серия декомпрессионных клапанов с подогревом (Swagelok SS-31-RS4) (11) обеспечивают точное регулирование расхода диоксида углерода. После декомпрессионных клапанов смесь диоксида углерода с растворителем проходит через тройник (12) с вертикально ориентированными выходами, чтобы жидкий растворитель скапливался в сборнике жидкого растворителя (13). Газообразный поток проходит через ответвление тройника в инфракрасный датчик паров растворителя (14), который измеряет содержание растворителя с погрешностью $\pm 4.5 \text{ г/м}^3$. Индикация концентрации растворителя позволяет определить, когда необходимо завершить процесс сверхкритической сушки. Температура измеряется с использованием термопар Т-типа (погрешность $\pm 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$), высокое давление измеряется датчиками PX-309 (погрешность $\pm 51.5 \text{ кПа}$), низкое давление датчиками PX-209 (погрешность $\pm 0.52 \text{ кПа}$). Процесс сверхкритической сушки на представленном оборудовании проводится при температуре 323 К и давлении 12.4 МПа.

В работе [127] для получения аэрогелей на основе диоксида кремния был использован аппарат высокого давления, который состоит из полого цилиндра (нержавеющая сталь), двух смотровых окон (нержавеющая сталь 1.4462 и боросиликатное стекло DIN 7080) и двух фланцев. Объем аппарата составляет 249.5 мл. Максимальное рабочее давление – 20 МПа, максимальная рабочая температура – 100 $^\circ\text{C}$. Для извлечения растворителя, аппарат высокого давления снабжен тремя входными и двумя выходными патрубками диаметром 1 мм. Технологическая схема установки для проведения процесса сверхкритической сушки представлена на рисунке 1.17.

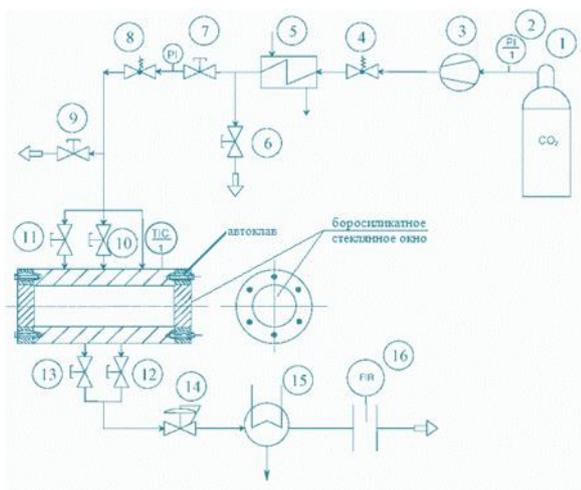


Рисунок 1.17 – Схема установки для получения аэрогелей (университет г. Гамбург) [127]:
 1 – баллон диоксида углерода; 2 – манометр; 3 – газовый компрессор; 4, 8 – предохранительные клапаны; 5, 15 – теплообменники; 6, 7, 9-13 – клапаны; 14 – регулятор обратного давления;
 16 – расходомер

Диоксид углерода из баллона (1) сжимается в газовом компрессоре (3) и в теплообменнике (5) нагревается до заданной температуры. Насос обеспечивает постоянный объёмный расход, который дополнительно регулируется с помощью регулятора обратного давления (14). Растворитель на выходе из аппарата конденсируется в теплообменнике (15).

В работе [128] процесс сверхкритической сушки проводился в аппарате высокого давления объемом 4 л для получения аэрогеля на основе альгината натрия в форме микрочастиц. Использовался. Схема установки представлена на рисунке 1.18.

Мембранные насосы высокого давления (2, 4) обеспечивают нагнетание диоксида углерода и повышение давления в аппарате. Обогрев аппарата осуществляется с помощью масляной нагревательной рубашки (7). С помощью регулирующего клапана (8) осуществляется регулирование расхода диоксида углерода. Смесь диоксида углерода с органическим растворителем после аппарата высокого давления (6) разделяется в сепараторе (9) (цилиндр из нержавеющей стали объемом 2 л). После чего диоксид углерода повторно используется. Сверхкритическая сушка гелей на основе альгината натрия проводится в течение

8 ч при температуре 313 К, давлении 12 МПа и расходе диоксида углерода 100-200 г/мин.

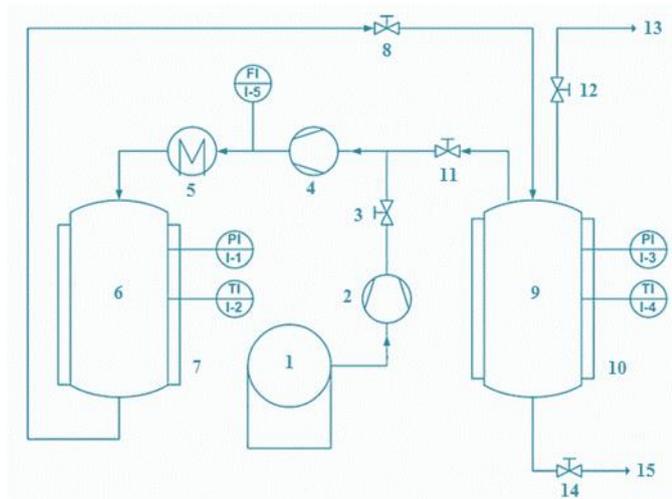


Рисунок 1.18 – Схема установки для получения аэрогелей: 1 – подача диоксида углерода; 2, 4 – насосы высокого давления; 3, 11, 12, 14 – вентили; 5 – нагреватель; 6 – аппарат высокого давления объемом 4 л; 7, 10 – нагревательные рубашки; 8 – регулирующий клапан; 9 – сепаратор объемом 2 л; 13 – выход газа; 15 – выход жидкости

В работе [129] для получения аэрогелей на основе оксида титана использовалась установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1.19.

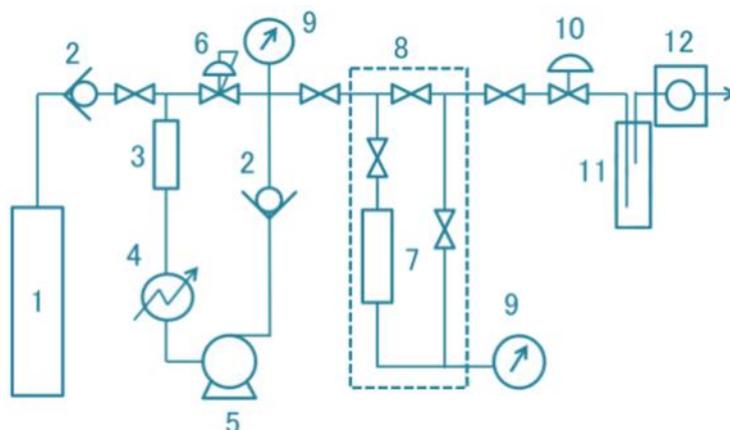


Рисунок 1.19 – Принципиальная схема установки для получения аэрогелей на основе оксида титана: 1 – баллон диоксида углерода; 2 – обратный клапан; 3 – ячейка силикагеля; 4 – блок охлаждения; 5 – насос; 6 – регулятор обратного давления; 7 – аппарат высокого давления; 8 – воздушная баня; 9 – манометр; 10 – клапан сброса давления; 11 – ловушка для растворителя; 12 – ротаметр

Для удаления следовых количеств воды диоксид углерода из баллона (1) пропускают через ячейку с силикагелем (3). В блоке (4) диоксид углерода охлаждается, поступает на плунжерный насос (5) (APL-5L, GL Science) и сжимается. Сжатый диоксид углерода подается в аппарат высокого давления (7). Давление системы контролируется регулятором обратного давления (6). Для регулирования температуры внутри аппарата высокого давления его помещают в воздушную баню (8). Сверхкритическая сушка гелей на основе оксида титана проводится в течение 4 ч при температуре 313 К, давлении 10.4 МПа и расходе диоксида углерода 100 мл/мин. В порах геля на основе оксида титана находится ацетон.

На рынке представлены компании, которые производят оборудование для процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов, включая процесс сверхкритической сушки, различного масштаба, как лабораторного, так и промышленного.

Американская компания Applied Separations [130] производит систему под названием Helix Supercritical Fluid Systems с аппаратами высокого давления объемом 300, 500 и 1000 мл. Рабочие параметры: давление – до 690 бар, температура – до 240 °С. В данной системе используется насос высокого давления, способный поддерживать расход несжимаемой жидкости 400 мл/мин (опционально 800 мл/мин) при атмосферном давлении. Также возможно подключение системы для рециркуляции диоксида углерода.

Французская компания Separex [131] производит системы Lab SFE 100 ml и SF1/SF2. Система Lab SFE 100 ml:

- аппарат высокого давления 25-100 мл (опционально 500 мл);
- рабочее давление до 1000 бар;
- рабочая температура 20-150 °С;
- расход диоксида углерода 50 г/мин.

Системы SF1/SF2:

- аппарат высокого давления 1000 или 2000 мл;
- рабочее давление до 700 или 1000 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 50-250 г/мин;
- рециркуляция диоксида углерода.

Американская компания WATERS [132] производит системы Prep SFE Systems с аппаратами высокого давления 100, 500, 1000, 2000, 5000 мл. Рабочее давление – до 600 бар. Индуская компания AMAR [133] производит оборудование для сверхкритической сушки с аппаратами высокого давления объемом 100-5000 мл, рабочее давление – до 350 бар, рабочая температура – до 200 °С. В установках компаний WATERS и AMAR предусмотрена система рециркуляции диоксида углерода.

Австрийская компания NATEX [134] разрабатывает и производит оборудование лабораторного, полупромышленного и промышленного масштаба. Лабораторные серии компании NATEX включают в себя аппараты высокого давления объемом от 20 до 500 мл, давление – до 400 бар, а также аппараты высокого давления объемом 2-10 л и давлением до 325-700 бар. Установки полупромышленного масштаба могут быть оборудованы аппаратами высокого давления объемом от 200 до 800 л. В большинстве случаев такие установки представляют собой серию аппаратов высокого давления, подключенных параллельно. Установки промышленного уровня компании NATEX могут быть оборудованы аппаратами высокого давления объемом свыше 5000 л.

Немецкая компания NATECO₂ [135] производит установки для сверхкритической обработки материалов различного масштаба (таблица 1.1). Рабочая температура во всех установках 10-120 °С.

Оборудование компании NATECO₂ для проведения процесса сверхкритической сушки различного масштаба

Название системы	Рабочее давление, бар	Объем аппарата высокого давления, л
HDL 3	1000	3
HDL 4	1000	5
HD 99	1000	50
HD 15	1000	800
HD 03	300	1000
HD 94	300	1500
HD 85	300	8000
HD 88	300	16000
HD 91	300	16000

Французская компания ExtrateX [136] производит установки различного масштаба (рисунок 1.20 а). Характеристики лабораторных установок:

- аппарат высокого давления 50, 100, 200, 500, 1000 мл;
- рабочее давление до 1000 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 0-100 г/мин;
- рециркуляция диоксида углерода.

Характеристики установок полупромышленного масштаба (рисунок 1.20 б):

- аппарат высокого давления 5 л, 2×5 л, 10 л, 2×10 л;
- рабочее давление до 350 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 0-24 кг/ч (5 л и 2×5 л), 0-40 кг/ч (10 л и 2×10л);
- рециркуляция диоксида углерода

- Характеристики установок промышленного масштаба (рисунок 1.20 в):
- аппарат высокого давления 20-1000 л (возможно использование нескольких аппаратов высокого давления в одной установке);
- рабочее давление до 1000 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 100-3000 кг/ч.



Рисунок 1.20 – Сверхкритическое оборудование компании ExtrateX (а) лабораторного масштаба, (б) полупромышленного масштаба, (в) промышленного масштаба

Следует отметить, что на территории Российской Федерации нет компаний, которые занимаются разработкой установок для проведения процесса сверхкритической сушки гелей.

Таким образом, формируется актуальная задача разработки оборудования для проведения процесса сверхкритической сушки. Для решения данной задачи перспективно использовать методы математического моделирования.

Методы математического моделирования могут быть применены как на этапе разработки оборудования, так и при интенсификации процесса СКС.

В соответствии с ГОСТом 2.103-2013 разработка единой конструкторской документации включает в себя следующие основные стадии: разработка технического предложения, разработка эскизного проекта, разработка технического проекта, разработка конструкторской документации (КД) опытного образца изделия и разработка КД на изделие серийного или единичного производства.

Применение современных методов математического моделирования может быть реализовано на стадиях разработки эскизного проекта и разработки технического проекта. При выборе геометрии внутреннего объема аппарата высокого давления целесообразно оценивать гидродинамику потоков сверхкритического флюида. Кроме того, при проектировании аппаратов высокого давления выполнение прочностных расчетов является обязательным требованием.

1.5 Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки

Моделирование процесса сверхкритической сушки необходимо как для минимизации времени данного процесса, так и для ресурсосбережения и энергосбережения. При этом важным моментом здесь является сохранение первоначальной структуры геля и соответствующее снижение усадки в ходе процесса сушки. Для проведения процессов сверхкритической сушки на промышленном масштабе перспективно использовать системы рекуперации диоксида углерода, тем самым основополагающим становится выбор оптимального режима работы.

В работе [107] для описания процесса извлечения этанола из пор геля на основе диоксида кремния по средством процесса сверхкритической сушки предложена математическая модель. Гель с параллельными цилиндрическими порами известного размера, один из концов пор является открытым. Гель окружен сверхкритическим диоксидом углерода. Поры заполнены этанолом. Сверхкритический диоксид углерода диффундирует в жидкую фазу в порах через открытый конец поры. Диоксид углерода смешивается с этанолом и происходит увеличение объема жидкой фазы (объемное расширение) внутри геля, тем самым объем жидкой фазы становится больше объема поры и часть жидкой фазы вытекает из пор. Таким образом, этанол удаляется из пор геля при объемном расширении. Для расчета изменения концентрации диоксида углерода по радиусу поры в работе [107] использовался второй закон Фика. Эффективный коэффициент диффузии учитывает молекулярную и кнудсеновскую диффузию. Диффузия диоксида углерода в органическом растворителе рассчитывается по

уравнению Вильке-Чанга, а диффузия чистого органического растворителя в сверхкритическом диоксиде углерода рассчитывается с использованием модифицированного уравнения Вильке-Чанга. Объемное расширение смеси внутри пор описывается уравнением состояния Пенга-Робинсона. В данной работе с помощью математической модели исследовалось влияние температуры, давления, толщины геля, и скорость потока сверхкритического диоксида углерода. В ходе исследований было выявлено, что время сушки сильно зависит от толщины геля и скорости потока сверхкритического диоксида углерода. Время процесса увеличивается с уменьшением температуры и незначительно с увеличением давления.

Авторами работы [137] было проведено исследование процесса сверхкритической сушки. В качестве высушиваемого материала выступал кремний-алюминиевый геля. Сушка проводилась в среде сверхкритического диоксида углерода при температуре 40°C и давлении 80 атм в трубчатом аппарате. В качестве растворителя использовался бутиловый спирт. Для расчета кинетики процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения: процесс является нестационарным, диффузия растворителя из пор геля одномерна и однонаправленна. Использование модели «сжимающееся ядро» оказалось неудачным, так как результаты расчета не согласовывались с экспериментальными данными. Расчеты по моделям параллельных пор и модель последовательных пор осуществлялись с использованием эффективных коэффициентов диффузии. Величина эффективного коэффициента диффузии рассчитывалась на основе размера пор и их извилистости. Использование моделей параллельных пор и последовательных пор показало лучшую сходимость с экспериментальными данными. Кроме того, в данной работе теоретически было оценено влияния температуры процесса сверхкритической сушки и размера высушиваемых гелей на скорость процесса сушки. Авторами было показано, что с уменьшением толщины геля и увеличением температуры наблюдается сокращение времени процесса сверхкритической сушки.

В работе [138] было проведено исследование влияния плотности и природы гелей на процесс сверхкритической сушки. Исследуемые гели представляли собой цилиндрические монолиты (1.2 см в диаметре и 3 см в длину). Процесс сушки проводился в трубчатом аппарате объемом 25 мл. Температура процесса составила 45°C, давлении 110 атм. Было принято, что лимитирующей стадией процесса является диффузия растворителя из пор геля. В данной работе для описания процесса сверхкритической сушки использовалась модель, основанная на втором законе Фика (цилиндрические координаты). Коэффициент диффузии был получен, основываясь на экспериментальных данных. Предположение о том, что единственный механизм, который контролирует массоперенос в ходе экстракции растворителя из пор аэрогеля – это диффузия, описываемая законом Фика, оказалось неверным для первого этапа сушки. В работе было показано, что на первой стадии сверхкритической сушки (вытеснение спирта из свободного объема аппарата), использование разработанной модели не продемонстрировало хорошей сходимости. Однако на следующих этапах сверхкритической сушки модель показала хорошую сходимость. Был сделан вывод о том, что учёт особенностей процесса сверхкритической сушки, различающихся в зависимости от соответствующего этапа процесса сушки, является важным.

Работа [139] посвящена моделированию процесса сверхкритической сушки гелей на основе диоксида кремния. В качестве растворителя был выбран этанол. Авторами работы сделано предположение, что массоперенос внутри геля обусловлен диффузией, а массоперенос от поверхности геля к потоку сверхкритического диоксида углерода конвекцией. Результаты моделирования продемонстрировали хорошую сходимость с экспериментальными данными. Кроме того, авторами работы было продемонстрировано, что увеличение объемного расхода диоксида углерода незначительно влияет на скорость экстракции растворителя из пор гелей.

Кроме того, в ряде работ с применением методов математического моделирования были рассмотрены такие направления развития сверхкритической сушки, как повышение эффективности [140] и масштабирование процесса [104]. В

работе [141] приводится схема установки для проведения процесса сверхкритической сушки в полунепрерывном режиме работы. В данных работах показано увеличение эффективности и производительности установок для проведения процессов сверхкритической сушки, однако только для лабораторного и полупромышленного уровня.

1.6 Постановка задачи исследования

Цель диссертационной 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 аэрогелях, с целью исследования возможности применения в качестве промышленных газовых датчиков, для разделения газов и селективной адсорбции.

Глава 2. Исследование влияния параметров сверхкритической сушки на скорость процесса. Математическое моделирование процесса сверхкритической сушки

Наиболее важным этапом получения аэрогелей является процесс сверхкритической сушки. Данный этап является самым дорогостоящим и энергозатратным. По итогам данной главы будут даны рекомендации по ведению процесса сверхкритической сушки с целью энерго- и ресурсосбережения.

В данной главе будет рассмотрена установка для проведения процесса сверхкритической сушки в аппарате объёмом 250 мл. Также будет теоретически изучен этап набора давления в двухфазной системе (жидкая фаза – смесь изопропиловый спирт-СО₂; газообразная фаза – смесь СО₂-изопропиловый спирт) в аппарате для проведения сверхкритической сушки.

Изучался классический случай тепло- и массопереноса на границе и в плоской пластине, аналогично описанный в монографии Лыкова М. В. [142]. Модель сверхкритической сушки может быть использована для проектирования и исследования крупномасштабных процессов, при этом она учитывает явления тепло- и массопереноса в пограничном слое вблизи пластины для производства гибридных аэрогелей. Применимость разработанной модели для разных масштабов основана на использовании фундаментальных законов сохранения массы, импульса, энергии и эмпирических корреляций, действующих как для лабораторного, так и для промышленного оборудования. Для решения системы дифференциальных уравнений использовался численный метод – метод конечных объёмов (МКО).

2.1 Схема и описание установки для проведения процесса сверхкритической сушки в аппарате объёмом 250 мл

Принципиальная схема лабораторной установки с аппаратом объёмом 250 мл для проведения процесса сверхкритической сушки приведена на рисунке 2.1. Внешний вид аппарата объёмом 250 мл приведен на рисунке 2.2.

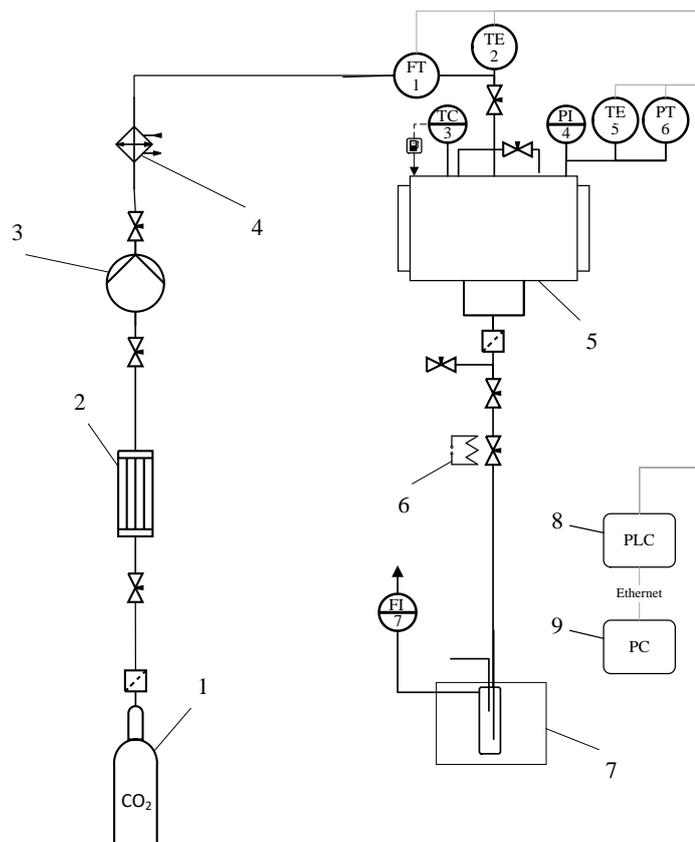


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения СКС:
 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник;
 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 – нагревательный элемент; 7 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 – программируемый логический контроллер (PLC);
 9 – персональный компьютер (PC); PI4 – манометр; TC3 – регулятор температуры;
 FT5 – кориолисовый расходомер; TE2, TE5 – преобразователи термоэлектрические;
 PT6 – датчик давления, FI7 – ротаметр

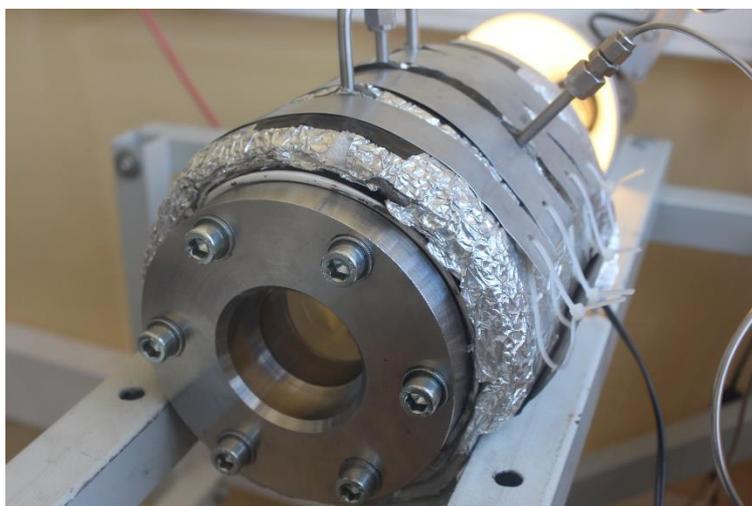


Рисунок 2.2 – Внешний вид аппарата высокого давления объёмом 250 мл

Диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 5 °С для избегания образования газовой фазы. Для нагнетания давления используется насос (3) с пневматическим приводом производства компании Maximator. Для работы насоса необходима подача сжатого воздуха под давлением в диапазоне от 1 до 10 атм. Предварительный подогрев диоксида углерода осуществляется в теплообменнике (4). Далее диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления объёмом 250 мл (5). Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью серии вентилях, установленных на выходе из аппарата высоко давления и снабжённых нагревательным элементом (6) во избежание их замерзания. Для отделения жидкой фазы используется сборник растворителя с охлаждающей рубашкой (7). Для контроля температуры диоксида углерода в потоке и внутри аппарата используются преобразователи термоэлектрические KTL-01(ХК)И-0.1 (ТЕ2 и ТЕ5, соответственно), которые имеют хромель-копелевую термопару, диапазон измеряемых температур – от -50 °С до 500 °С, класс допуска – 2. Для определения массового расхода диоксида углерода на входе в аппарат (5) установлен кориолисовый расходомер (FT1) – MINI CORI-FLOW™ M13 производства компании Bronkhorst®. Прибор MINI CORI-FLOW напрямую измеряет массу диоксида углерода, при этом результат измерений не зависит от физических свойств газа или жидкости. Характеристики кориолисового расходомера: диапазон измерения – от 0 до 2000 г/ч по диоксиду углерода; рабочая температура потока – 0-100 °С; точность измерений для жидкостей – ±0.2 %, для газов – ±0.5 % от показаний. Для измерения давления внутри аппарата установлен датчик давления – А-10 (РТ 6) производства компании Wika и манометр (PI4). Основные характеристики датчика давления: диапазон измерения – от 0 до 250 атм; рабочая температура среды – 0-80 °С. Для определения объёмного расхода диоксида углерода после отделения жидкой фазы используется поплавковый ротаметр (FI7). Регулировка температуры внутри аппарата осуществляется терморегулятором (ТС3). Поверх корпуса размещена гибкая нагревательная лента, которая обеспечивает нагрев аппарата.

Сбор данных с датчиков FT1, TE2, TE5, PT6 осуществляется программируемым логическим контроллером (8) 154-220.A-M, производства компании ОВЕН®. Далее все данные с программируемого логического контроллера (ПЛК) передаются на персональный компьютер (9) по интерфейсу Ethernet, где данные отображаются и хранятся.

2.2 Описание процесса сверхкритической сушки

Перед началом процесса сверхкритической сушки в аппарат (5) заливают 10г изопропилового спирта для предотвращения растрескивания геля. Внутри аппарата устанавливают температуру и термостатируют его в течение 30 минут. Далее в аппарат помещают гель. После этого аппарат герметизируют и с помощью насоса (3) осуществляют подачу жидкого диоксида углерода, устанавливая необходимый уровень давления. Диоксид углерода смешивается с ИПС, и система выдерживается для установления равновесия. Далее открывают выходной патрубков, посредством чего происходит вытеснение растворителя из свободного объема аппарата при постоянных значениях давления и температуры внутри аппарата и расхода диоксида углерода. Жидкая фаза накапливается в сборнике растворителя (7). Когда жидкая фаза перестаёт накапливаться расход диоксида углерода уменьшают и происходит диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Для завершения процесса сверхкритической сушки подачу диоксида углерода в аппарат перекрывают и сбрасывают давление в течение 30-40 мин. После достижения атмосферного давления аппарат открывают, полученные образцы аэрогелей достают из аппарата. Продолжительность этапов сверхкритической сушки зависит от характеристических размеров геля и параметров процесса.

Таким образом, аппарат высокого давления обеспечивает проведение процесса сверхкритической сушки при давлении до 200 атм и температуре среды от 5 до 70 °С.

Как говорилось ранее, особенностью процесса сверхкритической сушки является отсутствие границы раздела фаз внутри геля. Именно благодаря этому

удаётся сохранить исходную структуру геля и получить материал с высокой площадью удельной поверхности и высокой пористостью.

На рисунке 2.3 изображена фазовая диаграмма для двухкомпонентной системы диоксид углерода – изопропиловый спирт при различных температурах.

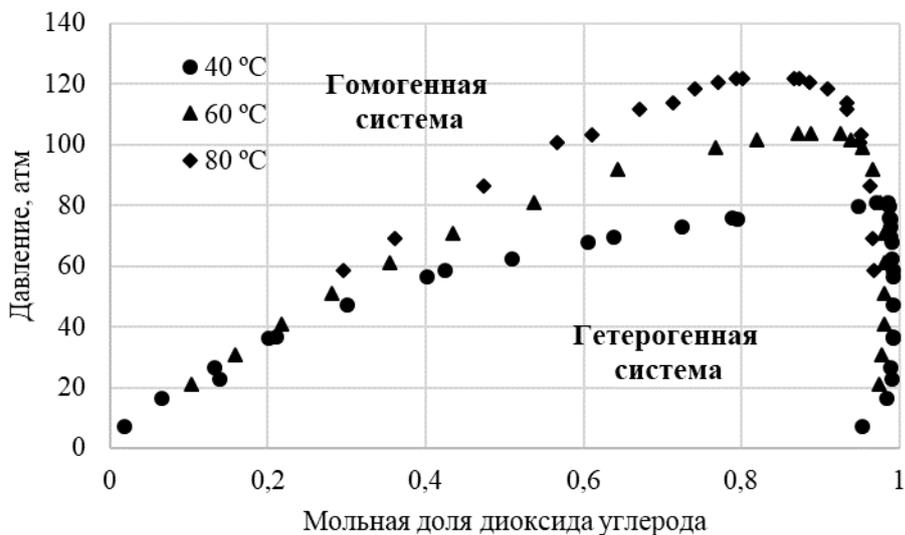


Рисунок 2.3 – Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы диоксид углерода – изопропиловый спирт [143, 144]

Из фазовой диаграммы видно, при увеличении температуры системы происходит сдвиг линии фазовой диаграммы вверх, что накладывает ограничение на проведение процесса сверхкритической сушки. На стадии набора давления диоксид углерода диффундирует в изопропиловый спирт, при этом объём жидкой фазы увеличивается. Для расчёта относительного увеличения объёма жидкой фазы используется уравнение [106]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_{\text{ипс}}(T, P_0)}{\rho_{\text{смеси}}(T, P_0, x_{\text{CO}_2})} \left(\frac{x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{CO}_2} M_{\text{ипс}}} + 1 \right) - 1, \quad (2.1)$$

где ΔV – увеличение объёма жидкой фазы, см³; V – объём изопропилового спирта в начальный момент времени, см³; $\rho_{\text{ипс}}(T, P_0)$ – плотность изопропилового спирта, г/см³; $\rho_{\text{смеси}}(T, P_0, x_{\text{CO}_2})$ – плотность смеси диоксида углерода – изопропиловый спирт, г/см³; x_{CO_2} – мольная доля диоксида углерода в жидкой фазе;

M_{CO_2} – молярная масса диоксида углерода, г/моль; $M_{ипс}$ – молярная масса изопропилового спирта, г/моль.

На рисунках 2.4 и 2.5 демонстрируются зависимости увеличения объёма жидкой фазы в двухфазной системе диоксид углерода – изопропиловый спирт при увеличении мольной доли диоксида углерода и давления, соответственно. Для построения зависимостей использовалось уравнение Пенга-Робинсона и данные фазового равновесия (рисунок 2.3). При этом необходимо учитывать, что газообразная фаза обогащена диоксидом углерода, а жидкая фаза – изопропиловым спиртом.

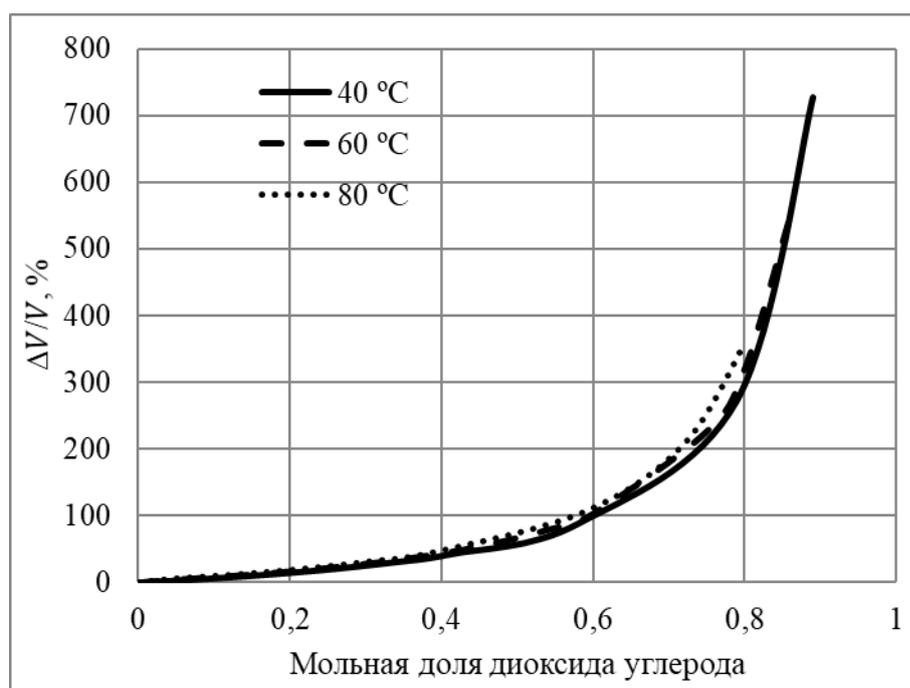


Рисунок 2.4 – Увеличение объёма жидкой фазы в двухфазной системе диоксид углерода – изопропиловый спирт

При увеличении объёма жидкой фазы изопропиловый спирт вытекает из пор геля. В работе [106] показано, что время увеличения объёма жидкой фазы зависит от температуры процесса, характеристических размеров и природы геля. Кроме того, на время вытекания спирта из пор влияет величина загрузки аппарата. Необходимо дополнительно подчеркнуть, что на стадии набора давления система может находиться в гетерогенной области без разрушения геля (схлопывания пор), так как граница раздела фаз не проникает в структуру геля.

Это возможно при условии, что растворимость CO_2 в жидкой фазе не уменьшается во времени и газообразная фаза насыщена растворителем.

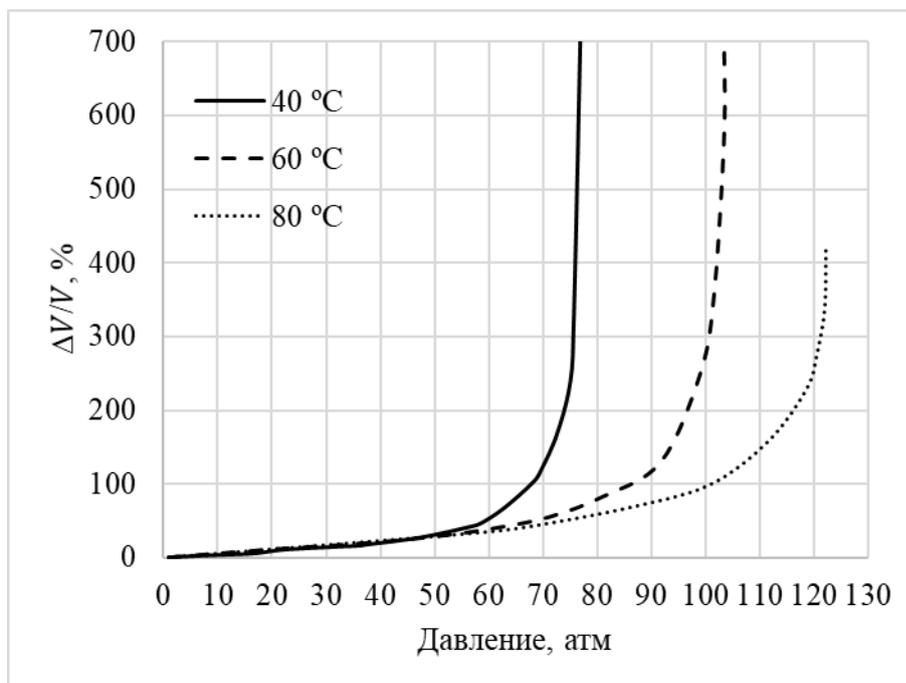


Рисунок 2.5 – Увеличение объема жидкой фазы в двухфазной системе диоксид углерода – изопропиловый спирт

Данные об увеличении объема жидкой фазы при нагнетании давления, изображенные на рисунке 2.5, позволяют дать рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки на стадии набора давления. Процесс увеличения объема жидкой фазы позволяет извлечь из пор геля более 60% растворителя на стадии набора давления. Для достижения наибольшего увеличения объема жидкой фазы процесс необходимо вести при меньших температурах, например, как показано на рисунке 2.5, при 40 °C увеличение давления до 75 атм объем жидкой фазы возрастает в 5 раз. Жидкая фаза внутри геля расширяется, вытекает из пор геля и скапливается на дне аппарата (рисунок 2.6). Если после установления равновесия объем жидкой фазы превышает объем свободного объема аппарата, то вытекший из пор геля растворитель должен быть слит, при этом давление должно поддерживаться на уровне 75 атм.

При дальнейшем увеличении давления двухфазная система диоксид углерода – изопропиловый спирт переходит в однофазную и процесс вытекания замедляется.



Рисунок 2.6 – Вытекание растворителя из пор геля и скапливание на дне аппарата
(40 °С, 75 атм)

Полученные данные об увеличении объёма жидкой фазы на этапе набора давления в процессе сверхкритической сушки могут быть использованы для разных масштабов.

2.3 Экспериментальное исследование кинетики сверхкритической сушки пластины аэрогеля

Для исследования кинетики процесса сверхкритической сушки на месте сборника растворителя использовались специальные виалы (рисунок 2.7), а охлаждение обеспечивалось с помощью сухого льда. Кинетика процесса снималась следующим образом: изопропиловый спирт, выходящий из аппарата, собирался в виалы, которые менялись на новые на протяжении всего процесса сушки через определенные промежутки времени и взвешивались; тем самым определялось количество выделенного изопропилового спирта из аппарата. На

рисунке 2.7 представлены виала в охлаждающей бане (а), замена виалы (б) и ее взвешивание (в).

После проведения сверхкритической сушки полученные аэрогели взвешивали и с помощью влагоанализатора определяли остаточное содержание изопропилового спирта в образцах. Общая масса изопропилового спирта определялась по формуле:

$$m_{\text{и}} = m_{\text{г}} + m_{\text{д}} - m_{\text{а}} \left(1 - \frac{\omega}{100}\right), \quad (2.2)$$

где $m_{\text{и}}$ – масса всего изопропилового спирта, г; $m_{\text{г}}$ – масса гелей перед сверхкритической сушкой, г; $m_{\text{д}}$ – масса дополнительного изопропилового спирта, г; $m_{\text{а}}$ – масса аэрогелей, г; ω – остаточное содержание изопропилового спирта в аэрогелях, %.



а

б

в

Рисунок 2.7 – Определение массы выходящего изопропилового спирта из аппарата высокого давления: а – виала с охлаждающей баней; б – замена виалы; в – взвешивание виал

Таким образом, была получена кривая кинетики процесса сверхкритической сушки. Эксперимент проводился трижды, на рисунке 2.8 представлена усредненная кривая.

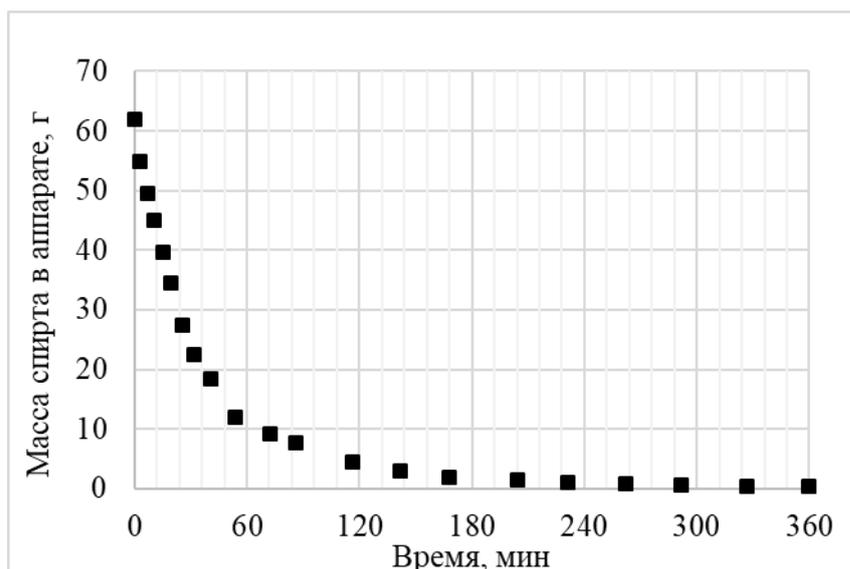


Рисунок 2.8 – Экспериментальная кривая кинетики процесса сверхкритической сушки пластина геля размеров 5*5*1 см

В течение первых 60 минут из аппарата выходит более 80 масс.% содержащегося внутри него спирта. Данный этап относится к вытеснению изопропилового спирта из свободного объёма аппарата. Далее процесс замедляется и проходит диффузионное замещение спирта внутри пор на сверхкритический диоксид углерода.

2.4 Математическое описание процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля

Как говорилось в разделе 2.3, основными этапами процесса сверхкритической сушки являются вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата и диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. В ходе процесса сверхкритической сушки присутствует как конвективный транспорт, так и диффузия изопропилового спирта и диоксида углерода внутри пористого тела. Конвективный транспорт определяет скорость вытеснения растворителя из свободного объёма аппарата. Диффузия определяет скорость замещения растворителя в порах геля. В данной диссертации для описания процесса сверхкритической сушки используется модель, основанная на положениях механики сплошных сред [145].

2.4.1 Математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки пластины азрогеля

Для математического описания процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения:

- рассматривается этап диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода;
- изучается движение гомогенной системы (вязкой сжимаемой жидкости), состоящей из двух компонентов: «изопропанол – сверхкритический диоксид углерод»;
- рассматриваются две вычислительные области – свободный объём аппарата Θ и пористое тело Ω (рисунок 2.9);
- массовый расход в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учёта конвективного переноса;
- температура стенки аппарата постоянна.

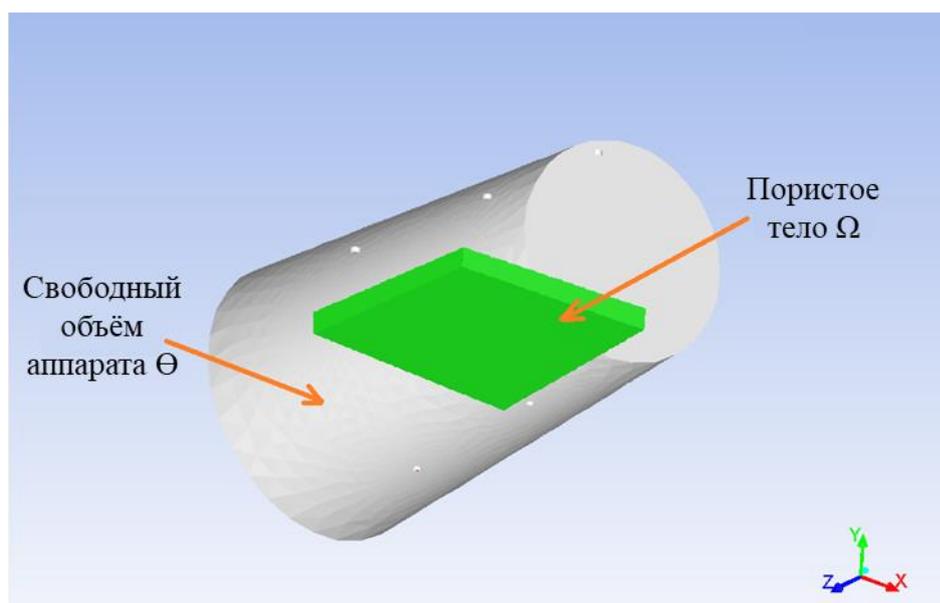


Рисунок 2.9 – Компьютерное представление вычислительных областей аппарата

Математическая модель процесса сверхкритической сушки представляет собой систему дифференциальных уравнений: уравнение сохранения массы изопрпилового спирта и углекислого газа, уравнение сохранения импульса и уравнение сохранения энергии.

Для свободного объёма (Θ) аппарата система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \end{array} \right. \quad (2.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \end{array} \right. \quad (2.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(\lambda \nabla T), \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Для пористого тела (Ω) система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \end{array} \right. \quad (2.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \end{array} \right. \quad (2.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T), \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Дополнительное соотношение:

$$\tau^{kl} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (2.10)$$

Начальные и граничные условия:

$$\vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} = \vec{v}_{нач} \quad (2.11)$$

$$T(x, y, z, t)_{t=0} = T_{нач} \quad (2.12)$$

$$\forall x, y, z \in \Theta Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2нач\Theta} \quad (2.13)$$

$$\forall x, y, z \in \Omega Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2нач\Omega} \quad (2.14)$$

$$\vec{v}(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}, t) = \vec{v}_0 \quad (2.15)$$

$$\vec{v}(x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, t) = 0 \quad (2.16)$$

$$\vec{v}(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} = 0 \quad (2.17)$$

$$T(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}, t) = T_0 \quad (2.18)$$

$$T(x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, t) = T_{cm} \quad (2.19)$$

$$\nabla T(x_z, y_z, z_z, t)_{\forall x_z, y_z, z_z \in \Theta} = \nabla T(x_z, y_z, z_z, t)_{\forall x_z, y_z, z_z \in \Omega} \quad (2.20)$$

$$Y_2(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) = 0 \quad (2.21)$$

$$\nabla Y_2(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = 0 \quad (2.22)$$

$$\nabla Y_2(x_z, y_z, z_z, t)_{\forall x_z, y_z, z_z \in \Theta} = \nabla Y_2(x_z, y_z, z_z, t)_{\forall x_z, y_z, z_z \in \Omega} \quad (2.23)$$

где ρ – плотность смеси, кг/м³; \vec{v} – вектор скорости движения смеси, м/с; T – температура смеси, К; p – давление, Па; Y_1 – массовая доля диоксида углерода, кг/кг_{см}; Y_2 – массовая доля изопропилового спирта, кг/кг; \vec{g} – ускорение свободного падения, м/с²; D – коэффициент диффузии, м²/с; λ – коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К; E – полная энергия, Дж/кг, τ^{kl} – тензор вязких напряжений кг/м·с²; $Y_{1\Omega}$ – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{2\Omega}$ – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{1\Theta}$ – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $Y_{2\Theta}$ – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $a_{\text{эл}}$ – площадь элементарного участка границы, м²; μ – вязкость смеси, кг/м·с; I – единичный тензор; v – молярный объем, м³/кмоль; индексы: *вх* – вход в аппарат, *ст* – стенка аппарата, *z* – граница между расчетными областями.

Для расчёта плотности рассматриваемой системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода» используется уравнение состояния Пенга-Робинсона.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.24)$$

где v – молярный объем, м³/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); a , b – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах от состава.

Для расчет эмпирических коэффициентов a и b используются уравнения:

$$a = \frac{0.457247R^2T_{\text{кр}}^2}{P_{\text{кр}}} \left\{ 1 + n \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{кр}}} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (2.25)$$

$$n = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = \frac{0.07780RT_{кр}}{P_{кр}},$$

где ω – ацентрический фактор смеси.

Для расчёта параметров смеси используются уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{\left(\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}^2} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}^2} \right)^2}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}} \quad (2.26)$$

$$P_{кр} = \frac{T_{кр}}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (2.27)$$

где x_1 – мольная доля диоксида углерода, моль/моль; x_2 – мольная доля изопропилового спирта, моль/моль; $T_{кр1}$ – критическая температура диоксида углерода, К; $T_{кр2}$ – критическая температура изопропилового спирта, К;

$P_{кр1}$ – критическое давление диоксида углерода, Па; $P_{кр2}$ – критическое давление изопропилового спирта, Па.

Для расчёта бинарного коэффициента диффузии используется следующее соотношение:

$$D = (D_{12})^{x_2} (D_{21})^{x_1}, \quad (2.28)$$

где D_{12} – коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, м²/с; D_{21} – коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, м²/с.

Для описания диффузии в жидкостях при высоких давлениях широкое распространение получило уравнение Тина и Калуса [146]. Данное уравнение основано на теории Стокса–Эйнштейна и подразумевает следующее: если молекулы системы имеют сходные размеры, для учёта межмолекулярного

взаимодействия используется отношение молярных объемов при нормальной температуре кипения. Уравнение Тина и Калуса используется для определения коэффициента диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта.

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_1}{V_2^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2}, \quad (2.29)$$

где V_1, V_2 – молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно, м³/кмоль; P_1, P_2 – паразоры диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, Дж^{1/4}·м^{5/2}·кмоль⁻¹; η_2 – динамическая вязкость изопропилового спирта, сП.

В работе Хи и Ю [147] предложено уравнение, специально разработанное для сверхкритических флюидов. Данное уравнение основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя. Для определения коэффициента диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода используется уравнение Хи и Ю.

$$D_{21} = \alpha \times 10^{-5} \left(\frac{T}{M_2} e^{\frac{-0.3887}{V_{\text{пр1}} - 0.023}} \right) \quad (2.30)$$

$$\alpha = 14.882 + 0.005908 \frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} + 2.0821 \times 10^{-6} \left(\frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} \right)^2,$$

где $V_{\text{пр1}}$ – приведенный молярный объем диоксида углерода, м³/кмоль; M_2, M_1 – молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода соответственно, кг/кмоль; $T_{\text{кр1}}$ – критическая температура диоксида углерода, К; $V_{\text{кр1}}$ – критический молярный объем диоксида углерода, м³/моль.

Для расчёта полной энергии E используется уравнение:

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2}, \quad (2.31)$$

где h – удельная энтальпия, Дж/кг; P – давление системы, Па; ρ – плотность системы, кг/м³; \vec{v} – вектор скорости, м/с.

В случае идеального газа удельную энтальпию можно вычислить по следующему уравнению:

$$h_{ид} = Y_1 h_1 + Y_2 h_2$$

$$h_1 = \int_{T_{н.у.}}^T C_{p,1} dT \quad (2.32)$$

$$h_2 = \int_{T_{н.у.}}^T C_{p,2} dT,$$

где Y_1 , Y_2 – массовая доля диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, кг/кг; $C_{p,1}$, $C_{p,2}$ – теплоемкость диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, Дж/К; $T_{н.у.}$ – температура, равная 298 К.

Для реальных систем должна быть введена поправка:

$$h = h_{ид} - \frac{\Delta h}{M} \quad (2.33)$$

$$\Delta h = -PV + RT - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{2.82b^2} \ln \left[\frac{2V + 2b + 2.82b^2}{2V + 2b - 2.82b^2} \right],$$

где M – молярная масса смеси, кг/кмоль; $h_{ид}$ – энтальпия для идеального газа, Дж/кг; a и b – эмпирические коэффициенты, рассчитанные по уравнениям (2.25).

Выше описанная математическая модель была использована для исследования влияния параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса.

2.4.2 Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля

Используя математическую модель, был проведен ряд численных экспериментов.

В данной работе исследовалось влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса. Объёмный расход жидкого диоксида углерода на входе в аппарат варьировался от 0,15 до 1 л/ч. Температура диоксида углерода на входе составляла 20 °С. Температура стенки варьировалась от 40 до 80°С. Давление варьировалось от 120 до 180 атм. Пластина аэрогеля размером 5*5*1 см была расположена в центре аппарата. Для решения уравнений математической модели с применением метода вычислительной гидродинамики использовался программный пакет Ansys Fluent 17.0.

На рисунках 2.10 и 2.11 представлены траектории движения потоков диоксида углерода от входных отверстий (температура стенки 40 °С, давление 140 атм).

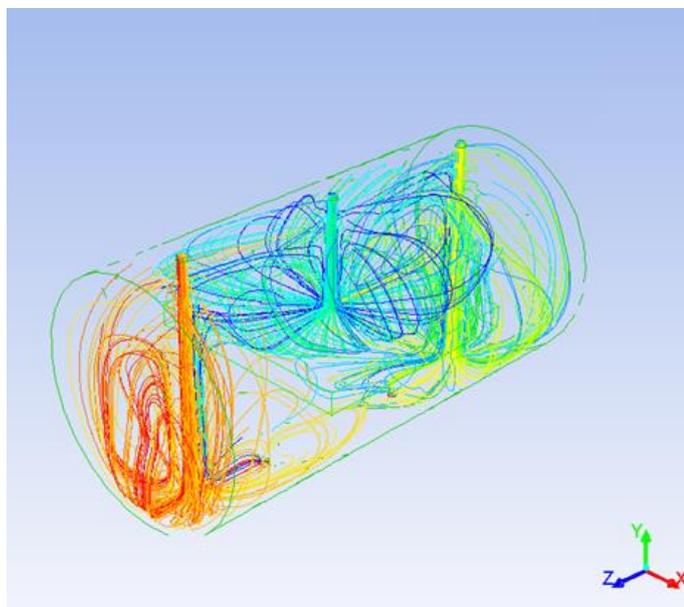


Рисунок 2.10 – Траектории движения потоков CO₂

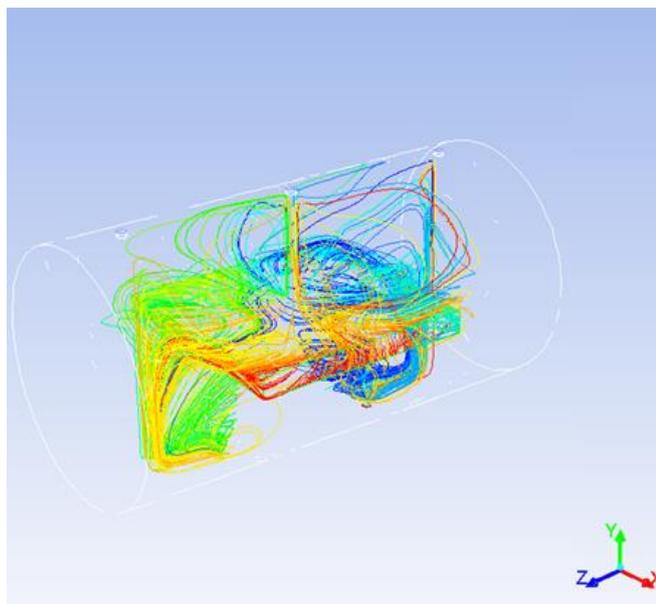


Рисунок 2.11 – Траектории движения потоков CO₂

Как видно из рисунков, геометрия аппарата и расположение пластины аэрогеля в центре приводят к образованию зон циркуляции. Наличие циркулирующих потоков говорит о том, что изопропиловый спирт остаётся в аппарате дольше предполагаемого времени. Аналогичная картина показана на профилях скоростей, представленных на рисунках 2.12 и 2.13.

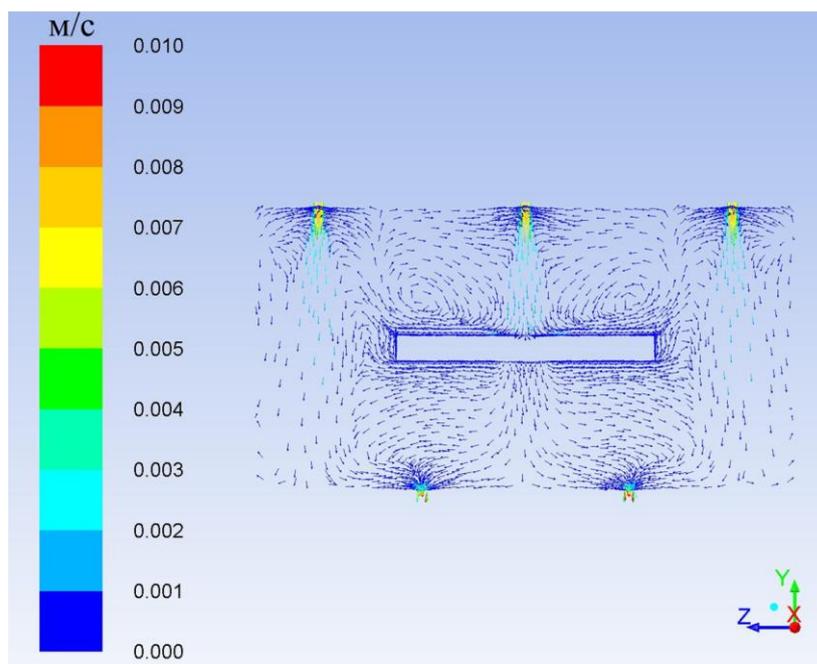


Рисунок 2.12 – Профиль скоростей продольного сечения аппарата (YZ проекция)

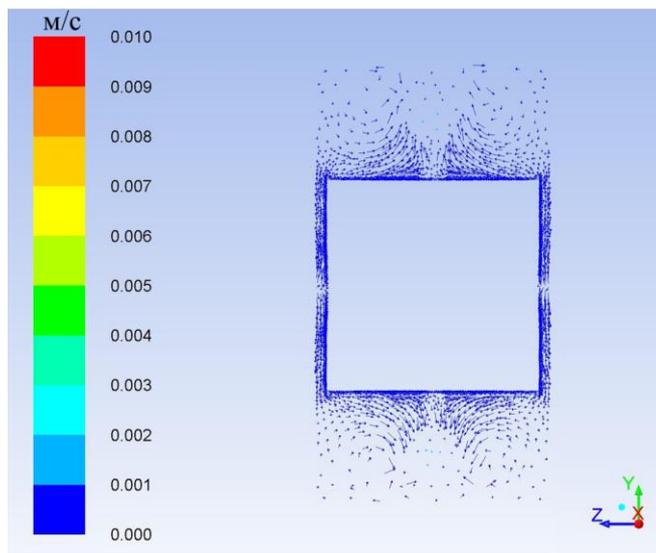


Рисунок 2.13 – Профиль скоростей продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Центральная струя при контакте с пластинной аэрогеля обтекает её, движется в бок и вверх, а затем создает несколько петель в свободном объеме аппарата. В то же время внешние струи, взаимодействующие со стенкой автоклава внизу, показывают аналогичное поведение с круговыми петлями под пластиной.

Профили температур показаны на рисунках 2.14 и 2.15. Эти результаты были получены при температуре стенки 45 °С и давлении 160 атм. Представленные на рисунках 2.14 – 2.23 профили температур, плотностей и массовой доли изопропилового спирта представляют собой результаты расчетов.

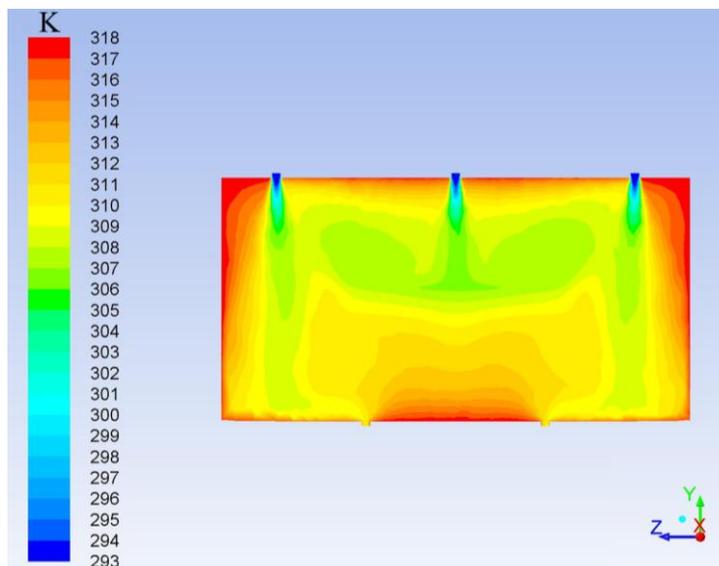


Рисунок 2.14 – Профиль температур продольного сечения аппарата (YZ проекция)

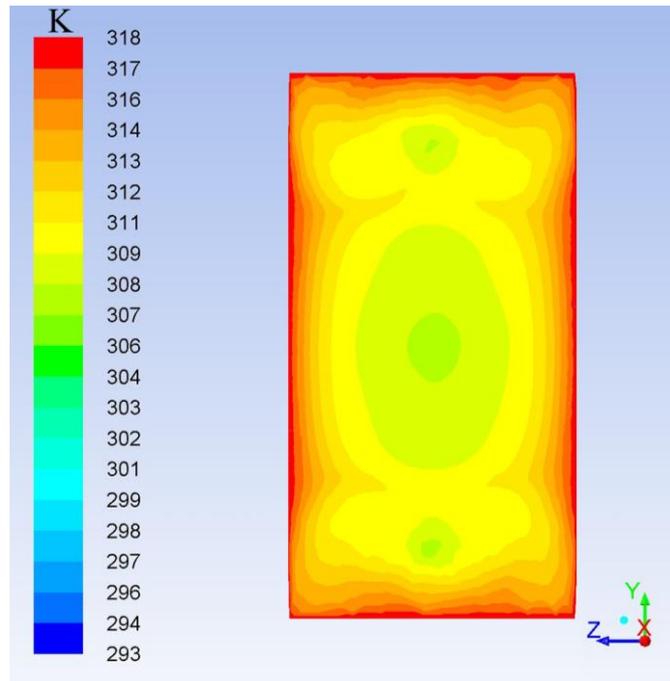


Рисунок 2.15 – Профиль температур продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Диоксид углерода поступает в аппарат через входные патрубки и имеет температуру 20 °С. За счёт подогрева стенки диоксид углерода быстро прогревается до температуры, превышающей критическую ($T_{кр} = 31\text{ °С}$).

На рисунках 2.16 и 2.17 показаны профили плотностей.

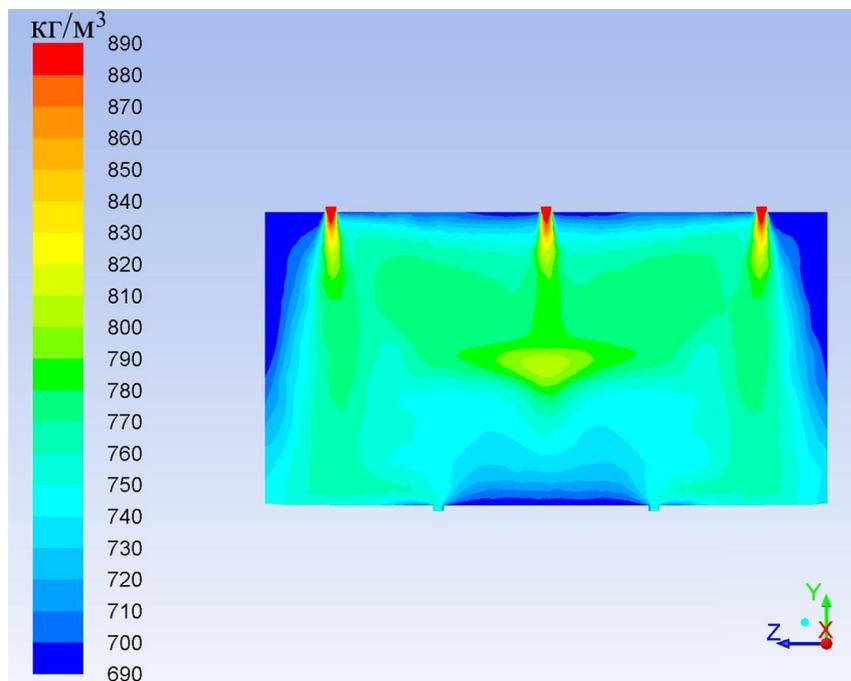


Рисунок 2.16 – Профиль плотностей продольного сечения аппарата (YZ проекция)

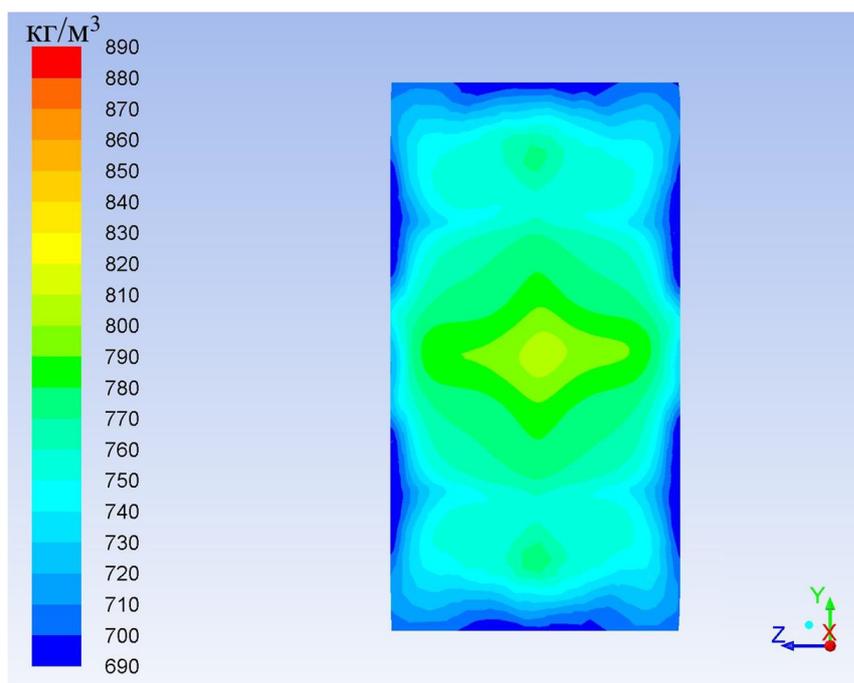


Рисунок 2.17 – Профиль плотностей продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Профили плотностей демонстрируют наличие градиентов внутри аппарата. Так как на входе в аппарат диоксид углерода имеет минимальную температуру, в данных областях наблюдается наибольшее значение плотности.

На рисунках 2.18 – 2.20 показаны профили массовой доли изопропилового спирта (массовая доля спирта, равная 1, соответствует концентрации 100 масс%) в различные моменты времени. Рисунок 2.18 – температура стенки – 40 °С, давление – 120 атм. Рисунок 2.19 – температура стенки – 40 °С, давление – 180 атм. Рисунок 2.20 – температура стенки – 80 °С, давление – 120 атм.

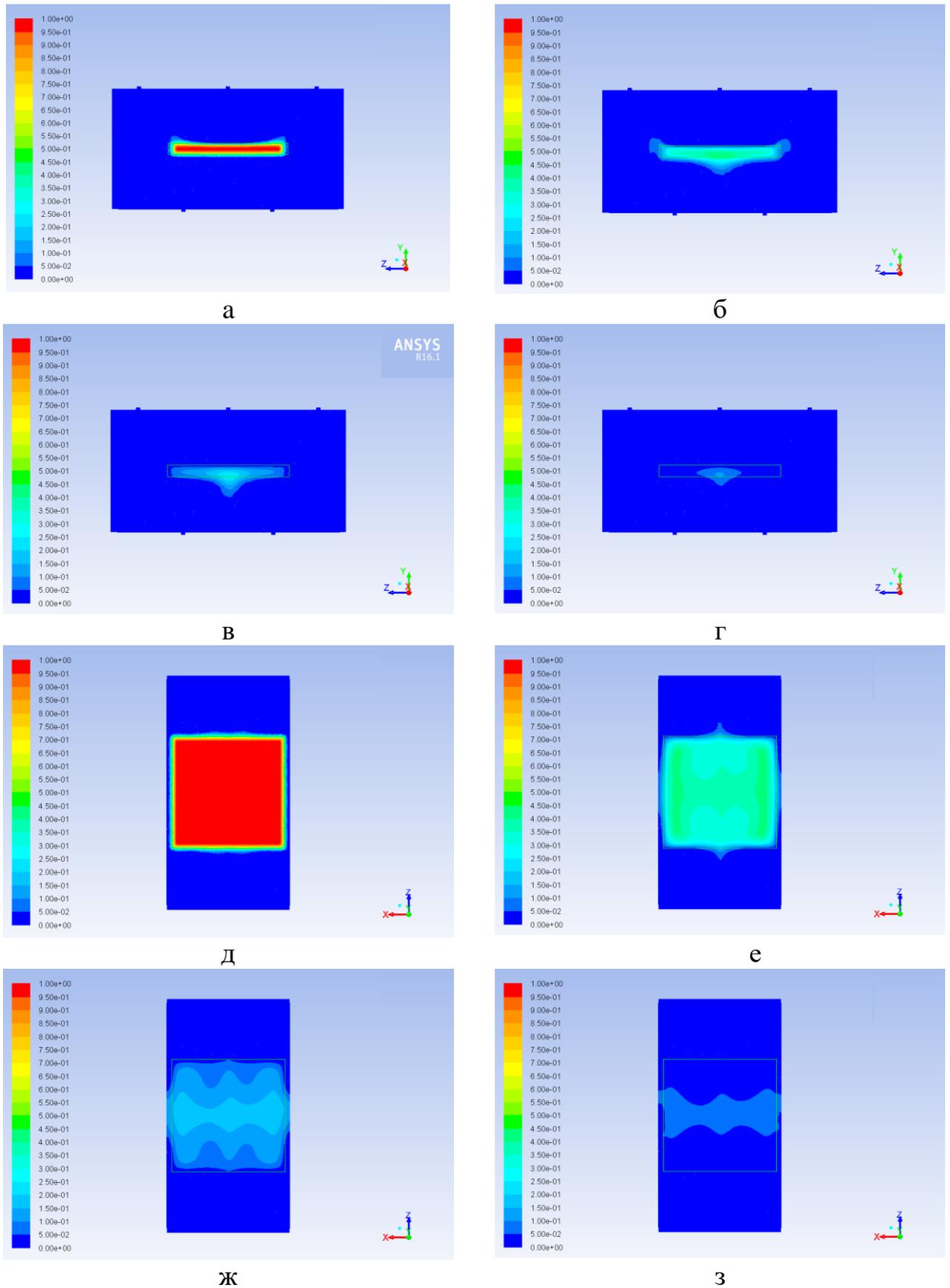


Рисунок 2.18 – Профили массовой доли изопропилового спирта (а-г)– XZ проекция (д-з) – XZ проекция а),д) $\tau=500$ с; б),е) $\tau=10000$ с; в),ж) $\tau=20000$ с; г),з) $\tau=30000$ с

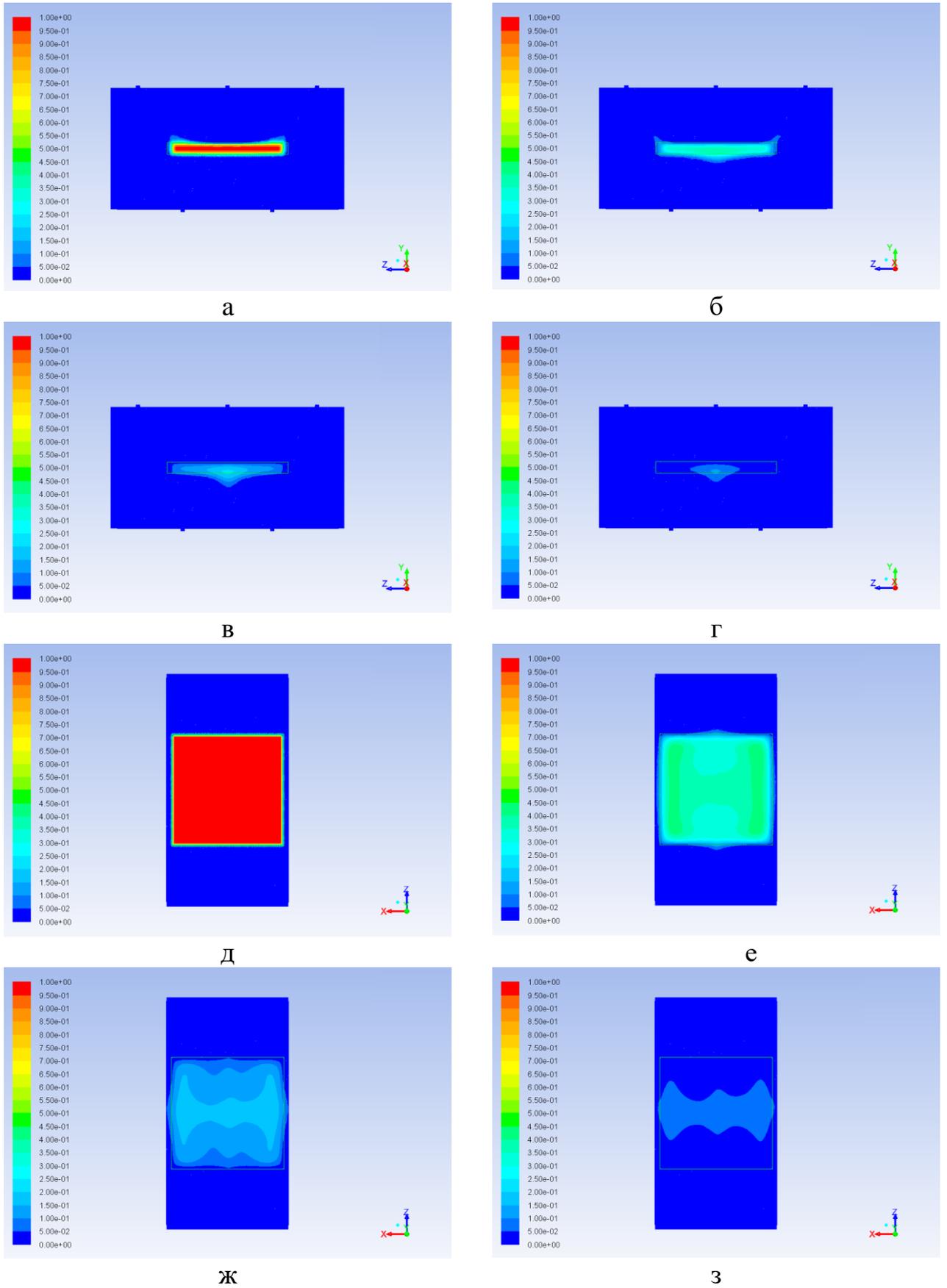


Рисунок 2.20 – Профили массовой доли изопропилового спирта (а-г)– XZ проекция (д-з) – XZ проекция а),д) $\tau=100$ с; б),е) $\tau=2000$ с; в),ж) $\tau=5000$ с; г),з) $\tau=10000$ с

Из представленных данных видно, что увеличение давления не оказывает существенного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки. Эпюры массовой доли спирта в исследуемых интервалах варьирования давления (от 120 до 180 атм) при одинаковой температуре не продемонстрировали изменение скорости процесса. Увеличение температуры при проведении сверхкритической сушки, как и в случае проведения классической конвективной сушки, приводит к росту движущей силы и сокращению времени процесса. Однако, как говорилось ранее, при увеличении температуры происходит сдвиг линии фазовой диаграммы вверх (рисунок 2.3), при этом система может перейти в гетерогенную область, что приведёт к образованию границы раздела фаз внутри геля и его разрушению.

На рисунках 2.21 – 2.23 представлены эпюры массовой доли изопропилового спирта на поверхности пластины в различные моменты времени. Рисунок 2.21 – температура стенки – 40 °С, давление – 120 атм. Рисунок 2.22 – температура стенки – 40 °С, давление – 180 атм. Рисунок 2.23 – температура стенки – 80 °С, давление – 120 атм.

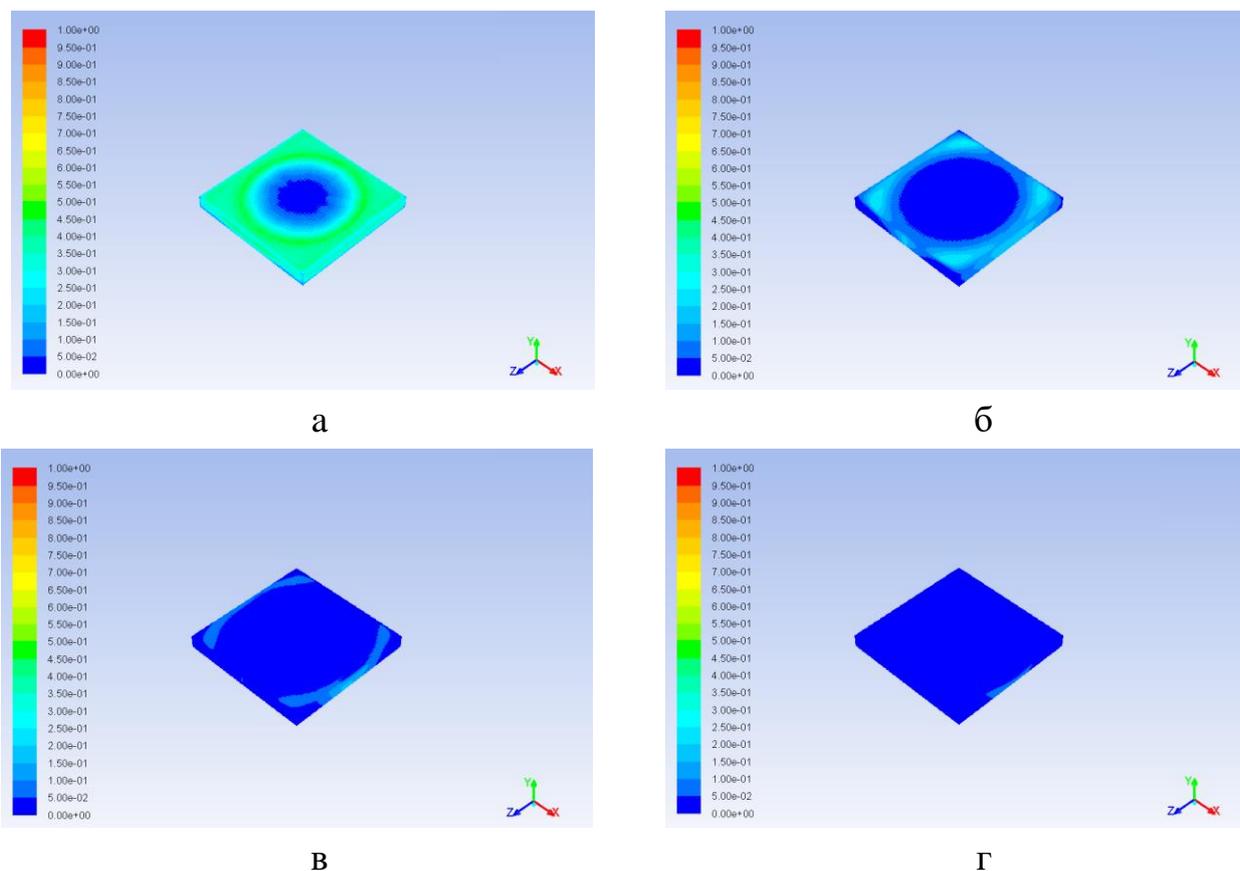


Рисунок 2.21 – Профили массовой доли спирта на поверхности пластины аэрогеля: а – 500 с, б – 10000 с, в – 20000 с, г – 30000 с

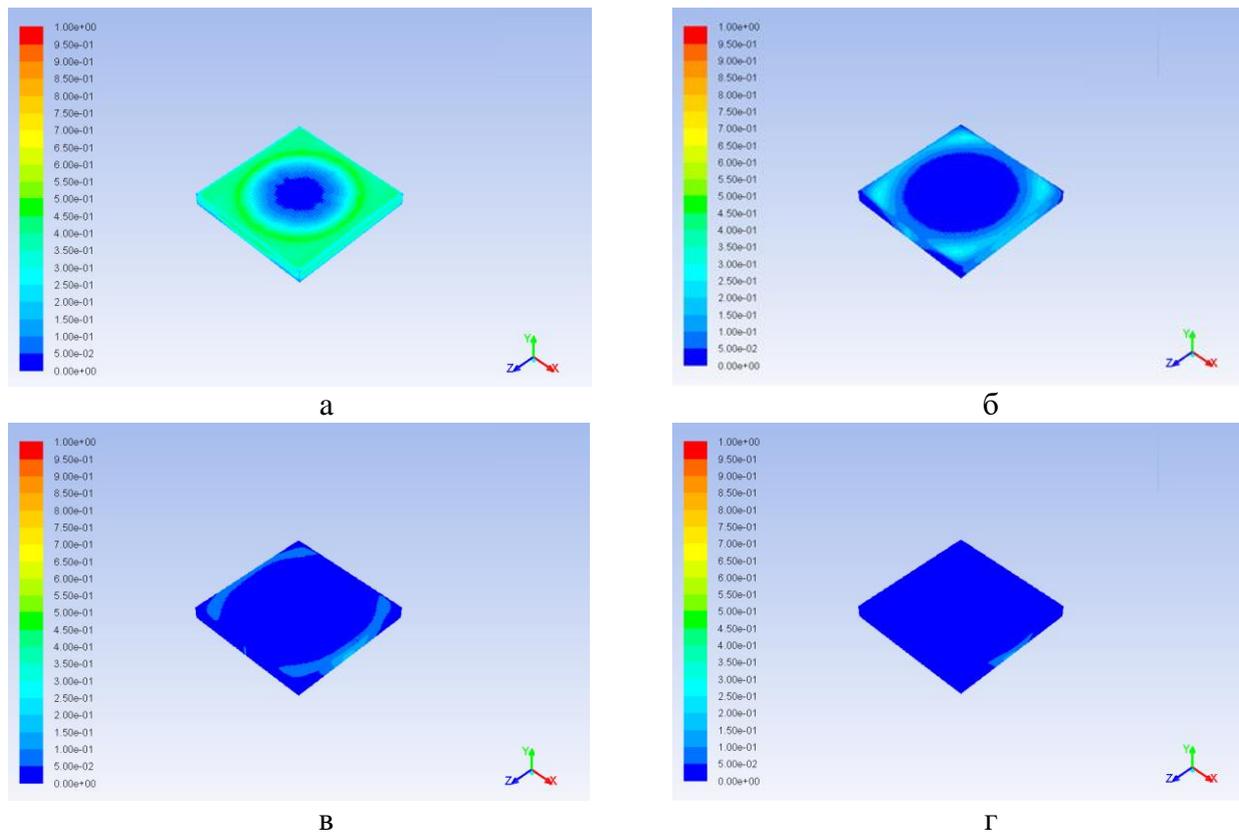


Рисунок 2.22 – Профили массовой доли спирта на поверхности аэрогеля: а – 500 с, б – 10000 с, в – 20000 с, г – 30000 с

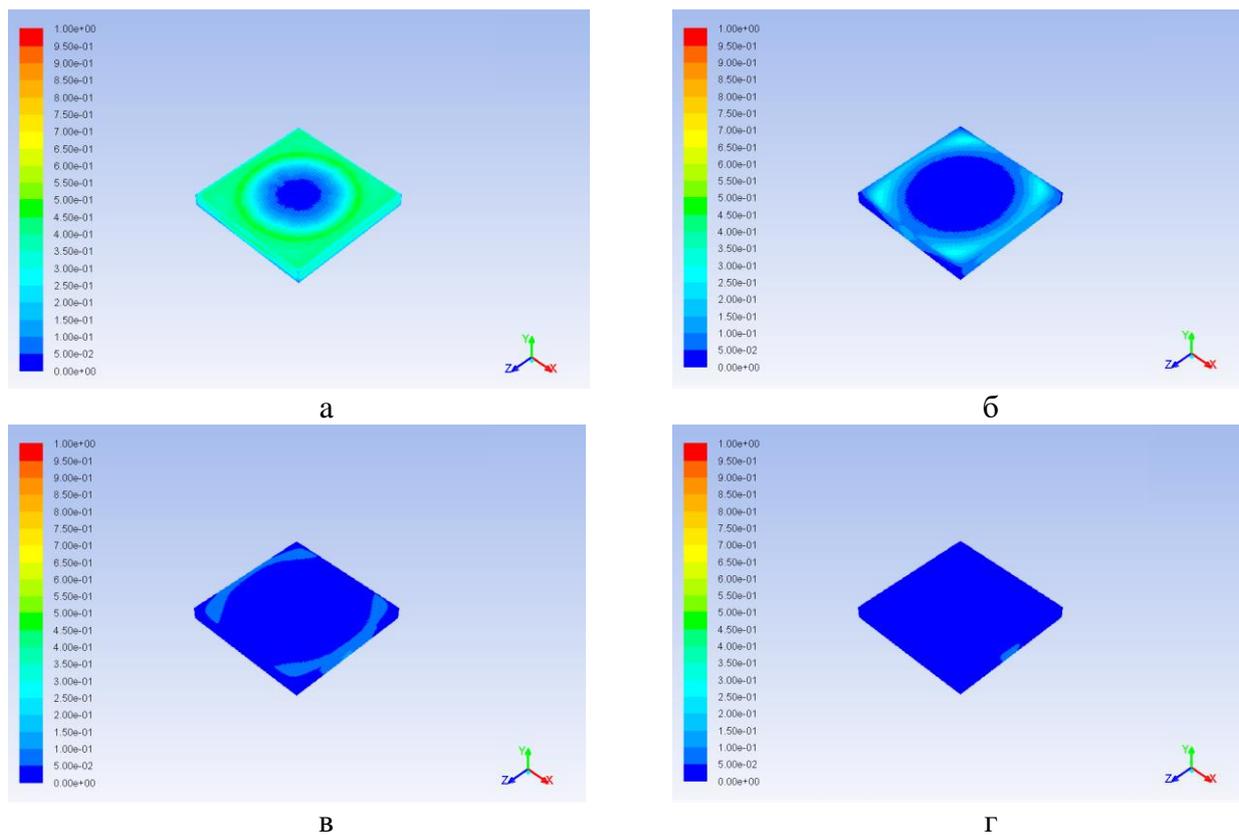


Рисунок 2.23 – Профили массовой доли спирта на поверхности аэрогеля: а – 100 с, б – 2000 с, в – 5000 с, г – 10000 с

Полученные данные демонстрируют ход процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля. Поток из центрального входного патрубка сталкивается с поверхностью геля, и благодаря этому в центре пластины наблюдается более быстрый массоперенос.

Для сопоставления расчётных и экспериментальных данных была построена кривая кинетики процесса сверхкритической сушки. Полученная расчётная кривая и экспериментальные данные представлены на рисунке 2.24.

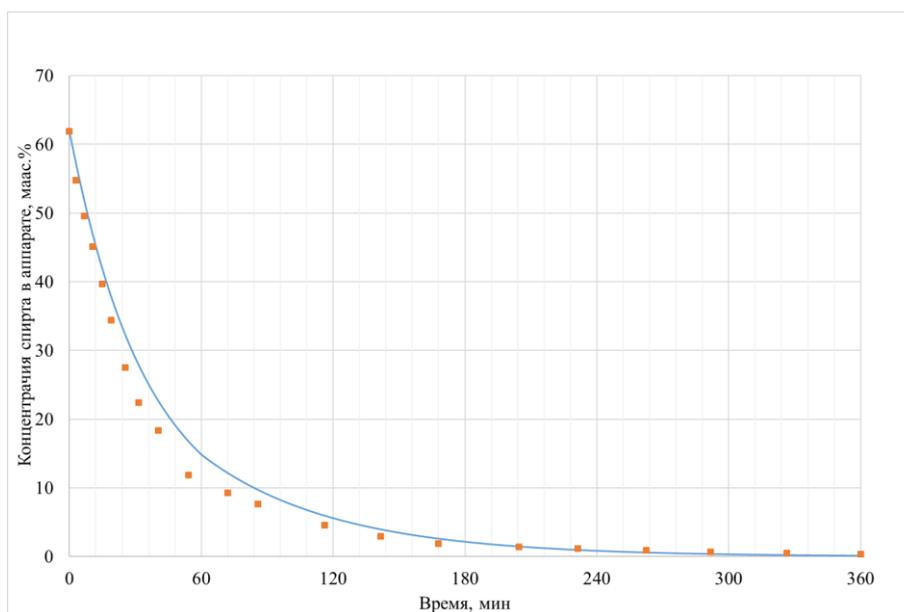


Рисунок 2.24 – Расчётная кривая и экспериментальные данные кинетики процесса сверхкритической сушки

Относительная ошибка расчёта по сравнению с экспериментом составила 9%.

Кроме того, на основе результатов математического моделирования были построены зависимости содержания спирта в пластине аэрогеля от времени при различных значениях давления, температуры и расхода диоксида углерода (рисунки 2.25 – 2.27). Данные зависимости используются для количественной оценки результатов моделирования.

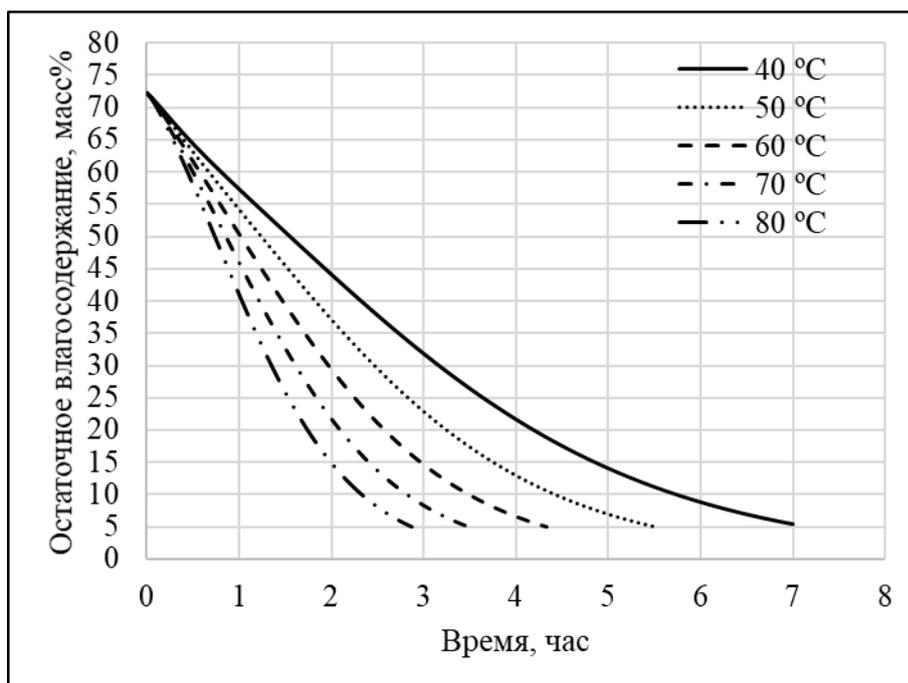


Рисунок 2.25 – Расчётные кривые зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние температуры), давление – 120 атм, расход CO_2 – 0,15 л/час

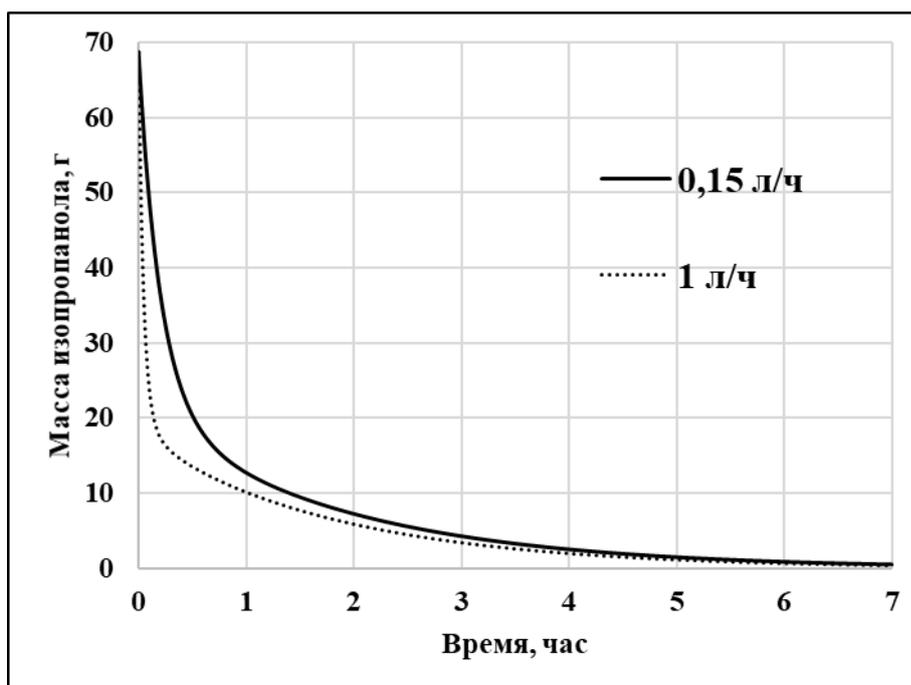


Рисунок 2.26 – Расчётные кривые зависимости содержания изопропилового спирта в аппарате от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние расхода диоксида углерода), давление – 120 атм, температура – 40 °C

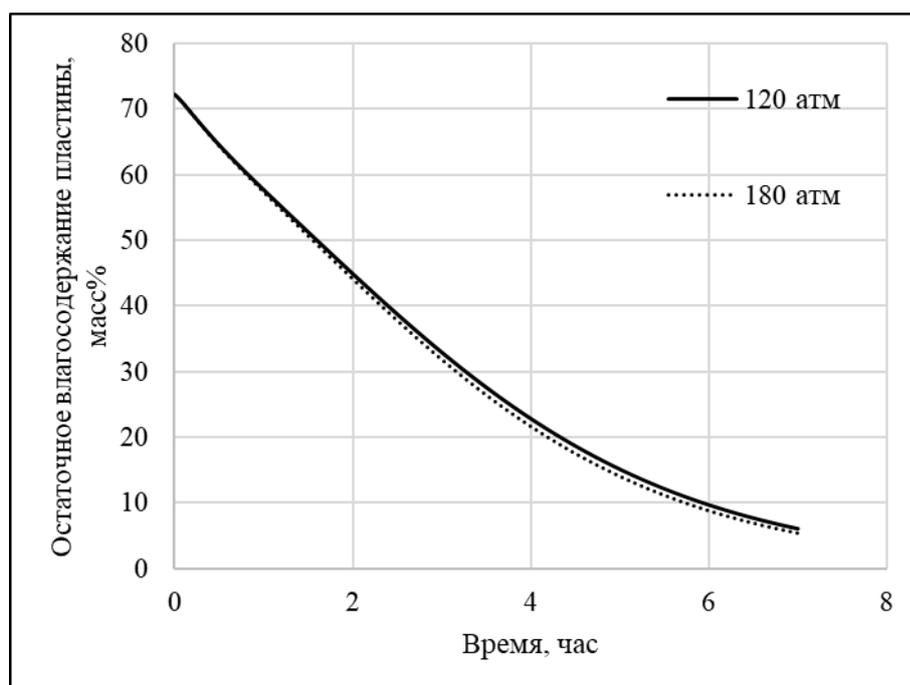


Рисунок 2.27 – Расчётные кривые зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние давления), расход CO_2 – 0.15 л/час, температура – 40 °C

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры сверхкритическая сушка ускоряется за счёт роста движущей силы процесса. Увеличение температуры интенсифицирует как конвективный, так и диффузионный транспорт.

При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта. Влияние конвективного транспорта особенно заметно на первом этапе сверхкритической сушки (вытеснение изопропилового спирта из свободного объема аппарата).

Увеличение давления не оказывает значительного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки.

Зависимости содержания спирта в пластине аэрогеля от времени при различных значениях давления, температуры и расхода диоксида углерода были использованы для расчёта времени процесса сверхкритической сушки. Окончанием процесса считалось достижение концентрации изопропилового спирта внутри пластины 5 масс.%. В таблице 2.4 приведены расчётное время

процесса сверхкритической сушки при давлении 120 атм, расходе диоксида углерода 0,15 л/ч при различных значениях температуры.

Таблица 2.4

Расчётные значения времени процесса сверхкритической сушки при 120 атм

T, °C	40	50	60	70	80
Время сушки, ч	7.00	5.51	4.33	3.49	2.88

С увеличением температуры процесса с 40 до 80 °C при высушивании пластины аэрогеля время сушки уменьшается с 7,00 до 2,88 часов.

В таблице 2.5 приведены массы диоксида углерода необходимые на один цикл сушки при различных значениях температуры и давления.

Таблица 2.5

Расчётные значения массы диоксида углерода на один цикл сушки

P, атм	T, °C	40	50	60	70	80
120	Масса диоксида углерода, кг	2.29	1.45	0.89	0.59	0.42
	Плотность диоксида углерода, кг/м ³	661.77	533.88	416.55	342.67	297.40
180	Масса диоксида углерода, кг	2.75	1.97	1.39	0.99	0.72
	Плотность диоксида углерода, кг/м ³	796.03	723.56	648.44	575.24	509.55

С увеличением температуры наблюдается уменьшение массы диоксида углерода, необходимого на один цикл сушки, что связано с уменьшением времени процесса и уменьшением плотности диоксида углерода. Кроме того, при

увеличении давления происходит увеличение массы диоксида углерода, что обусловлено ростом плотности диоксида углерода.

2.5 Рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки

На основе проведённых исследований фазового равновесия двухкомпонентной системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода» и математического моделирования процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля можно сформулировать рекомендации по интенсификации процесса. Предлагаются следующие этапы проведения процесса сверхкритической сушки для его интенсификации в аппарате объёмом 250 мл, при этом предлагаемые рекомендации могут быть использованы для аппаратов большего объёма.

- 1) *Подготовка процесса.* Включают обогрев аппарата высокого давления и термостатируют его в течение 30 минут. Температура выбирается в соответствии с максимальным увеличением объёма жидкой фазы в двухфазной системе диоксид углерода – растворитель при минимальном давлении. Для системы диоксид углерода – изопропиловый спирт температура 40 °С. Гель загружают в аппарат. Аппарат герметизируют.
- 2) *Набор давления и установление равновесия (увеличение объёма жидкой фазы).* Осуществляется подача предварительно подогретого диоксида углерода в аппарат и набирают давление 75 атм. Температура диоксида углерода равна температуре аппарата. Для определения продолжительности установления равновесия необходимо учитывать характеристический размер геля, его природу и величину загрузки аппарата. Время установления равновесия определяется экспериментально.
- 3) *Вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата.* Открывают выходной патрубков. Расход диоксида углерода внутри аппарата высокого давления устанавливают на уровне 1 л/ч. Через 15 минут (среднее время пребывания диоксида углерода в аппарате объёмом 250 мл) давление в аппарате повышают до 120 атм и система становится гомогенной.

Продолжительность данного этапа зависит от характеристических размеров геля, его природы и величины загрузки аппарата. Поддержание расхода жидкого диоксида углерода на высоком уровне позволяет интенсифицировать конвективный транспорт, что особенно важно при сушке частиц и микрочастиц.

4) *Диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.* Расход диоксида углерода внутри аппарата высокого давления уменьшают до 0,15 л/ч. Повышают температуру аппарата и подаваемого диоксида углерода. В зависимости от природы геля повышение температуры может быть ограничено. Для геля на основе диоксида кремния температуру повышают до 60 °С. Продолжительность данного этапа зависит от характеристических размеров геля, его природы и величины загрузки аппарата.

5) *Сброс давления.* Подача диоксида углерода в аппарат прекращается и давление сбрасывается в течение 1 часа.

Таким образом, для интенсификации процесса сверхкритической сушки предложены следующие шаги:

а) набор давление в два этапа (75 атм, затем 120 атм) позволяет интенсифицировать процесс увеличения объёма жидкой фазы и сократить время процесса сверхкритической сушки на этапах 3 и 4;

б) варьирование расхода диоксида углерода внутри аппарата (1 л/ч, затем 0,15 л/ч) позволяет минимизировать количество используемого сушильного агента;

в) использование 2-х температур (40 °С и 60 °С) позволяет интенсифицировать процесс и сократить время сверхкритической сушки.

В главе приведены результаты исследования влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса с использованием математического моделирования. С использованием математической модели проведены расчёты процесса сверхкритической сушки пластины геля. Выявлено влияние параметров (давления, температура и расход

диоксида углерода) на кинетику процесса. 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 и увеличение объёма жидкой фазы, вытеснение растворителя из свободного объёма аппарата, замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. На основании проведённых исследований и моделирования сверхкритической сушки сформулированы рекомендации по интенсификации процесса с целью энерго- и ресурсосбережения.

Глава 3. Проектирование аппарата высокого давления объёмом 2л

Разработка аппарата высокого давления включает следующие этапы: разработка технического предложения, разработка эскизного проекта, разработка технического проекта, разработка конструкторской документации и изготовление опытного образца. На этапах разработки использовались следующие программные продукты: Ansys Fluent 17.0 и Ansys Mechanical.

3.1 Разработка технического предложения и эскизного проекта для аппарата высокого давления

Разработка технического предложения включает в себя: подбор материалов и выявление возможных вариантов конструкции аппарата.

Технические требования для разработки: объём аппарата – 2 л, рабочее давление в аппарате будет варьироваться в диапазоне от 1 атм до 300 атм, температура – от 25 до 180 °С, среда – смесь CO₂ с изопропиловым спиртом (этанолом). В качестве материала для изготовления аппарата высокого давления была выбрана сталь 12Х18Н10Т. Данная нержавеющая сталь получила широкое распространение в химической промышленности для емкостей, работающих под высоким давлением.

Возможно два варианта конструкции аппарата: вертикальное и горизонтальное исполнение.

Разработка эскизного проекта включает в себя сравнение возможных вариантов конструкции, оценку гидродинамики потоков.

При проектировании аппарата были предъявлены следующие требования:

- хорошая циркуляция сверхкритического диоксида углерода в аппарате, минимизация вероятности образования застойных зон;
- простота чистки, загрузки и выгрузки материала;
- один вход и один выход.

В качестве возможных решений предлагаются варианты вертикального и горизонтального исполнения аппарата. Внутренний объём аппарата представляет

собой цилиндр длиной 24 см и диаметром 10 см в вертикальном и горизонтальном исполнении.

Для построения модели в программном продукте Ansys Fluent выполняются следующие этапы: создание геометрии виртуального аппарата, генерация и адаптация расчётной сетки, выбор уравнений модели и задание граничных условий и свойств (физических и химических) веществ, участвующих в исследуемом процессе.

На первой стадии разработки эскизного проекта создаётся геометрия виртуального аппарата. На второй стадии проводится моделирование гидродинамики потока сверхкритического диоксида углерода в аппарате. Цель моделирования – выбор исполнения рабочей зоны (горизонтальное, вертикальное), выбор оптимального расположения входных и выходных патрубков, их количества.

3.1.1 Создание геометрии виртуального аппарата высокого давления объёмом 2 л

Разработанные геометрии виртуального аппарата с вертикальным и горизонтальным исполнением рабочей зоны изображены на рисунке 3.1.

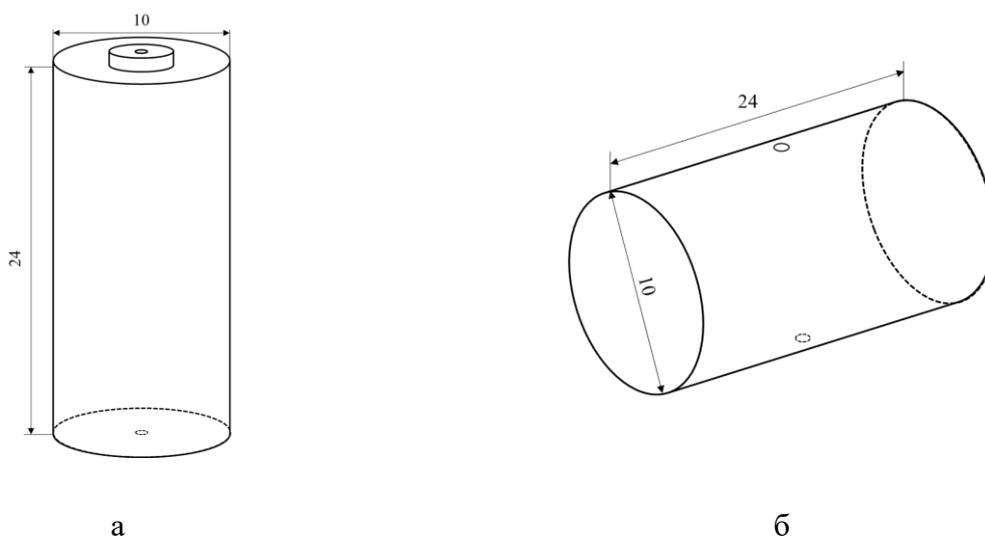


Рисунок 3.1 – Геометрии виртуального аппарата: а – вертикальное исполнение рабочей зоны;
б – горизонтальное исполнение рабочей зоны

Процесс построения расчетной сетки состоял из двух этапов: этап генерации первичной расчётной сетки и этап адаптации расчетной сетки. Расчетные сетки состояли из тетраэдрических элементов. Количество ячеек для первичных сеток составило 56 008 и 56 097 для вертикальной и горизонтальной геометрии, соответственно.

Расчётная сетка характеризуется плотностью, которая представляет собой количество ячеек на единицу объема. Адаптация расчётной сетки выполнялась итеративно. На каждой итерации проводилось решение системы уравнений 3.1-3.2, приведённых в параграфе 3.1.2. Далее на основе полученных решений рассчитывались градиенты скорости, температуры и плотности сверхкритического диоксида углерода. Ячейки, в которых рассчитанные градиенты превышали пороговое значение в 10% от максимального, в аппарате дополнительно разбивались. После проведения адаптации плотность сетки увеличилась в зонах входа и выхода аппарата, кроме того был уменьшен средний размер ячеек. На рисунке 3.2 показаны адаптированные расчетные сетки для продольных сечений внутренних объёмов аппаратов.

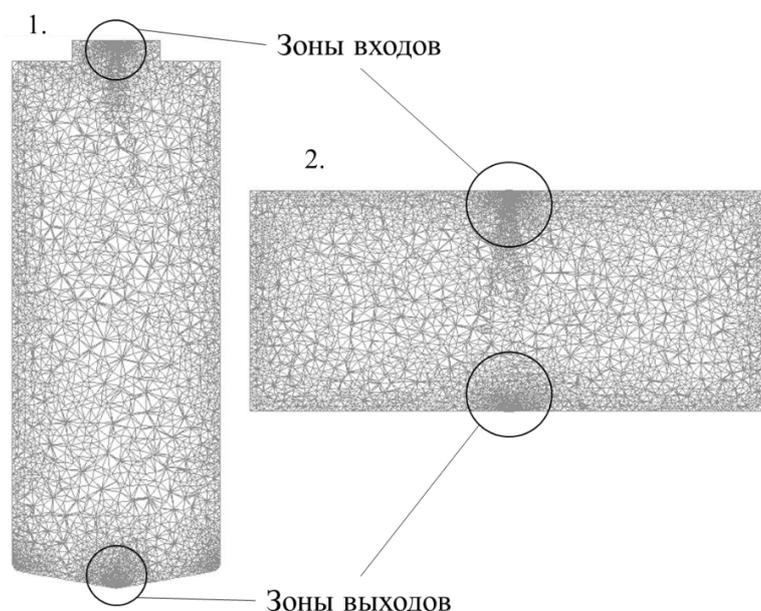


Рисунок 3.2 – Адаптированные расчётные сетки для продольного сечение внутреннего объёма аппарата на 2 л: 1 – вертикальное исполнение рабочей зоны; 2 – горизонтальное исполнение рабочей зоны

Количество ячеек после адаптации составило 309 000 и 308 521 для вертикальной и горизонтальной геометрии, соответственно.

3.1.2 Математическое описание гидродинамики в аппарате высокого давления объёмом 2 л

Для моделирования гидродинамики в сверхкритическом аппарате были сделаны следующие допущения:

- весь аппарат заполнен сверхкритическим диоксидом углерода (СКДУ);
- моделируется стационарная область режима работы аппарата;
- СКДУ является вязкой сжимаемой жидкостью;
- плотность рассчитывается в соответствии с уравнением состояния Пенга-Робинсона;
- температура стенки считается постоянной.

Уравнения, описывающие гидродинамику внутри сверхкритического аппарата:

$$\frac{\partial(\rho_x v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_y v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_z v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

$$\begin{cases} v_x \frac{\partial(\rho_x v_x)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho_x v_x)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho_x v_x)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ v_x \frac{\partial(\rho_y v_y)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho_y v_y)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho_y v_y)}{\partial z} = -\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ v_x \frac{\partial(\rho_z v_z)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho_z v_z)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho_z v_z)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{cases} \quad (3.2)$$

со следующими граничными условиями:

$$\vec{v}(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}) = \vec{v}_0 \quad (3.3)$$

$$v_n(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}) = 0$$

где ρ – плотность, кг/м³; \vec{v} – вектор скорости, м/с; p – давление, Па; \vec{g} – ускорение свободного падения, м/с²; \vec{v}_0 – значение вектора скорости на входе, м/с; μ –

динамическая вязкость, кг/м·с; переменные и величины с индексом vx относятся к входу непрерывной фазы в аппарат, а с индексом st – к стенкам аппарата.

Члены в правой части системы уравнений 3.2 отвечают за изменение импульса в результате наличия градиента давления, сил трения, силы тяжести и других внешних сил, соответственно.

Для расчёта плотности сверхкритического диоксида углерода используется уравнение состояния Пенга-Робинсона (2.27).

Кроме того, важным является определение режима движения сверхкритического диоксида углерода. Если режим является турбулентным, то для расчёта необходимо включить уравнения, описывающие турбулентное движение среды. Для определения режима был использован критерий Рейнольдса, характеризующий отношение инерционных сил, возникающих при движении среды, к силам вязкости. Описывается этап сверхкритической сушки после сброса растворителя из свободного объёма аппарата. Заданный объёмный расход (расход диоксида углерода внутри аппарата высокого давления 4 л/ч) соответствует скорости потока 0,16 м/с в патрубках диаметром 3 мм. Линейная скорость в объеме аппарата значительно меньше, чем в патрубках. Значение критерия Рейнольдса для данной скорости равно:

$$Re = \omega d \rho / \mu = 6667 \quad (3.4)$$

где ω – линейная скорость потока, м/с; d – гидравлический диаметр, м; ρ – плотность диоксида углерода, кг/м³; μ – динамическая вязкость диоксида углерода, Па·с.

Полученное значение критерия Рейнольдса говорит о том, что поток является турбулентным. Таким образом, для моделирования потоков используется турбулентный режим.

Для моделирования течения сверхкритического CO₂ использовались расчётные сетки, сгенерированные на предыдущем этапе. Диаметр входного и выходного отверстий аппарата – 3 мм. Параметры процесса выбраны в соответствии с параграфом 2.5 этапа диффузионного замещения растворителя в

порах геля на сверхкритический диоксид углерода: температура – 60°C, давление – 120 атм.

3.1.3 Результаты расчётов гидродинамики в аппарате высокого давления объёмом 2 л

На рисунке 3.3 приведены профили скоростей сверхкритического диоксида углерода в продольном сечении аппаратов. Стрелками показано направление движения потока сверхкритического CO₂.

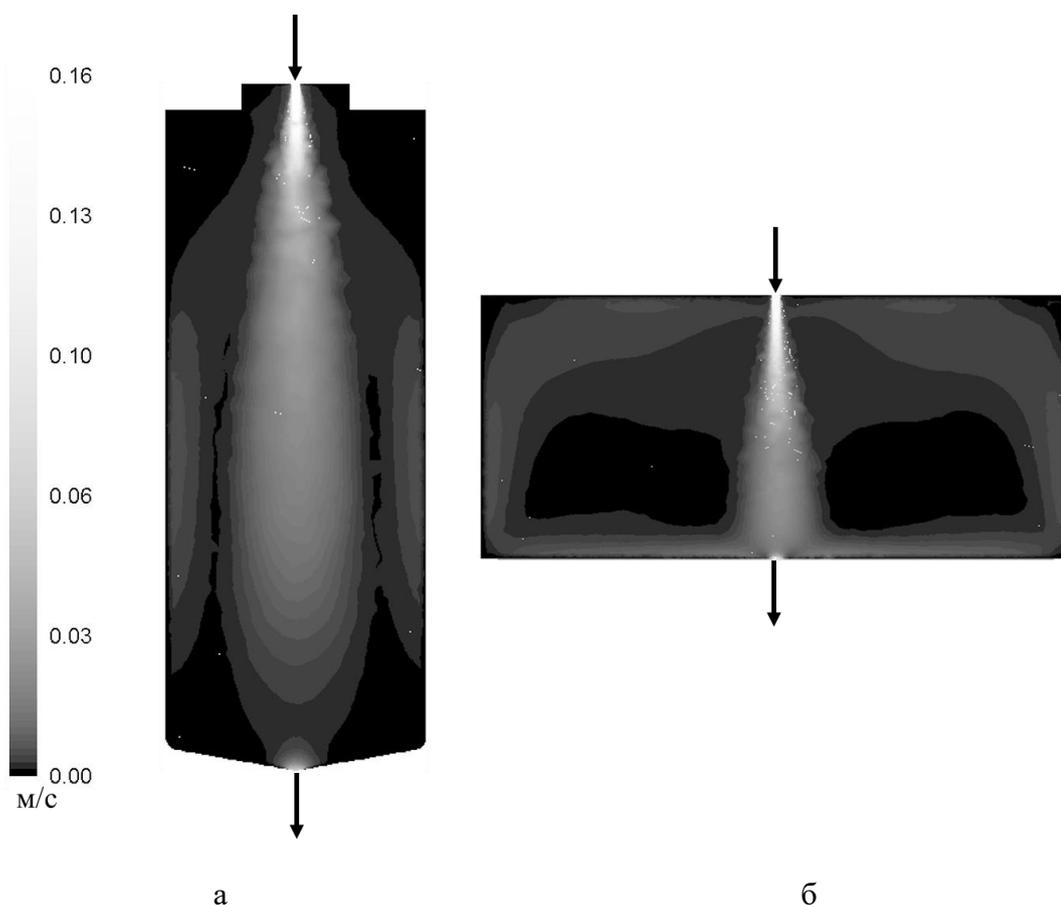


Рисунок 3.3 – Профили скоростей сверхкритического диоксида углерода в продольном сечении аппаратов на 2 л: а – вертикальный аппарат; б – горизонтальный аппарат

Как видно из профилей скоростей СК CO₂ в случае горизонтального исполнения наблюдается образование застойных зон в центральной части аппарата (тёмные зоны).

Таким образом, в дальнейших исследованиях рассматривалось только вертикальное исполнение аппарата. Поэтому технический проект выполнен именно для вертикального исполнения.

3.2 Разработка технического проекта для аппарата высокого давления объёмом 2 л

Разработка технического проекта включает в себя: разработку конструктивных решений аппарата, выполнение прочностных расчётов.

Окончательная конструкция аппарата высокого давления включает корпус аппарата, крышку и накидную гайку. В крышке предусмотрена установка распределительной решётки, в днище предусмотрена установка термопары.

Для проведения прочностных расчётов был использован Ansys Mechanical. В данном программном продукте было реализовано вертикальное исполнение рабочей зоны. Материал – сталь 12Х18Н10Т. Была проведена серия расчётов для определения необходимой толщины стенок, конструкции днища и крышки. Расчёт осуществлялся с помощью метода конечных элементов. Параметры расчёта: давление внутри аппарат – 30 МПа, температура – 40 °С. На рисунке 3.4 показаны: а – поле эквивалентных напряжений и б – поле деформации. Результаты расчёта представлены в виде черно-белого пространственного поля деформированного аппарата.

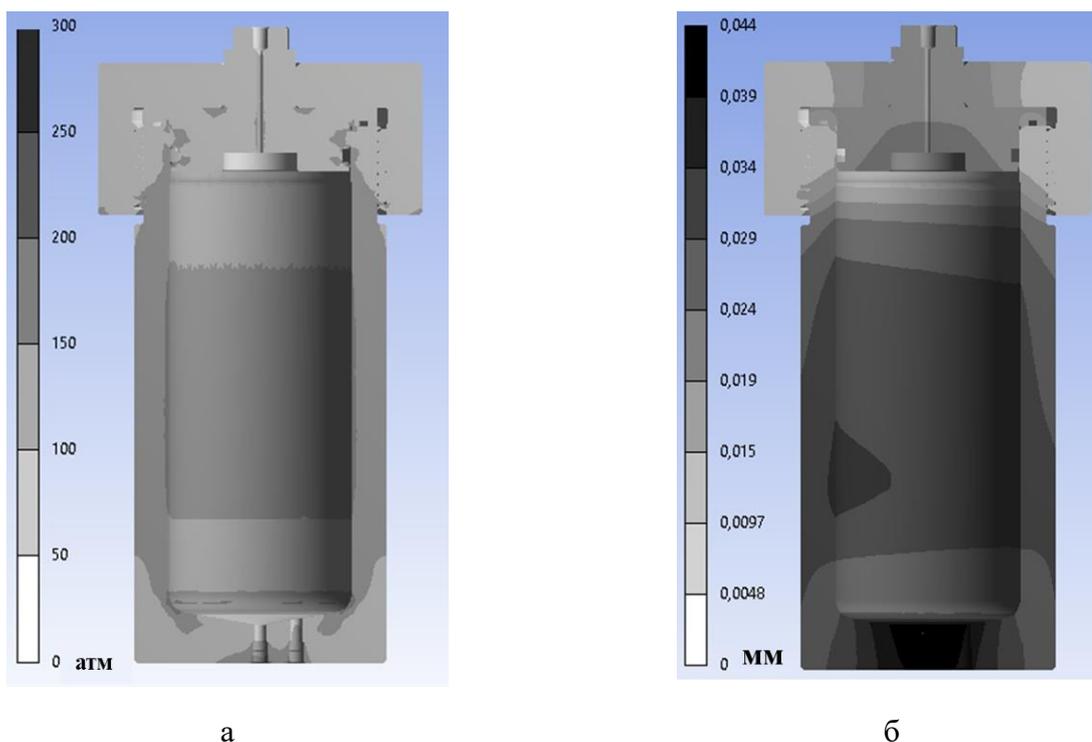
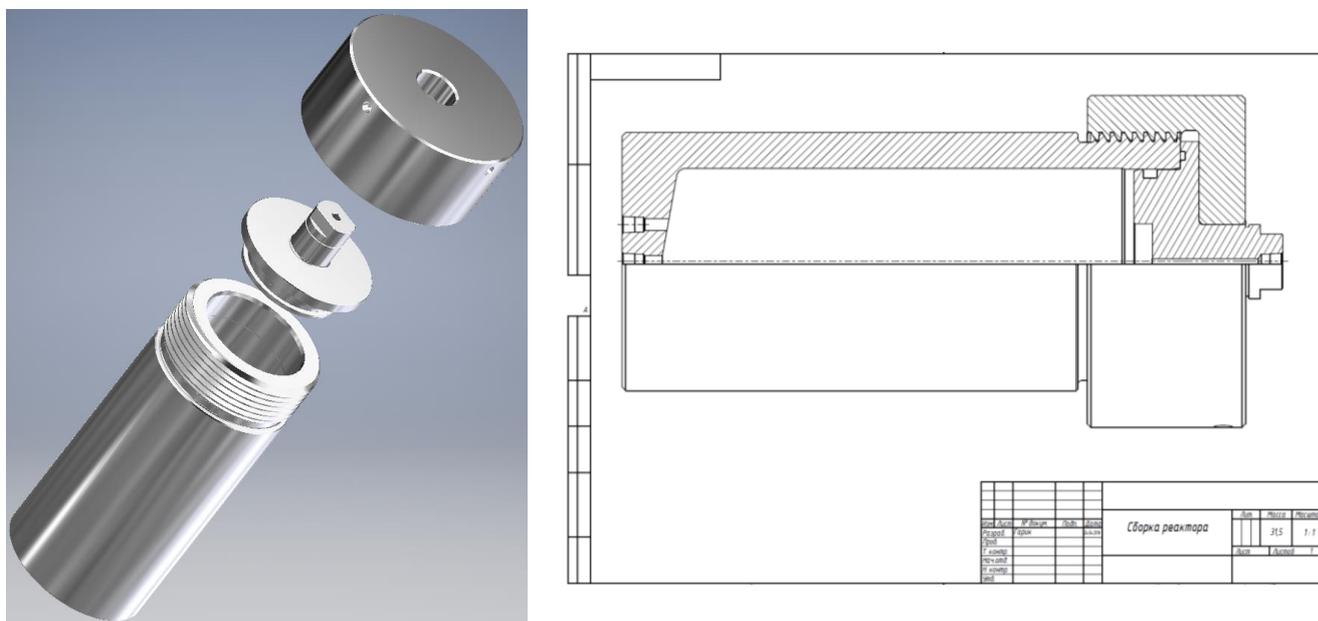


Рисунок 3.4 – Результаты расчётов Ansys Mechanical: а – поле эквивалентных напряжений (МПа); б – расчёт деформации (мм)

Напряжения, возникающие в аппарате, не превышают предела текучести для стали 12Х18Н10Т в рабочих условиях. При 30 Мпа максимальная деформация наблюдается в днище аппарата и составляет 0,043 мм, что является допустимым при эксплуатации сосудов под давлением по ГОСТ Р 54522-2011. Возникновение несимметричностей при расчёте деформации связано с наличием дополнительного отверстия в днище аппарата для термопары.

3.3 Разработка конструкторской документации для аппарата высокого давления объёмом 2 л

Внешний вид и сборка разработанного аппарата представлен на рисунке 3.5.



а

б

Рисунок 3.5 – Геометрия аппарата: а – трёхмерная модель; б – сборка

Разработка конструкторской документации проводилась в соответствии с ГОСТом 2.103-2013 с использованием системы автоматизированного проектирования. На рисунке 3.5 представлена окончательная конструкция аппарата, состоящая из корпуса, крышки и накидной гайки.

3.4 Опытный образец аппарата высокого давления объёмом 2 л

На основе конструкторской документации был изготовлен вышеописанный аппарат. Общая принципиальная схема оборудования для проведения процессов в сверхкритическом CO_2 с аппаратом объёмом 2 л представлена на рисунке 3.6.

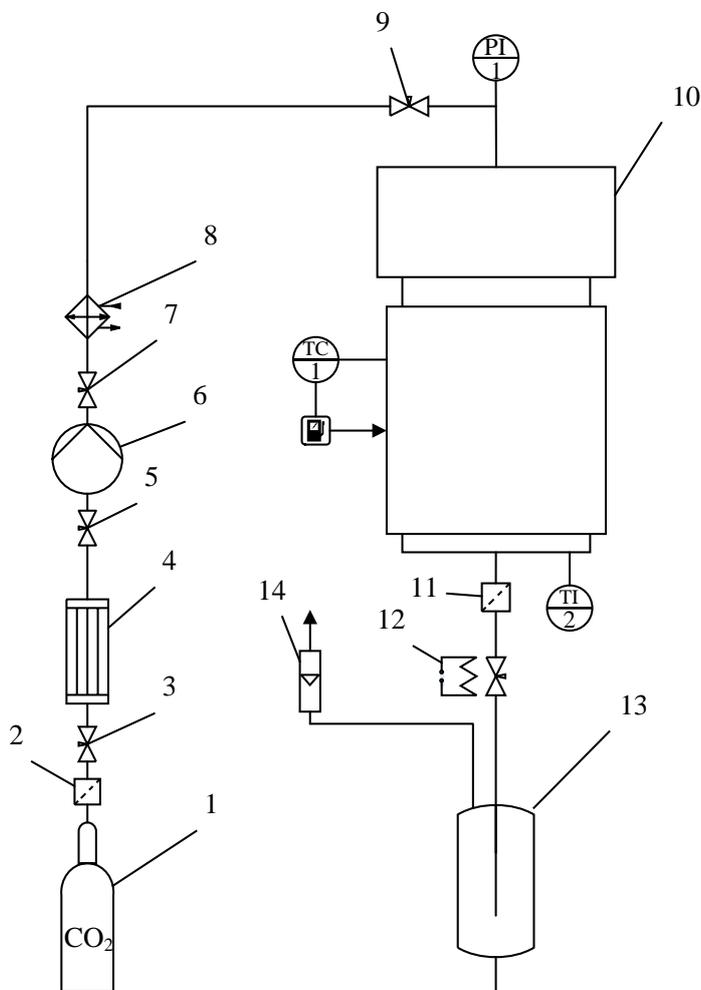


Рисунок 3.6 – Принципиальная схема установки для проведения процессов в сверхкритическом CO_2 : 1 – сосуд с жидким CO_2 (60 атм); 2, 11– микронные фильтры; 3, 5, 7, 9 – игольчатые вентили; 4 – конденсатор; 6 – поршневой насос с пневмоприводом; 8 – термостат; 10 – сосуд высокого давления объёмом 2 л; 12 – декомпрессионный клапан с подогревом; 13 – сепаратор; 14 – ротаметр

Жидкий CO_2 подаётся в систему из сосуда (1) при температуре окружающей среды и давлении 60 атм. Для обеспечения подачи углекислого газа на насос (6) в жидком состоянии углекислый газ охлаждается в конденсоре (4) ниже 5 °С. Насос повышает давление в зависимости от поставленной задачи (до 400 атм). Затем

CO₂ нагревается выше критической температуры (8) и поступает в аппарат с подогревом объёмом 2 л. После аппарата установлен декомпрессионный клапан с подогревом (12) во избежание его замерзания. После клапана следует сепаратор (13) для отделения жидкой фазы от газообразной. Расход газообразного потока определяется с помощью ротаметра (14). В аппарате реализована возможность поддержания заданной температуры и давления. Температура внутри аппарата определяется с помощью термопары KTL – 01(ХК) (погрешность $\pm 0,1$ °С), давление измеряется манометром Wika (погрешность ± 1 атм). Внешний вид аппарата объёмом 2 л показан на рисунке 3.7.

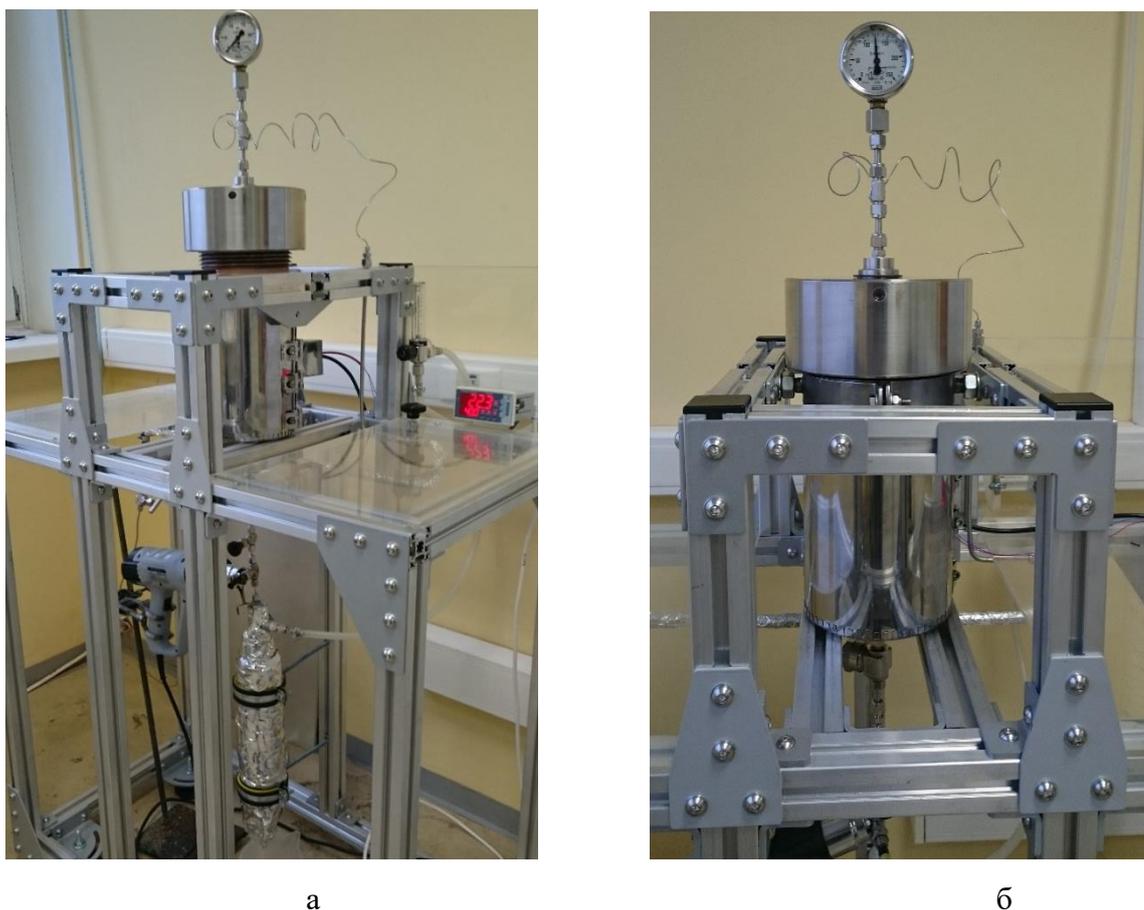


Рисунок 3.7 – Установка для проведения процессов в сверхкритическом CO₂ объёмом 2 л: а – внешний вид установки; б – внешний вид аппарата

Аппарат применяется для сверхкритической сушки, экстракции и адсорбции.

3.5 Разработка единой технологической схемы для ведения сверхкритических процессов на лабораторном уровне

Разработанная установка для проведения сверхкритических процессов с аппаратом объемом 2 л была включена в единую технологическую схему. Общая принципиальная схема оборудования для проведения процессов в сверхкритическом CO₂ представлена на рисунке 3.8.

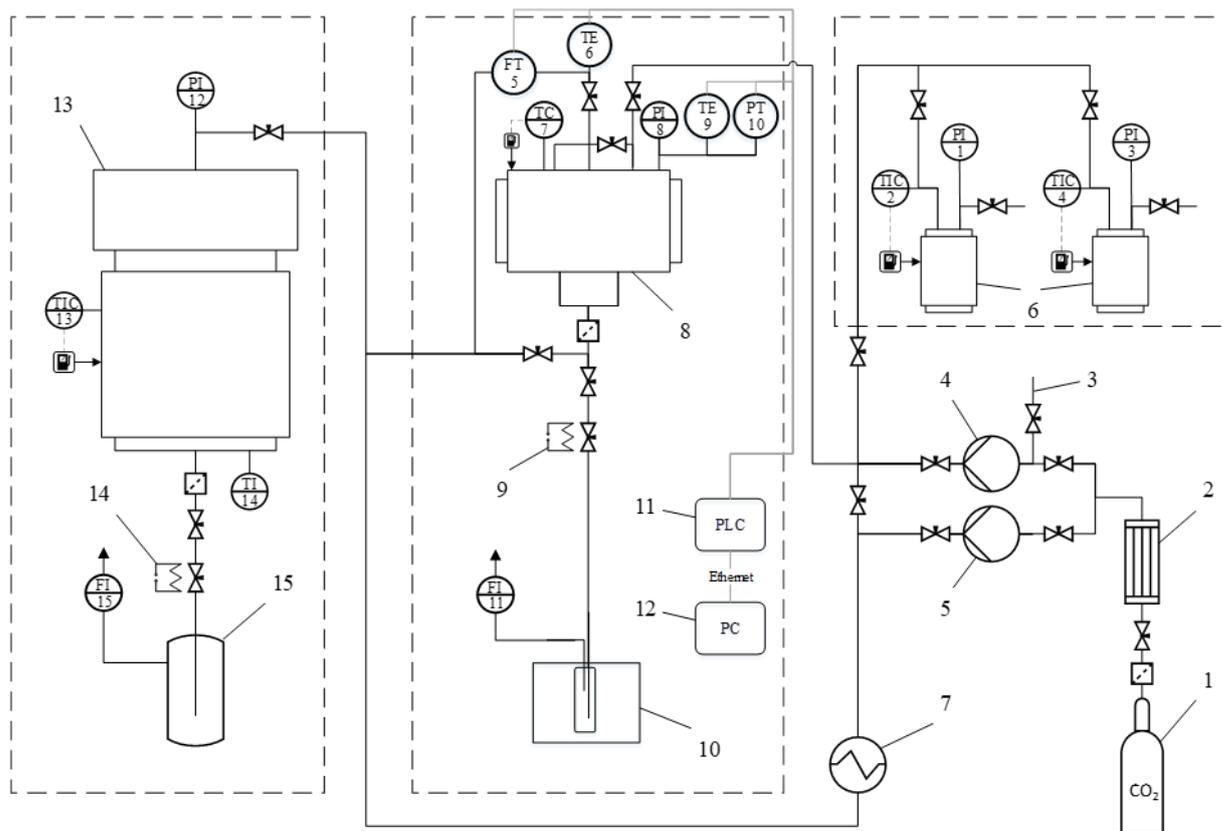


Рисунок 3.8 – Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон диоксида углерода (60 атм); 2 – конденсатор; 3 – линия подачи соразтворителя; 4, 5 – насосы; 6 – аппараты высокого давления объемом 60 мл; 7 – теплообменник; 8 – аппарат высокого давления объемом 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 объемом 2 л; 15 – сепаратор; PI1, PI3, PI8, PI12 – манометры; TIC2, TIC4, TC7, TIC13 – регуляторы температуры; FT5 – кориолисовый расходомер; TE6, TE9 – термопары; FI11, FI15 – ротаметры; TI14 – датчик температуры

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 он охлаждается до 5 °С для избегания образования газовой фазы. После чего давление нагнетается насосом (4) компании Lewa (максимальное рабочее давление: 250 атм, расход при максимальном давлении: 0.75 л/ч) или насосом (5) G35 компании Maximator. Для предварительного подогрева диоксид углерода поступает в теплообменник (7). Далее сверхкритический диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления (8) и/или (13). При проведении процессов сверхкритической адсорбции диоксид углерода после насоса поступает в аппараты высокого давления объемом по 60 мл (6). Переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние осуществляется непосредственно в аппаратах высокого давления объемом 60 мл (6).

В установке для проведения процесса сверхкритической сушки в аппарат высокого давления объемом 250 мл (8) установлены: термopара (TE6) и кориолисовый расходомер (FT5) на входе в аппарат высокого давления; термopара (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 PC (12), где данные отображаются и хранятся. Регулировка температуры внутри аппарата высокого давления осуществляется терморегулятором (TC7), а нагрев – с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса аппарата высокого давления. Регулирование расхода диоксида углерода производится системой вентилей на выходе из аппарата высокого давления. Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре (FI11). Кроме того, в аппарате высокого давления (8) возможно проведение сверхкритических процессов с использованием соразтворителя. Соразтворитель подается с помощью насоса (4) компании Lewa через линию подачи (3).

В установке для проведения процесса сверхкритической сушки с аппаратом высокого давления объемом 2 л (13) установлены: датчик температуры (TI14) и манометр (PI12) внутри аппарата. Регулировка температуры внутри аппарата

осуществляется терморегулятором (TIC13), а нагрев производится с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса. Регулирование расхода диоксида углерода происходит посредством системы вентилей на выходе из аппарата. Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре (FI15).

В установке для проведения процесса сверхкритической адсорбции с аппаратом объемом 60 мл (6) установлены датчики давления (PI1), (PI3). Регулировка температуры внутри аппарата осуществляется терморегуляторами (TIC2), (TIC4), а нагрев производится с помощью гибких нагревательных лент, размещенных поверх корпусов.

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.

Реализован подход для проектирования аппаратов высокого давления, включающий следующие стадии разработки: разработка технического предложения, разработка эскизного проекта, разработка технического проекта, разработка конструкторской документации и изготовление опытного образца. Результаты моделирования гидродинамики потоков сверхкритического диоксида углерода с различными конструкционными параметрами позволили сделать выбор в пользу вертикального исполнения аппарата. Разработанная установка позволяет проводить сверхкритическую сушку для получения аэрогелей, сверхкритическую экстракцию и адсорбцию.

Глава 4. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с внедрёнными нанотрубками

В данной главе приведены экспериментальные исследования процесса получения аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками (УНТ). Основными этапами получения аэрогеля являются получение геля, подготовка к сверхкритической сушке и проведение СКС. В главе представлены разработанные методики получения аэрогелей на основе диоксида кремния и альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками. Приведены результаты аналитических исследований, полученных аэрогелей. Описана зависимость структурных характеристик аэрогелей от концентрации внедрённых углеродных нанотрубок.

4.1 Свойства нанотрубок

В качестве УНТ были использованы нанотрубки компании LG (LUCANTM) и УНМ №205/18.09. Характеристики УНТ представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики УНТ

	УНТ LG	УНТ №205/18.09
Удельная площадь поверхности, м ² /г	250	552
Длина, мкм	10~70	-
Кажущаяся плотность, кг/м ³	120	150
Диаметр, нм	10~40	20

УНТ LG были получены с помощью процесса химического осаждения из газовой фазы. Общая схема установки для получения УНТ в реакторе с псевдооживленным слоем приведена на рисунке 4.1.

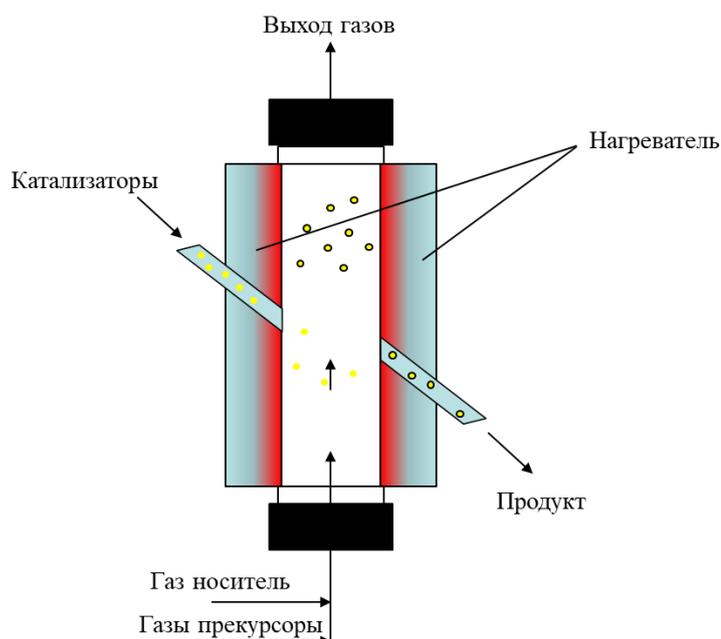


Рисунок 4.1 – Схема установки для проведения процесса химического осаждения из газовой фазы

Реактор нагревается до температуры 700 °С – 900 °С. В реактор засыпается катализатор и поступает смесь газа носителя и газов прекурсоров. Рост углеродных нанотрубок происходит в псевдооживленном состоянии. При поддержании определённого аэродинамического режима частицы катализатора витают и на них происходит рост УНТ. Нанотрубки, достигшие критической массы, покидают реактор. Изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученных углеродных нанотрубок приведено на рисунке 4.2. Полученные углеродные нанотрубки являются многослойными.

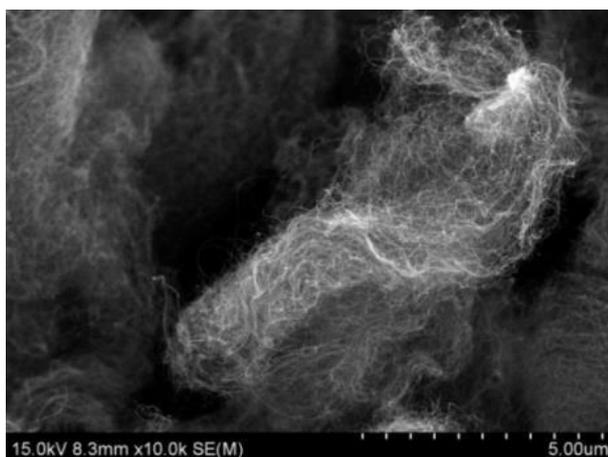


Рисунок 4.2 – Изображение СЭМ углеродных нанотрубок LG

Нанотрубки №205/18.09 были получены методом химического осаждения из газовой фазы в горизонтальном периодическом реакторе для пиролиза углеродосодержащих газов. В качестве катализатора использовался CoMo/MgO. Газовая смесь метан-водород являлась прекурсором. Изображение СЭМ углеродных нанотрубок №205/18.09 приведено на рисунке 4.3.

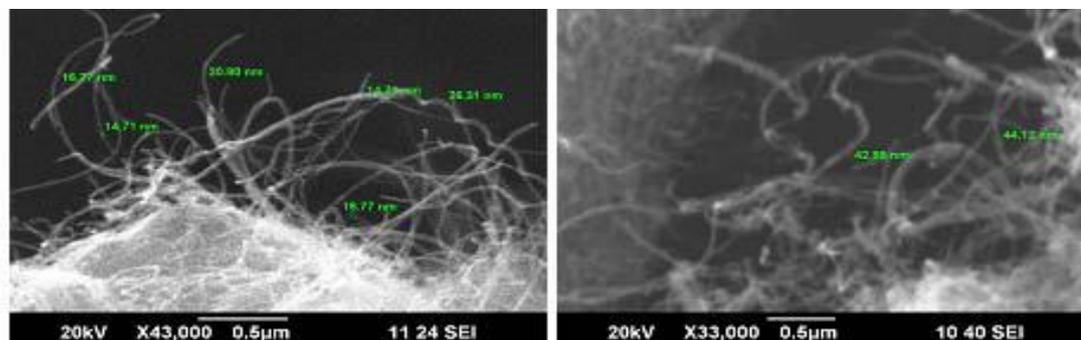


Рисунок 4.3 – Изображение СЭМ углеродных нанотрубок №205/18.09

Образцы аэрогелей с внедрёнными нанотрубками полученные с УНТ №205/18.09 отличаются лучшими характеристиками, таким образом, именно они были выбраны для дальнейших исследований.

4.2 Процессы получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

4.2.1 Получение монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Процесс изготовления аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками в виде монолитов состоит из следующих стадий:

- золеобразование;
- добавление УНТ и получение устойчивой нанодисперсии (ультразвуковая обработка);
- гелеобразование;
- отмывка и старение путём вымачивания в изопропиловом спирте;
- сверхкритическая сушка.

Для получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ использовалась методика, представленная на рисунке 4.4. Структурные и физико-химические свойства аэрогелей зависят от условий проведения каждой стадии.



Рисунок 4.4 – Схема получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ

Первый этап – золеобразование. В качестве прекурсора выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС). ТЭОС смешивается с изопропиловым спиртом (ИПС), в полученную смесь добавляется 0.1 М водный раствор лимонной кислоты.

Полученный раствор перемешивается 10-15 минут на магнитной мешалке и впоследствии выдерживается 24 часа при комнатной температуре.

Второй этап – получение устойчивой нанодисперсии УНТ в золе. В полученный золь добавляется ПАВ (тритон X-100) и перемешивается в течение 20 минут.

Для интенсификации процесса получения устойчивой однородной нанодисперсии исследовались следующие подходы: гомогенизация, добавление ПАВ и обработка ультразвуком. Лучших показателей стабильности и однородности удалось добиться при совместном использовании ПАВ и ультразвуковой обработки.

После растворения ПАВ добавляются УНТ с последующим перемешиванием в ультразвуковой ванне (УВ) в течение 2 часов. При этом исследовался интервал концентраций УНТ до 0 до 10 масс%.

Третий этап – гелеобразование. Для получения геля проводится конденсация золя. Для этого в приготовленный золь необходимо добавить заданное количество 0.5 М раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. После добавления раствора аммиака реакционная смесь перемешивается в течение 1-2 минут при комнатной температуре и переносится в цилиндрические формы (высота – 50 мм, диаметр – 10 мм). Гелеобразование в зависимости от скорости конденсации происходит в течение нескольких минут или нескольких часов, гель получается в виде цилиндров.

Четвертый этап – старение геля. После выдержки в течение 24 часов сформированный гель помещается в ИПС на сутки для отмывки от не вступивших в реакцию веществ. Замена ИПС производится четыре раза каждые 24 часа с четырёхкратным избытком по отношению к объёму геля.

Пятый этап – сушка геля. Сушка гелей производится в сверхкритическом диоксиде углерода.

Методика получения монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками представлена в приложении 1.

4.2.2 Получение микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Процесс получения сферических микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками состоит из следующих стадий:

- подготовка дисперсной фазы посредством процесса золеобразования;
- добавление УНТ в золь и получение устойчивой нанодисперсии;
- эмульгирование дисперсной фазы в непрерывной фазе (масло);
- гелеобразование в пределах дисперсной фазы (жидкие микрочастицы);
- фильтрация от масляной фазы, отмывка и старение в используемом растворителе;
- сверхкритическая сушка.

Для получения сферических микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками используется ТЭОС. В разработанной методике в качестве кислотного катализатора выступает лимонная кислота, в качестве растворителя – изопропиловый спирт, в качестве основного катализатора – раствор аммиака.

Для получения микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ использовалась методика, представленная на рисунке 4.5.

На стадии золеобразования ТЭОС смешивается с изопропиловым спиртом, затем в получившуюся смесь добавляется 0.1 М водный раствор лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивается 10-15 минут магнитной мешалкой и выдерживается 24 часа при комнатной температуре. В полученный золь добавляется ПАВ и перемешивается в течение 20 минут. Затем добавляются УНТ с последующим перемешиванием в УВ в течение 2 часов. Исследовался интервал концентраций УНТ до 0 до 4,5 масс%. При дальнейшем увеличении концентрации на стадии эмульгирования в масле УНТ оседали, тем самым гелеобразование проходило не равномерно.

Как и в случае монолитов для получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме микрочастиц для интенсификации процесса

получения однородной устойчивой нанодисперсии использовались ПАВ и обработка ультразвуком.



Рисунок 4.5 – Схема получения аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме микрочастиц

Эмульгирование золя проводится в масляной фазе, насыщенной изопропиловым спиртом, при перемешивании с постоянной скоростью. Стадия формирования эмульсии является необходимой стадией получения сферических

микрочастиц геля. Данная стадия позволяет получать большое количество микросферических частиц в устойчивой форме.

Для проведения стадии гелеобразования при постоянном перемешивании по каплям необходимо прибавлять 0.5М раствор аммиака. В процессе непрерывного перемешивания формируются частицы дисперсной фазы. Через 20-30 мин происходит полное гелеобразование дисперсной фазы.

Полученный раствор частиц геля отфильтровывают через фильтровальную бумагу и помещают в изопропиловый спирт на сутки для отмывания от не вступивших в реакцию исходных веществ. В результате получают сферические микрочастицы геля, готовые к сверхкритической сушке.

Заключительным этапом процесса получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме микрочастиц является сверхкритическая сушка.

Методика получения микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками представлена в приложении 2.

4.3 Процессы получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками

Процесс получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками в форме частиц состоит из следующих этапов:

- получение устойчивой нанодисперсии УНТ в воде;
- растворение альгината натрия в нанодисперсии;
- гелеобразование раствора альгината натрия;
- отмывка полученных частиц;
- ступенчатая замена растворителя на ИПС;
- сверхкритическая сушка.

Для получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ использовалась методика, представленная на рисунке 4.6.

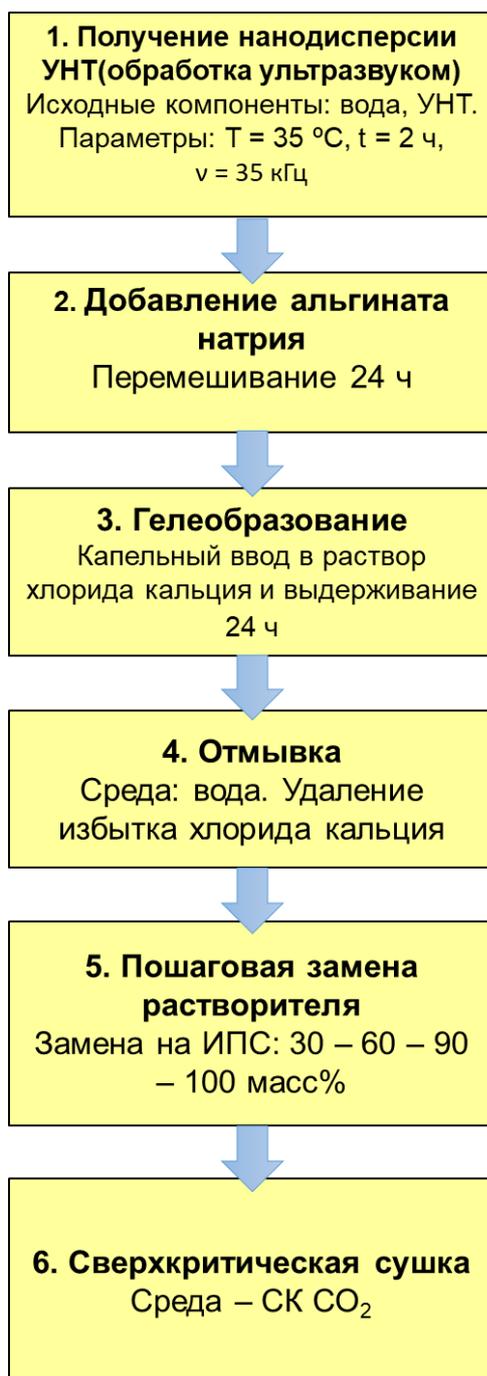


Рисунок 4.6 – Схема получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками

В воду добавляется ПАВ и перемешивается в течение 20 минут. Затем добавляются УНТ с последующей обработкой в ультразвуке в течение 2 ч. Исследовался интервал концентраций УНТ до 0 до 30 масс%. В полученную нанодисперсию добавляется альгинат натрия и перемешивается в течение 24 часов.

Полученный раствор альгината натрия капельно вводится в раствор сшивающего агента (хлорид кальция) через иглу при постоянном перемешивании. При контакте растворов начинается процесс образования частиц. Частицы геля выдерживаются в растворе хлорида кальция в течение 24 часов с целью полного протекания химической реакции.

Полученные частицы геля отмывают дистиллированной водой для удаления избытка хлорида кальция. Далее осуществляется пошаговая замена растворителя на изопропиловый спирт. Частицы помещаются в смесь «вода - ИПС» и выдерживаются в течение 4 часов. На каждом следующем шаге концентрация спирта увеличивается 30 – 60 – 90 – 100 масс%. Замена на 100 масс% ИПС осуществляется дважды.

Заключительным этапом процесса получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ в форме частиц является сверхкритическая сушка.

Методика получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками представлена в приложении 3.

4.4 Описание процесса сверхкритической сушки аэрогелей с внедрёнными нанотрубками

Сверхкритическая сушка проводилась на установке с аппаратом высокого давления объемом 2 л собственной конструкции, разработанной на базе Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий. При проведении сверхкритической сушки использовались рекомендации для интенсификации процесса, сформулированные в главе 2.

Аппарат высокого давления объёмом 2 л термостатировали в течение 30 минут (температура равна 40 °С). Микрочастицы на основе диоксида кремния с УНТ и сферические частицы на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ помещались в специальные конверты. Монолиты геля диоксида кремния с внедрёнными УНТ и конверты с частицами помещались в аппарат. После этого аппарат герметизировался и открывалась подача предварительно нагретого диоксида углерода (температура 40 °С). Давление процесса 75 атм. Система

выдерживалась в течение 2 часов. Далее проводилось вытеснение растворителя из свободного объема аппарата при расходе диоксида углерода 4 л/ч в течение 30 минут (среднее время пребывания диоксида углерода в аппарате объемом 2 л). После этого давление повышалось до 120 атм и расход поддерживался на уровне 4 л/ч ещё в течение 4 часов. Далее расход диоксида углерода внутри аппарата высокого давления уменьшался до 1 л/ч и повышалась температура как самого аппарата, так и подаваемого диоксида углерода. Проходила стадия диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Для геля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ температура повышалась до 60 °С, для частиц на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ до 50 °С. Продолжительность данного этапа составляла 8 часов. По окончании процесса сушки подача диоксида углерода прекращалась и давление сбрасывалось в течение 1 часа. По достижению атмосферного давления аппарат разгерметизировался, затем полученные образцы аэрогелей доставались из аппарата.

4.5 Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

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

4.5.1 Характеристики монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Образцы аэрогелей, полученные согласно методике, описанной в 4.1.1, представляют собой цилиндрические монолиты. Пористая структура образцов исследовалась с помощью физической сорбции азота.

Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К для кремниевых аэрогелей с внедрёнными УНТ показана на рисунке 4.7 и относится к IV типу по классификации IUPAC [148]. Данный тип изотерм характерен для мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация. С увеличением

массовой концентрации УНТ наблюдается уменьшение адсорбированного азота, что говорит об уменьшении общего объема пор.

На рисунке 4.8 представлено распределение пор по размерам, полученное методом ВН для аэрогелей в форме монолитов на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками.

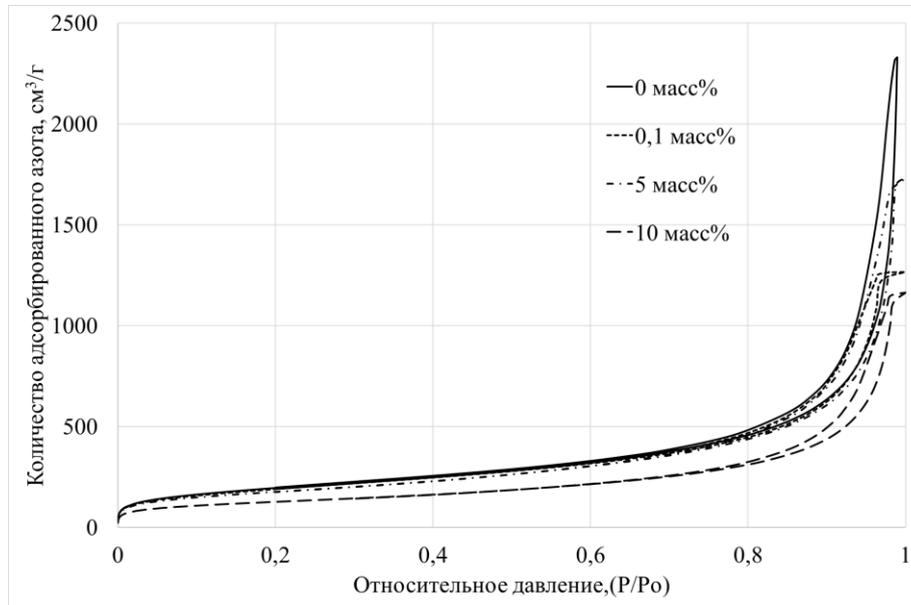


Рисунок 4.7 – Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме монолитов

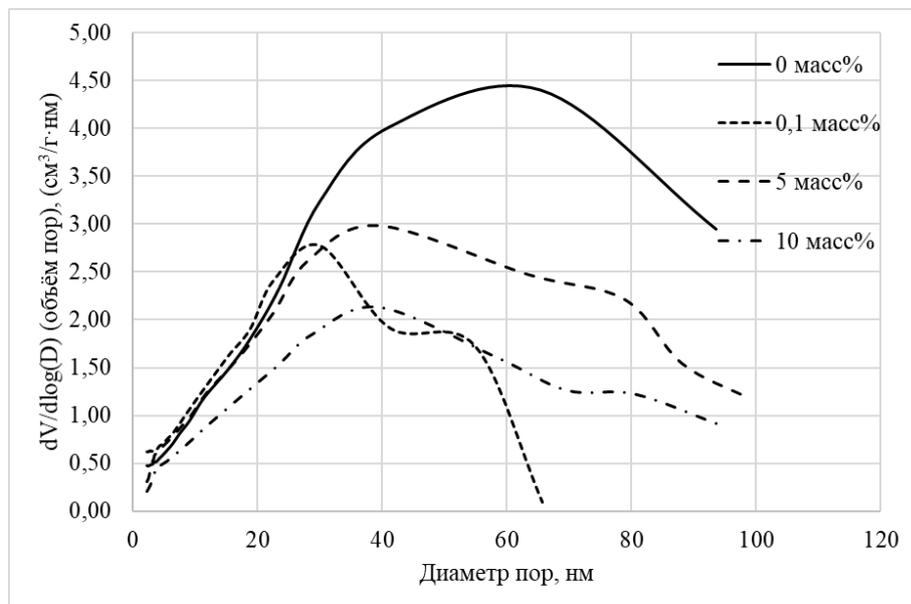


Рисунок 4.8 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида углерода с внедрёнными УНТ

В таблице 4.2 представлены следующие характеристики аэрогелей с внедрёнными УНТ в форме монолитов: массовая концентрация УНТ ϕ , масс.%; удельная площадь поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, м²/г; объем пор $V_{\text{пор}}$, см³/г; пористость ϕ , %; кажущаяся плотность ρ , г/см³; линейная усадка L , %. Экспериментальные данные приведены в размерностях, которые обычно используются для характеристики аэрогелей. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки.

Таблица 4.2

Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме монолитов

ϕ , масс.%	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	ϕ , %	ρ , г/см ³	L , %
0	720	3.63	95	0.092	8.8
0,1	700	1.99	94	0.113	8.1
5	643	2.62	95	0.095	2.2
10	456	1.79	95	0.095	1.4

Как видно из таблицы 4.2 объем пор уменьшается с увеличением концентрации УНТ, поскольку поры постепенно заполняются нанотрубками.

Из данных таблицы видно, что добавление УНТ незначительно влияет на кажущуюся плотность кремниевого аэрогеля. При увеличении концентрации УНТ происходит снижение линейной усадки образцов, наблюдается армирующий эффект УНТ. Площадь удельной поверхности уменьшается при увеличении концентрации УНТ. При достижении концентрации УНТ 10 масс.% происходит значительное уменьшение площади удельной поверхности. Это обусловлено особенностью структурообразования аэрогеля на основе диоксида кремния, можно предположить, что УНТ выступают в качестве центров роста структуры геля, рисунок 4.9.

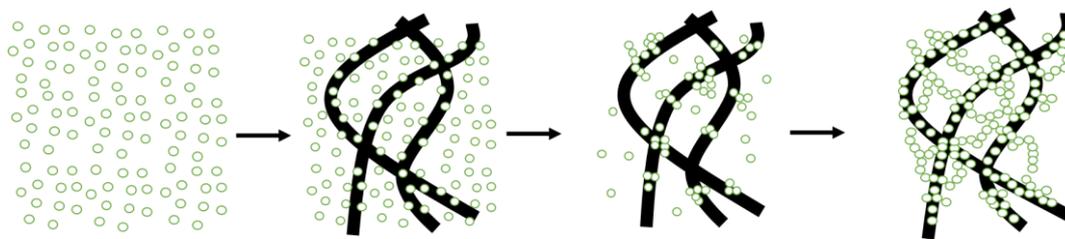


Рисунок 4.9 – Образование структуры аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ

Кроме того, для аэрогелей в форме монолитов на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ исследовались электропроводящие свойства. На рисунке 4.10 изображён график зависимости удельной электрической проводимости аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ от концентрации нанотрубок.

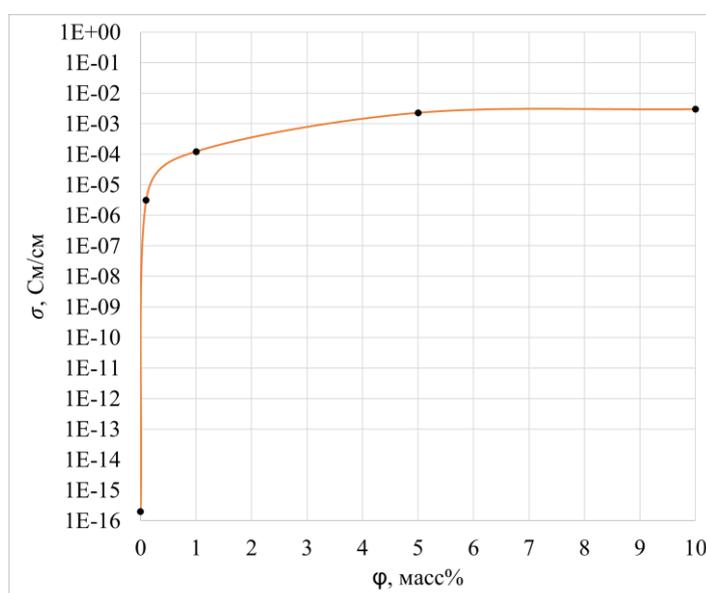


Рисунок 4.10 – Зависимость удельной электрической проводимости аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ от концентрации УНТ

Чистый аэрогель на основе диоксида кремния является диэлектриком. При добавлении 0.1 масс% УНТ в кремниевый аэрогель происходит значительное увеличение удельной проводимости (на 10 порядков) благодаря образующимся электропроводящим «путям» из УНТ. Увеличение концентрации выше 5 масс% почти не влияет на проводимость.

На рисунке 4.11 представлены изображения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (концентрация УНТ 5 масс.%). Как видно из изображений СЭМ,

нанотрубки равномерно распределены в объёме аэрогеля и не образуют «клубков».

Дополнительно было проведено изучение влияния количества УНТ на равномерность их распределения. При добавлении 5 масс.% УНТ успешно встраиваются в аэрогельную матрицу и наблюдается их хорошая дисперсия. Однако, при увеличении концентрации УНТ до 10 масс.% наблюдается ухудшение пористой структуры, из-за агломерации нанотрубок в матрице аэрогеля. На рисунке 4.12 приведены изображения монолитов аэрогель на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ при 10 масс.% .

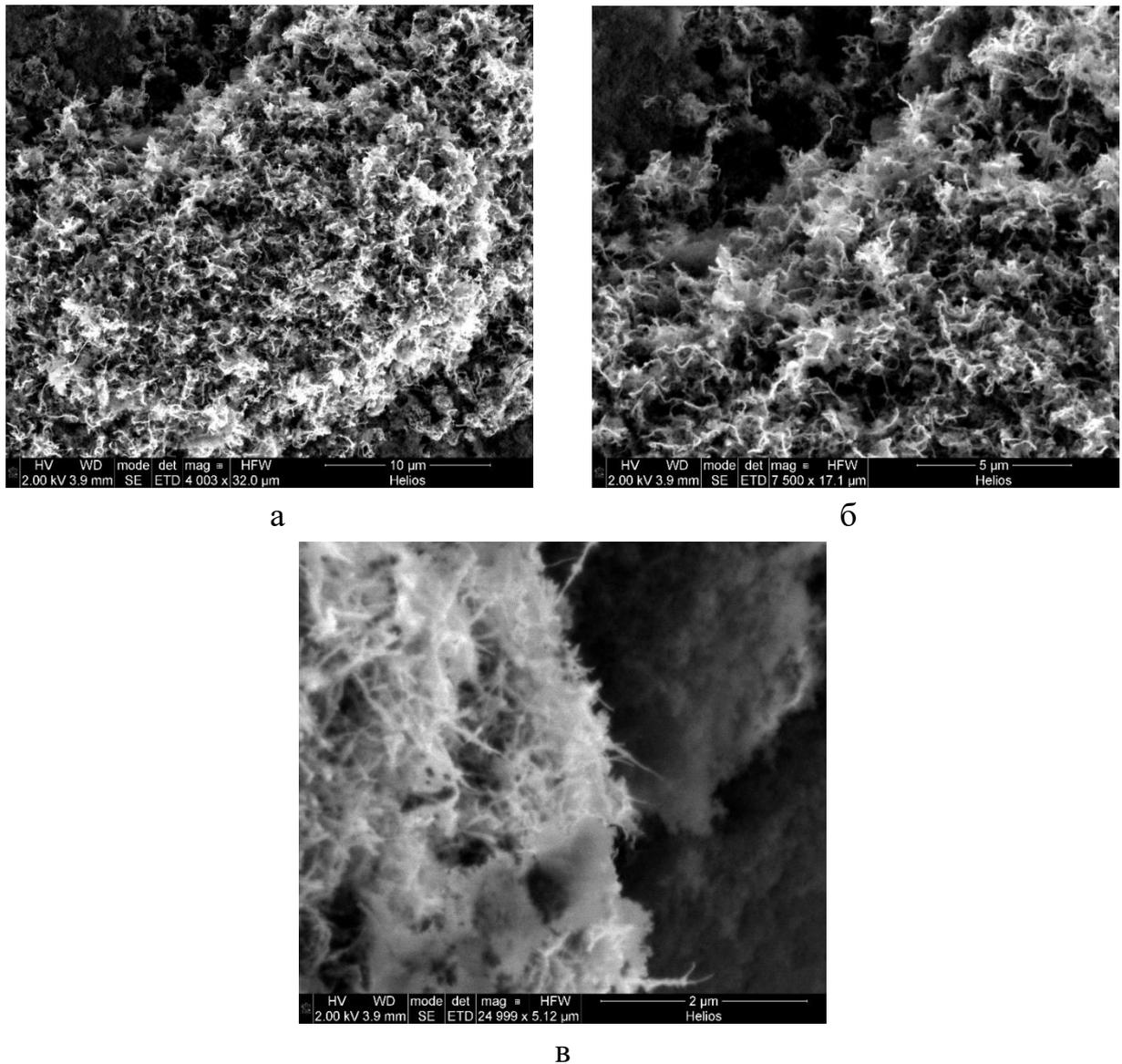


Рисунок 4.11 – Снимки СЭМ полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме монолитов (концентрация УНТ 5 масс%): а) увеличение в 4 000 раз; б) увеличение в 7 500 раз; в) увеличение в 25 000 раз

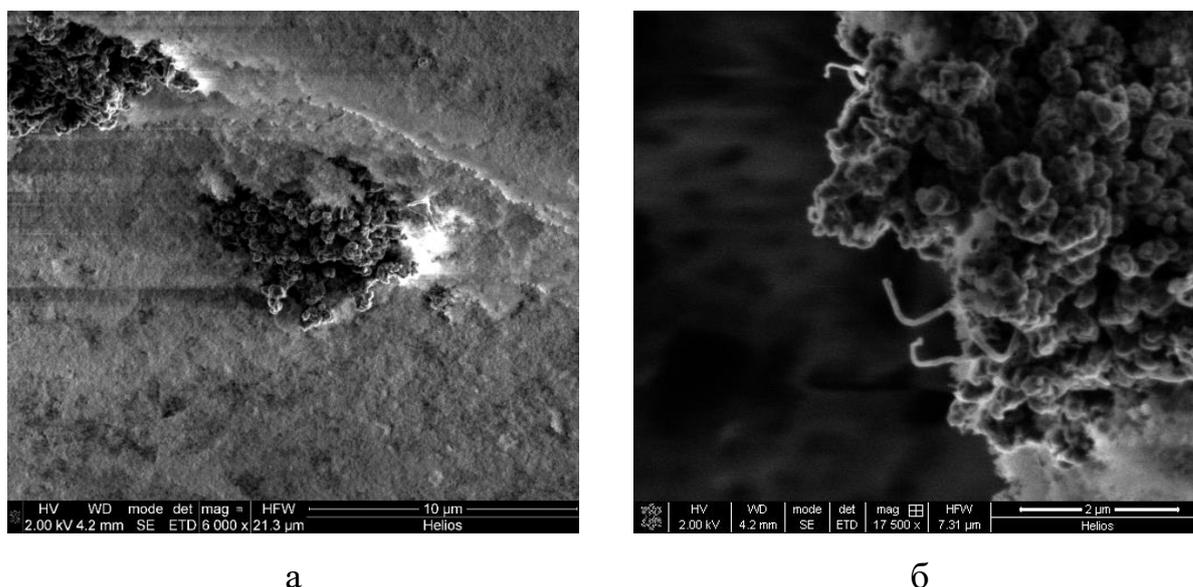


Рисунок 4.12 – Изображения СЭМ полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме монолитов (концентрация УНТ 10 масс%): а) увеличение в 6 000 раз; б) увеличение в 17 500 раз

Исходя из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что добавление свыше 4,5 масс.% МУНТ в аэрогели на основе диоксида кремния приводит к неравномерностям структуре аэрогеля, кроме этого увеличение масс.% МУНТ приводит к значительному увеличению стоимости образцов.

4.5.2 Характеристики микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Образцы аэрогелей, полученные согласно методике, описанной в 4.1.2, представляют собой сферические микрочастицы.

Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме микрочастиц показана на рисунке 4.13 и относится к IV типу по классификации IUPAC [148]. Данный тип изотерм характерен для мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация. С увеличением массовой концентрации УНТ наблюдается увеличение адсорбированного азота, что говорит об увеличении общего объема пор.

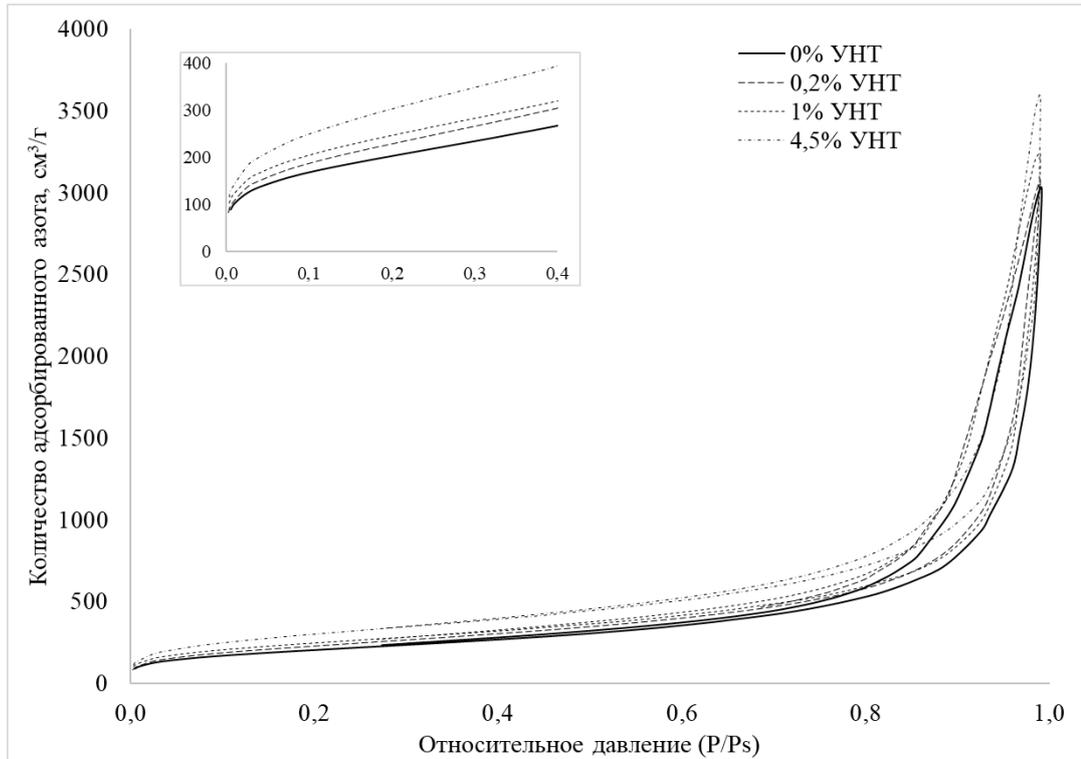


Рисунок 4.13 – Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме микрочастиц

На рисунке 4.14 представлено распределение пор по размерам полученное с помощью метода ВЈН для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ в форме микрочастиц.

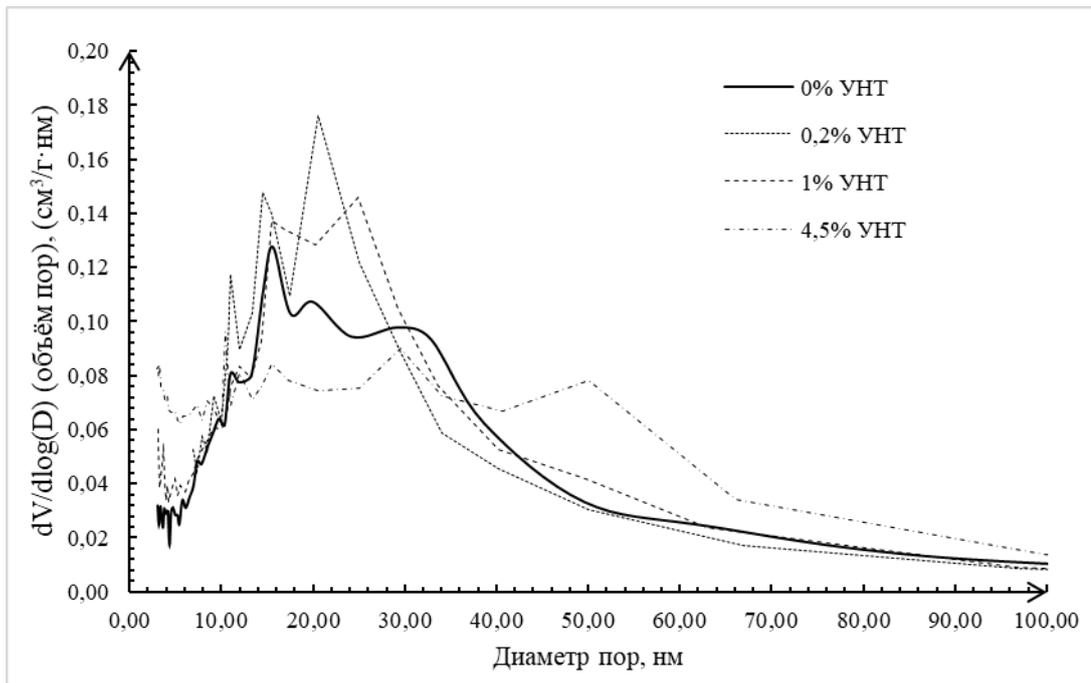


Рисунок 4.14 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида углерода с внедрёнными УНТ

В таблице 4.3 представлены следующие характеристики полученных образцов: массовая концентрация УНТ φ , площадь удельной поверхности $S_{БЭТ}$, общий объем пор V_o , объем мезопор V_m .

Таблица 4.3

Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме микрочастиц

φ , масс.%	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_o , см ³ /г	V_m , см ³ /г
0	737	4.67	0.302
0.2	849	4.75	0.326
1	886	5.01	0.38
4.5	1097	5.56	0.433

Из данных таблицы 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 связано с особенностью структурообразования (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 характеристик.

4.6 Характеристика полученных аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками

Образцы аэрогелей, полученные согласно методике, приведенной в 4.2, представляют собой частицы.

Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ показана на рисунке 4.15 и относится к IV

типу по классификации IUPAC [148]. Таким образом полученные образцы относятся к мезопористым материалам.

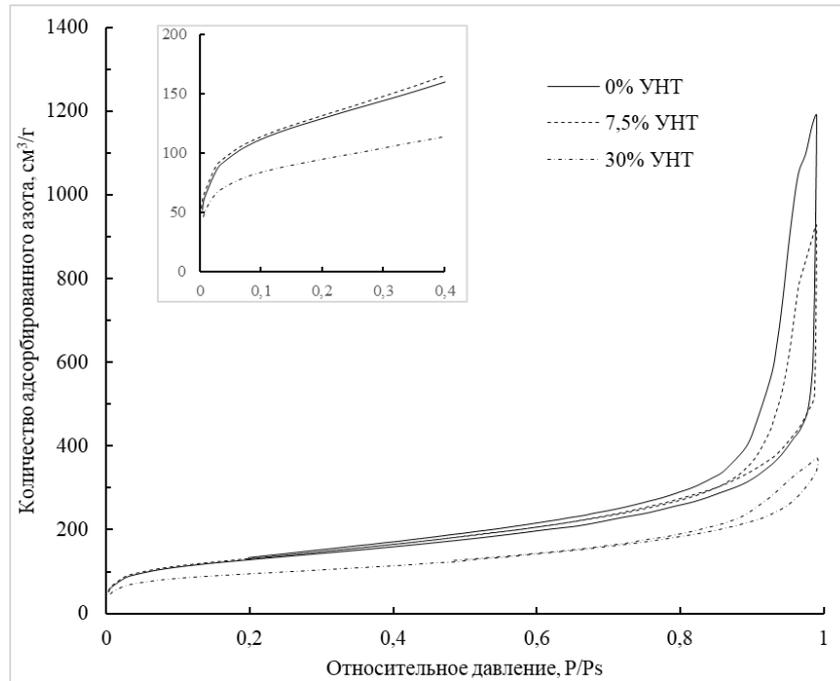


Рисунок 4.15 – Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ в форме частиц

На рисунке 4.16 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью метода ВДН для аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ.

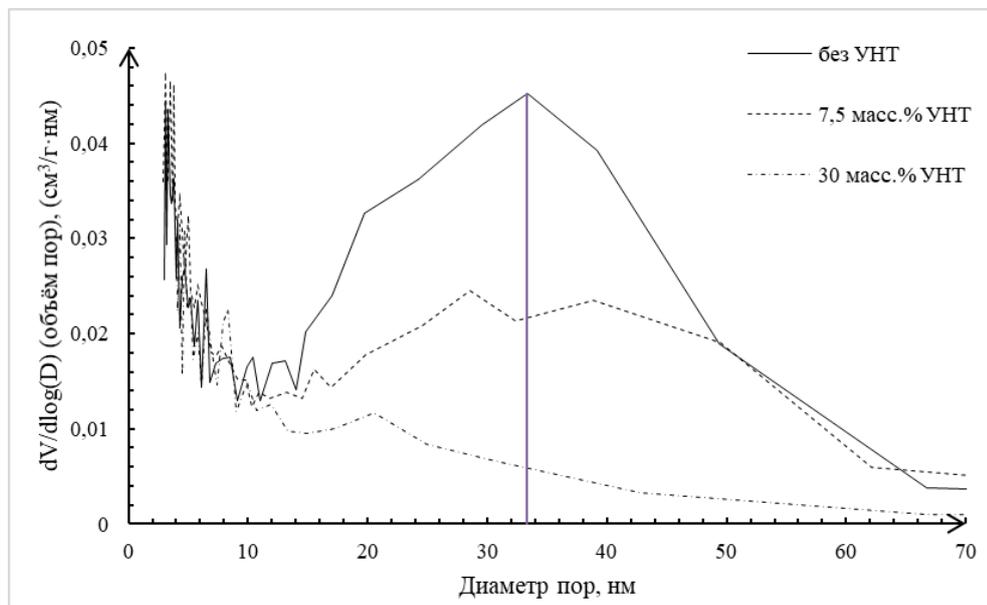


Рисунок 4.16 – Распределение пор по размерам для аэрогелей для аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ в форме частиц

Из графика видно, что при увеличении массовой доли УНТ в композите «аэрогель на основе альгината натрия-УНТ» наблюдается уменьшение объёма пор диаметром 35-40 нм, что соответствует диаметру углеродной нанотрубки, однако на интервале 0-15 нм видимых изменений не происходит. Этот факт подтверждает гипотезу о том, что УНТ встраиваются в свободные поры размером 30-40 нм, что соответствует диаметру трубок. Кроме того, можно сделать вывод, что при добавлении 30 масс. % УНТ происходит полное заполнение пор диаметром 30-40 нм.

На рисунке 4.17 представлены изображения аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

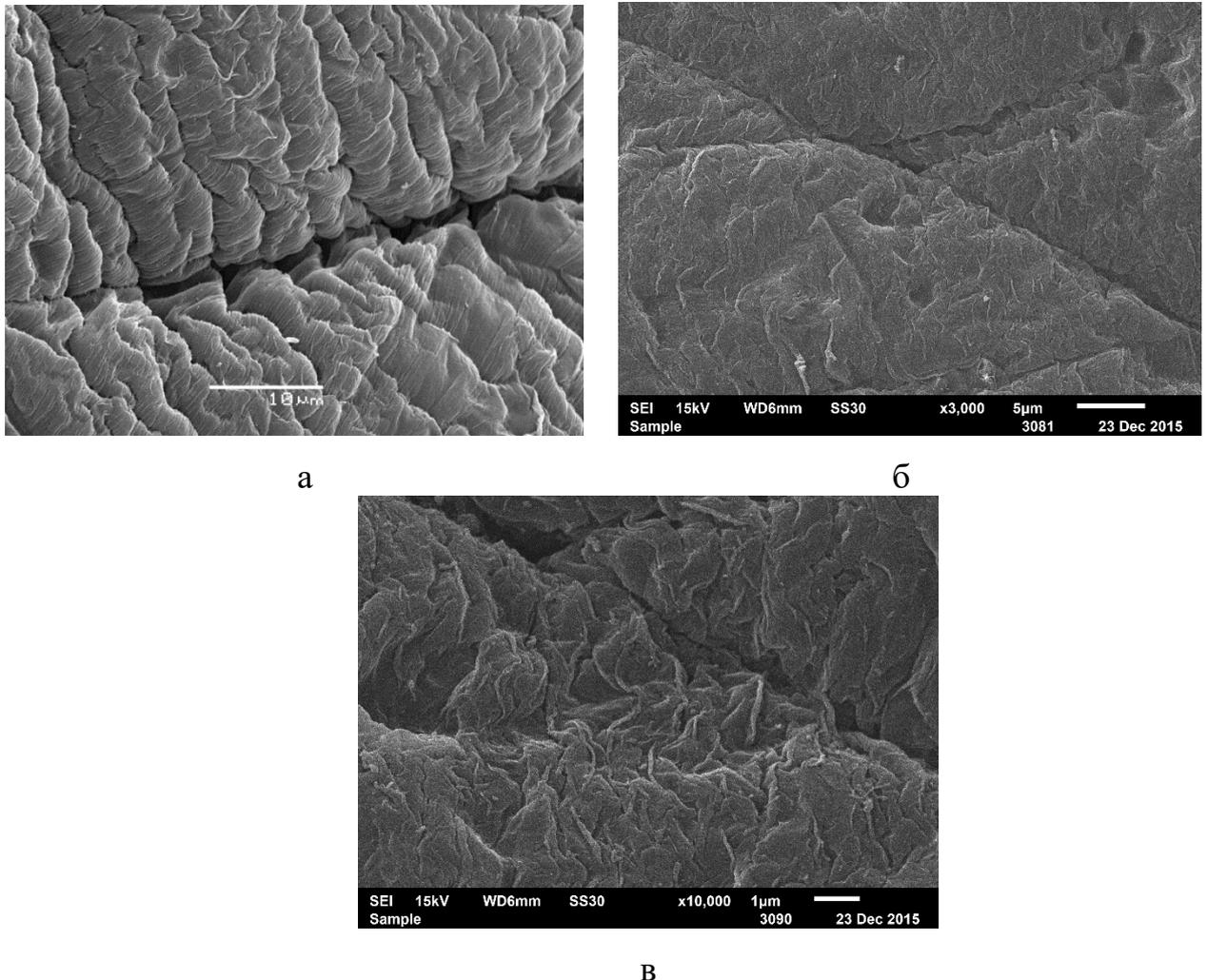


Рисунок 4.17 – Изображение внешней структуры аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ в форме частиц а) увеличение в 2 000 раз; б) увеличение в 3 000 раз; в) увеличение в 10 000 раз

Наблюдается исчезновение более крупных пор (более 30 нм) при сохранении пор диаметром менее 10 нм. В свою очередь исчезновение пор более 30 нм в аэрогелях на основе альгината натрия обусловлено особенностью структурообразования аэрогелей на основе альгината натрия: структурообразование происходит из волокон, при этом УНТ занимают поры, размер которых равен их диаметру.

Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяют охарактеризовать морфологию поверхности аэрогеля.

Зависимость площади удельной поверхности, объёма мезопор и пористости от концентрации углеродных нанотрубок приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Характеристики полученных частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками

Концентрация углеродных нанотрубок, масс%	$S_{уд}$, м ² /г	V_m , см ³ /г	Пористость, %
0	459	1,84	92
7,5	449	1,44	93
30	317	0,58	60

Добавление УНТ до 7,5 масс% не значительно влияет на значения удельной площади поверхности. Как говорилось выше, нанотрубки встраиваются в мезопоры размером 30-40 нм. При увеличении концентрации УНТ до 30 масс% наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объёма мезопор вследствие агрегации УНТ и влияния на микроструктуру аэрогеля.

В главе 4 проведено экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с внедрёнными УНТ. Проведены аналитические исследования полученных аэрогелей с внедрёнными УНТ.

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.

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 и при увеличении концентрации УНТ наблюдалось уменьшение объёма пор диаметром 35-40 нм, что соответствует диаметру УНТ.

Глава 5. Исследование процессов адсорбции газов и паров в аэрогелях с внедрёнными нанотрубками

Как отмечалось ранее, использование аэрогелей благодаря их уникальным способностям, таким как высокая удельная площадь поверхности и пористость, перспективно в качестве газовых датчиков и сорбентов.

Данная глава посвящена экспериментальному исследованию процессов адсорбции газов и паров в поры аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками и кремний-углеродных аэрогелей.

Чувствительность аэрогелей на воздействие паров исследуется с помощью контроля электрического сопротивления. Проанализирован ряд веществ, детектирование которых востребовано на химических производствах: этанол, гексан, аммиак, диоксид азота и др. Исследовано влияние концентрации и типы паров на относительное изменение электрического сопротивления.

5.1 Схема и описание установки для изучения влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей

Эксперименты по изменению электрического сопротивления аэрогелей с внедрёнными нанотрубками, полученными по методике 4.1.1, и кремний-углеродных аэрогелей при воздействии газов и паров проводились на установке собственной конструкции, схема установки представлена на рисунке 5.1. Эксперименты проводились при температуре 25 °С.

В ячейку (4), к которой подключены контакты (2), помещается исследуемый образец, затем ячейка с образцом помещается в емкость (6). Через септу (3) в емкость подается исследуемое вещество заданной концентрации в жидком состоянии. Пары воздействуют на образец, что приводит к изменению его электрического сопротивления, которое фиксируется с помощью мультиметра (1). Мультиметр Fluke 177 изображён на рисунке 5.2.

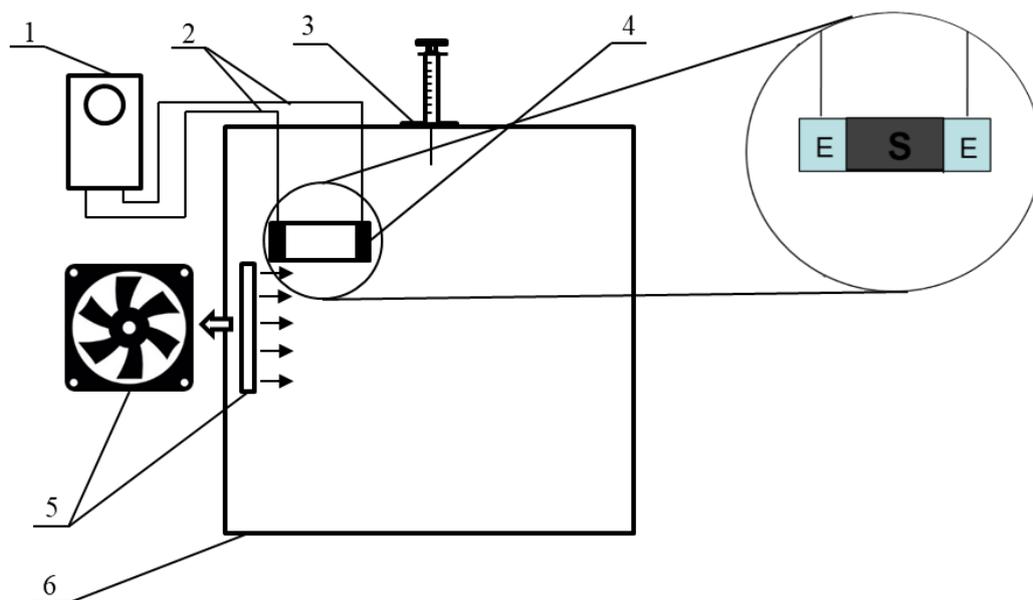


Рисунок 5.1 – Схема установки для изучения влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей: 1 – мультиметр; 2 – контакты для измерения сопротивления образца; 3 – септа для ввода исследуемого вещества; 4 – ячейка; 5 – вентилятор; 6 – емкость; S – образец, сопротивление которого измеряется; E – часть контактов (электроды) покрытые токопроводящей пастой



Рисунок 5.2 – Мультиметр Fluke 177

Таким образом, при воздействии паров на образец происходит изменение электрического сопротивления. Для сравнения образцов независимо от начального сопротивления рассчитывалось относительное изменение

электрического сопротивления по формуле 5.1.

$$R_{\text{отн}} = \frac{(R_t - R_0)}{R_0} \times 100\% = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

где R_0 – начальное сопротивление образца, Ом; R_t – сопротивление образца при воздействии газов и паров в момент времени t , Ом; ΔR – изменение сопротивления, Ом.

5.2 Экспериментальное исследование процесса адсорбции: изучение влияния газов и паров на электрическое сопротивление аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Для проведения экспериментов по изменению электрического сопротивления от количества сорбированного газа использовался аэрогель на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс.% в форме монолитов. Эксперименты проводились по методике, описанной выше. 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. Так, этанол используется в пищевой промышленности, парфюмерии, медицине, топливной промышленности, химической промышленности. Для тестирования паров этанола были выбраны следующие концентрации: 1 об% и 2,6 об%. Результаты экспериментов представлены на рисунках 5.3, 5.4.

Как видно из графика, изображённого на рисунке 5.3, при концентрации паров этанола 1 об% наблюдается рост относительного изменения электрического сопротивления. Отклик наступает спустя 2 минуты после начала эксперимента.

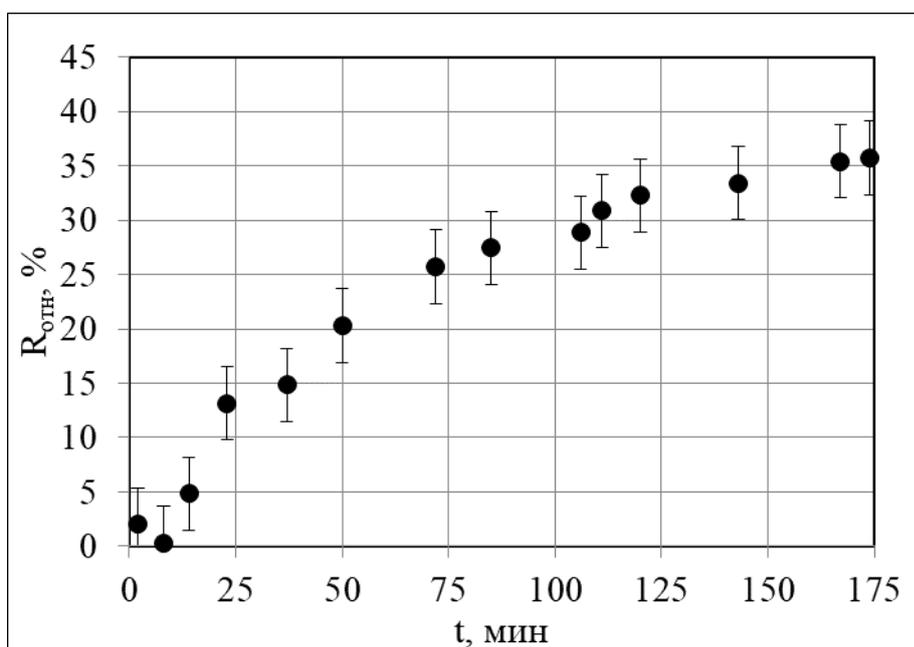


Рисунок 5.3 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии паров этанола концентрацией 1 об%

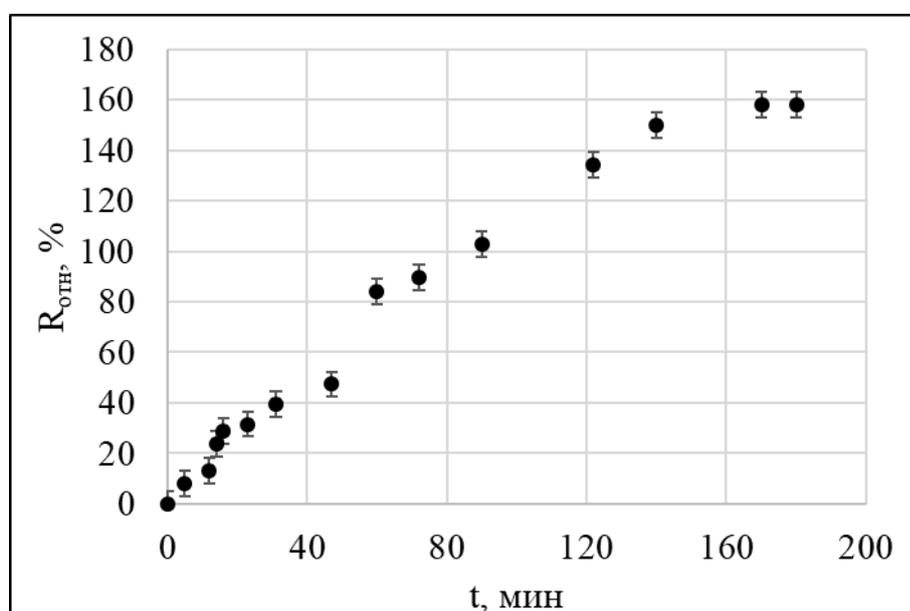


Рисунок 5.4 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии паров этанола концентрацией 2,6 об%

График, изображённый на рисунке 5.4, отображает логарифмический рост изменения сопротивления при концентрации паров этанола 2,6 об%. Так же, как и в эксперименте с концентрацией 1 об%, отклик наблюдается спустя 2 минуты. Кроме того, при увеличении концентрации паров этанола скорость изменения

сопротивления выше.

Для тестирования вещества Ф были выбраны следующие концентрации: 0,3 об% (смертельная концентрация) и 2,7 об%. Результаты эксперимента при 0,3 об% приведен на рисунке 5.5 и 5.6.

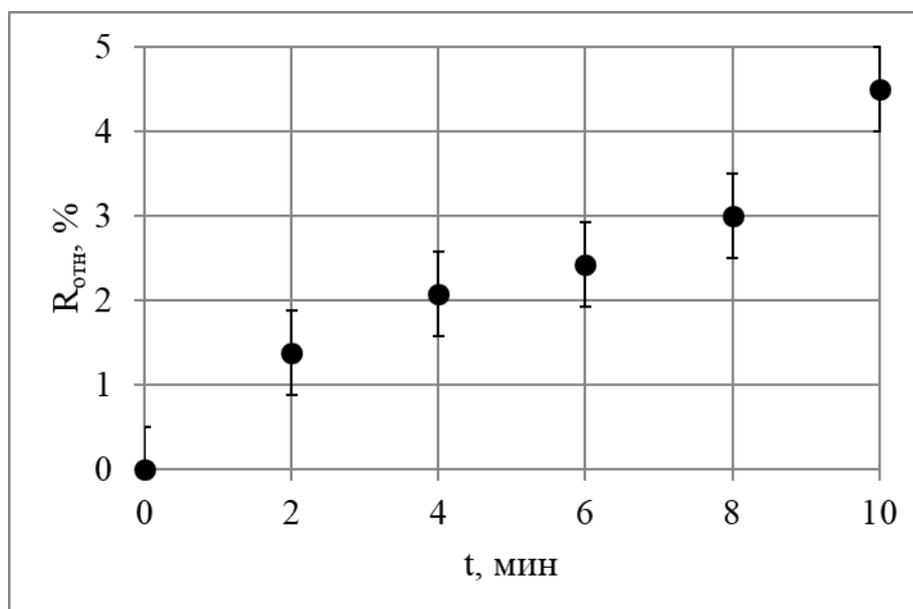


Рисунок 5.5 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии вещества Ф концентрацией 0,3 об% (первые 10 минут эксперимента)

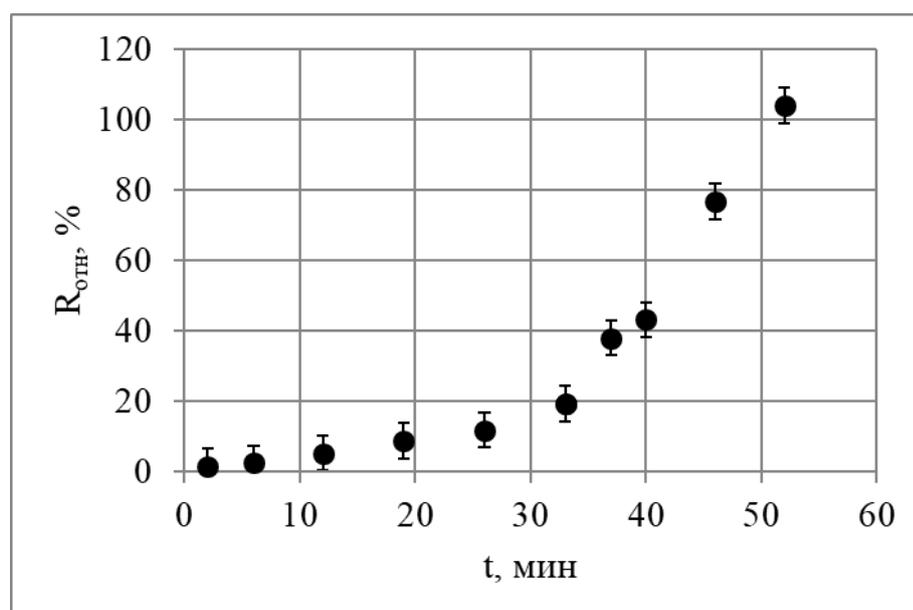


Рисунок 5.6 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии вещества Ф концентрацией 0,3 об%

Как видно из графика, изображённого на рисунке 5.6, при концентрации

вещества Φ 0,3 об% наблюдается экспоненциальный рост изменения сопротивления. Спустя 50 минут после начала эксперимента изменение сопротивления составило более 100%.

Результаты эксперимента при 2,7 об% приведены на рисунках 5.7 и 5.8.

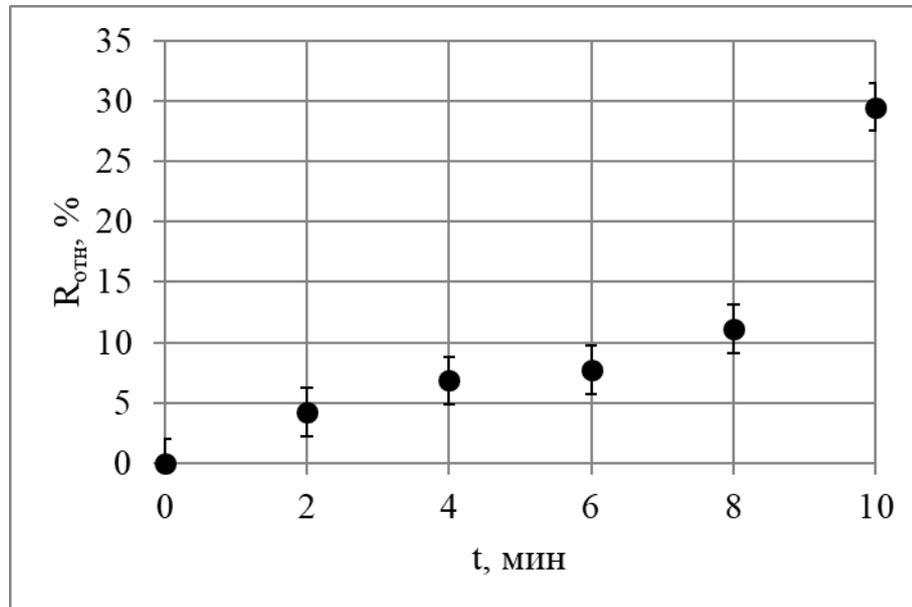


Рисунок 5.7 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии вещества Φ концентрацией 2,7 об% (первые 10 минут эксперимента)

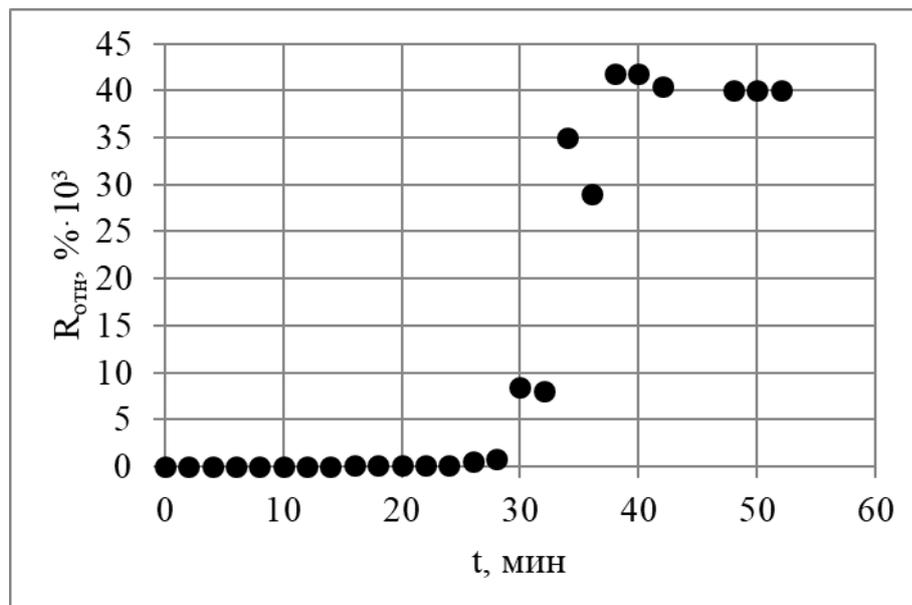


Рисунок 5.8 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии вещества Φ концентрацией 2,7 об%

Как видно из графиков, изображённых на рисунках 5.7 и 5.8, при концентрации вещества Φ 2,7 об% наблюдается экспоненциальный рост

изменения сопротивления. Спустя 30 минут после начала эксперимента изменение сопротивления составило более 8000%.

Для тестирования ацетона и гексана была выбрана концентрация: 1 об%. Результаты экспериментов приведены на рисунках 5.9 и 5.10.

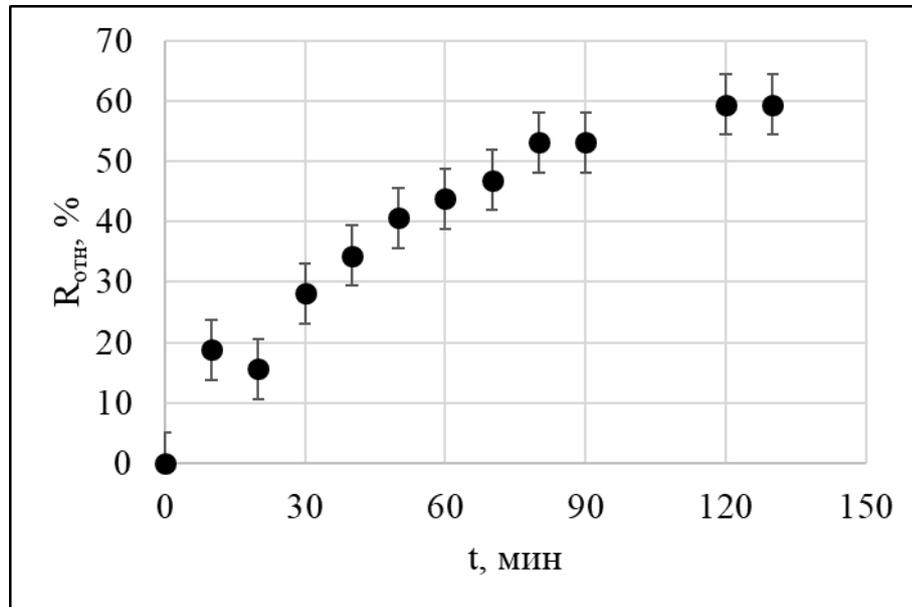


Рисунок 5.9 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии ацетона концентрацией 1 об%

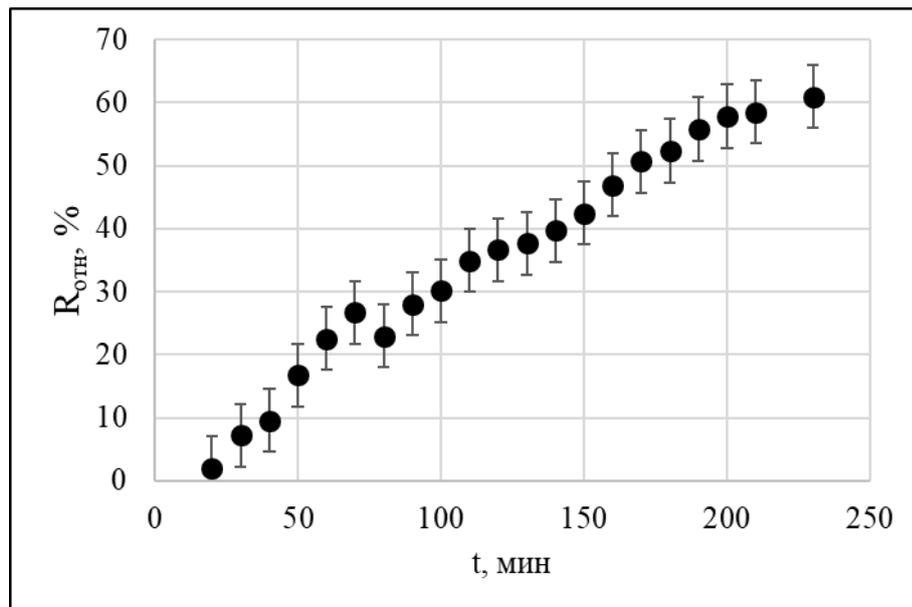


Рисунок 5.10 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии гексана концентрацией 1 об%

При воздействии ацетона и гексана также наблюдался рост электрического сопротивления.

Во всех проведенных экспериментах изменение электрического

сопротивления происходит уже на 2 минуте опыта или быстрее.

При воздействии таких веществ, как гексан, ацетон, вещество Ф и этанол, электрическое сопротивление аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс.% увеличивается. Однако наблюдается разница в скорости изменения сопротивления и величине этого изменения, что указывает на различное взаимодействие между молекулами анализируемого вещества и аэрогелем. Таким образом, появляется возможность различать присутствие в атмосфере различных веществ путём оценки изменения электрического сопротивления (отклика) на воздействие.

Для исследования влияния концентрации исследуемого вещества на изменение электрического сопротивления аэрогеля на основе диоксида кремния с УНТ был проведён ряд экспериментов с диоксидом азота.

На рисунках 5.11 и 5.12 показаны зависимости изменения сопротивления образца от времени при воздействии диоксида азота различной концентрации. При воздействии диоксида азота электрическое сопротивление уменьшается.

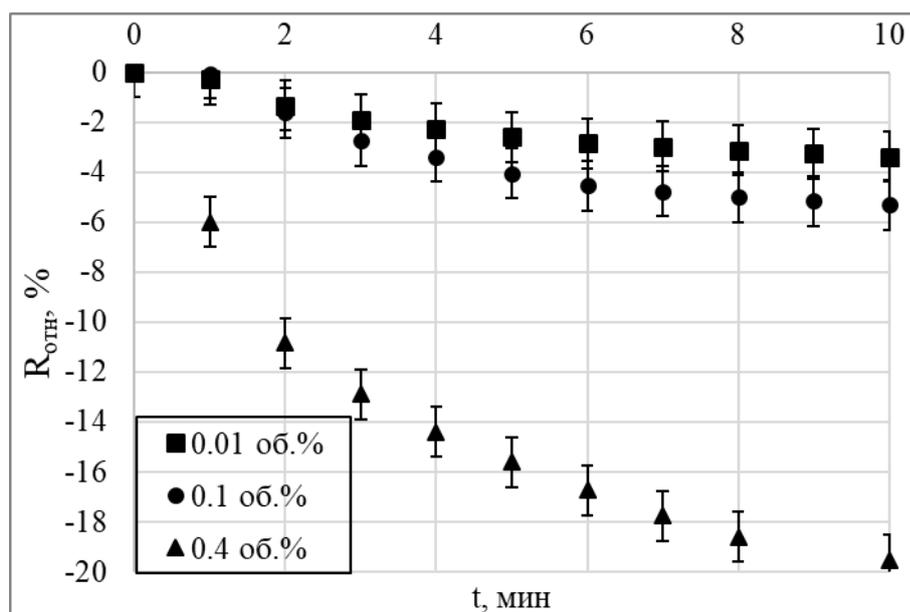


Рисунок 5.11 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии диоксида азота различной концентрацией (первые 10 минут эксперимента)

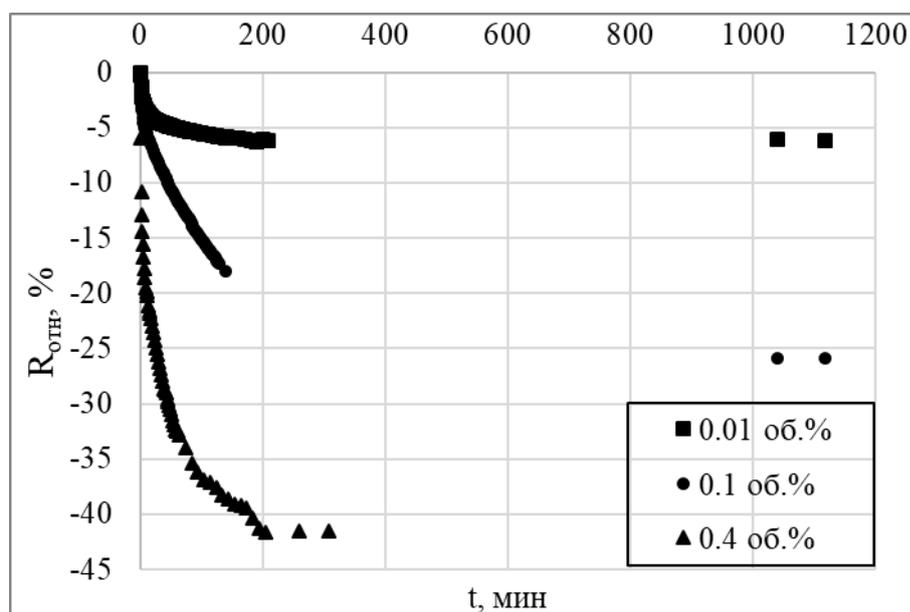


Рисунок 5.12 – Зависимость изменения электрического сопротивления образца от времени при воздействии диоксида азота различной концентрацией

Из графика видно, что при увеличении объёмной концентрации диоксида азота наблюдается увеличение скорости изменения электрического сопротивления. Таким образом, использование аэрогеля на основе диоксида кремния с концентрацией УНТ 5 масс.% позволяет определять концентрацию анализируемого вещества по характеру изменения сопротивления.

5.3 Исследование процессов адсорбции газов и паров в кремний-углеродных аэрогелях

Для анализа использования аэрогелей с УНТ в качестве газовых датчиков было проведено сравнение с кремний-углеродными аэрогелями (КУА).

5.3.1 Методика получения кремний-углеродных аэрогелей

Рассмотрим процесс получения кремний-углеродных аэрогелей. Процесс получения КУА можно разделить на пять основных этапов:

- золеобразование (совместный гидролиз);
- гелеобразование;
- старение гелей;
- сверхкритическая сушка;

- пиролиз.

Схема получения кремний-углеродных аэрогелей представлена на рисунке 5.13. Первые четыре этапа позволяют получить кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели (КРФА). На основе КРФА с помощью процесса пиролиза были получены КУА.

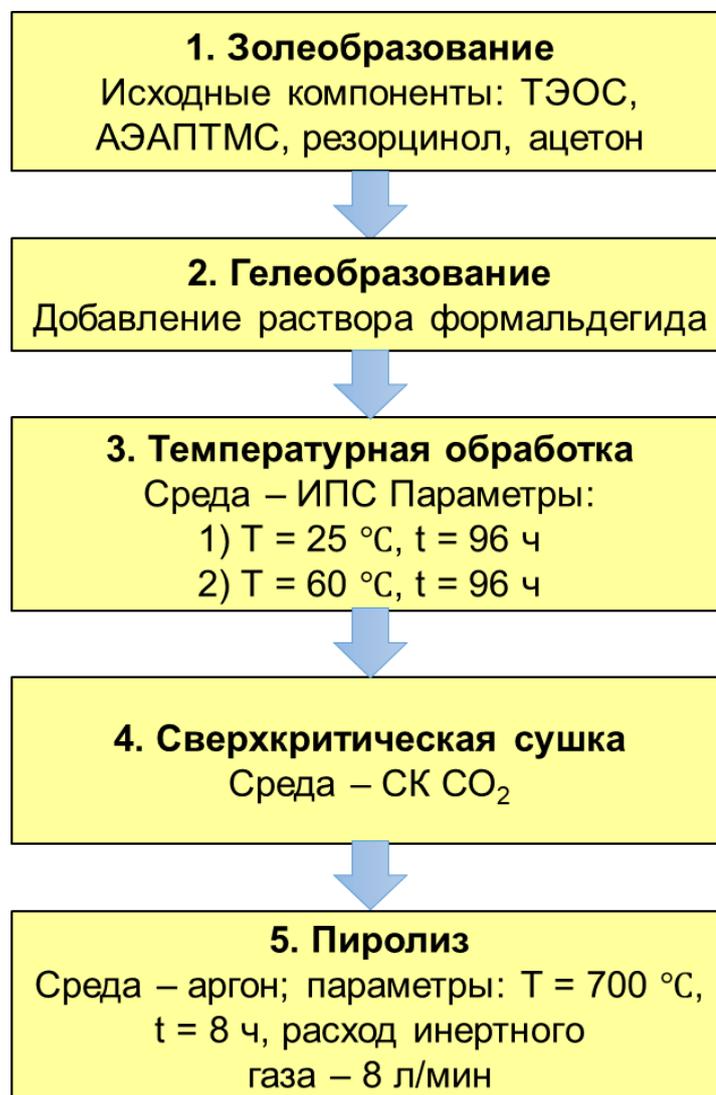


Рисунок 5.13 – Схема получения кремний-углеродных аэрогелей

Первый этап – золеобразование. Образцы кремний-резорцинол-формальдегидных гелей получали при совместном гидролизе органической и неорганической составляющих. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС) и резорцинол были использованы в качестве прекурсоров. Заданные количества прекурсоров

смешивались с ацетоном. В таблице 5.1 приведены количества реагентов. Полученная смесь перемешивалась в течение 1 минуты. Так был получен ряд образцов гелей с различной степенью разбавления ацетоном. В ряду образцов 1, 2, 3, 4 увеличивалась степень разбавления.

На втором этапе инициировался процесс гелеобразования. В качестве сшивающего агента для резорцинола использовался раствор формальдегида. АЭАПТМС выступал в роли сшивающего агента для ТЭОС и АЭАПТМС. Кроме того, АЭАПТМС сшивал молекулы ТЭОС и АЭАПТМС с молекулами резорцинола. После добавления формальдегида реакционную смесь разливали по цилиндрическим формам и оставляли на сутки для завершения процесса гелеобразования.

Таблица 5.1

Количества реагентов, используемые при получении кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Образец Реагенты	1	2	3	4
	Количество вещества, моль			
Резорцинол	0,013			
Ацетон	0,114	0,143	0,172	0,200
37% р-р формальдегида	0,081			
ТЭОС	0,024			
АЭАПТМС	0,004			

На третьем этапе полученные монолиты кремний-резорцинол-формальдегидных гелей промывали изопропиловым спиртом и проводили старение. Старение проводилось при двух температурах: 25 °С и 60 °С. Время процесса – 24 часа. Было получено две партии образцов при разных температурах старения. Старение при 60 °С проводилось в сушильном шкафу ШС-80-01-СПУ. Температура 60 °С была выбрана как максимально возможная для проведения

процесса старения, так как спирт не должен вскипать и при повышенных температурах образец не должен разрушиться. Образцам, полученным при температуре старения 60 °С, присвоена маркировка – термическая обработка (т/о).

Четвёртый этап – сверхкритическая сушка геля. Описание процесса сверхкритической сушки представлено в пункте 4.4.

Для получения КУА кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели подвергаются процессу пиролиза. Пиролиз проводится внутри электропечи сопротивлением косвенного нагрева. Параметры процесса пиролиза: температура – 700 °С; инертная среда – аргон; расход инертного газа – 8 л/мин. Время процесса – 8 часов. При меньших температурах пиролиза наблюдалось неполное термическое разложение КРФА. При температуре пиролиза выше 700 °С образцы КУА обладали худшими механическими свойствами. В таблице 5.2 приведены характеристики полученных КУА.

Таблица 5.2

Характеристики кремний-углеродных аэрогелей

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г
1	443	0,32
2	411	0,26
3	494	0,54
4	501	0,67
1 т/о	355	0,24
2 т/о	399	0,26
3 т/о	526	0,8
4 т/о	531	0,72

Из полученных результатов азотной порометрии можно сделать вывод, что для КУА с увеличением степени разбавления, как в случае температурной обработки при 25 °С, так и в случае 60 °С наблюдается увеличение площади удельной поверхности и объёма пор.

5.3.2 Экспериментальное исследование процесса адсорбции: изучение влияния газов и паров на электрическое сопротивление кремний-углеродных аэрогелей

Экспериментальное исследование процесса адсорбции проводилось по методике, описанной выше. В качестве тестируемых веществ были выбраны пары этанола, диоксид азота и аммиак. Дополнительно были исследованы ацетон, гексан и диоксид азота.

На рисунке 5.14 представлены зависимости относительного сопротивления от времени для кремний-углеродных аэрогелей при воздействии паров этанола концентрацией 1 об%.

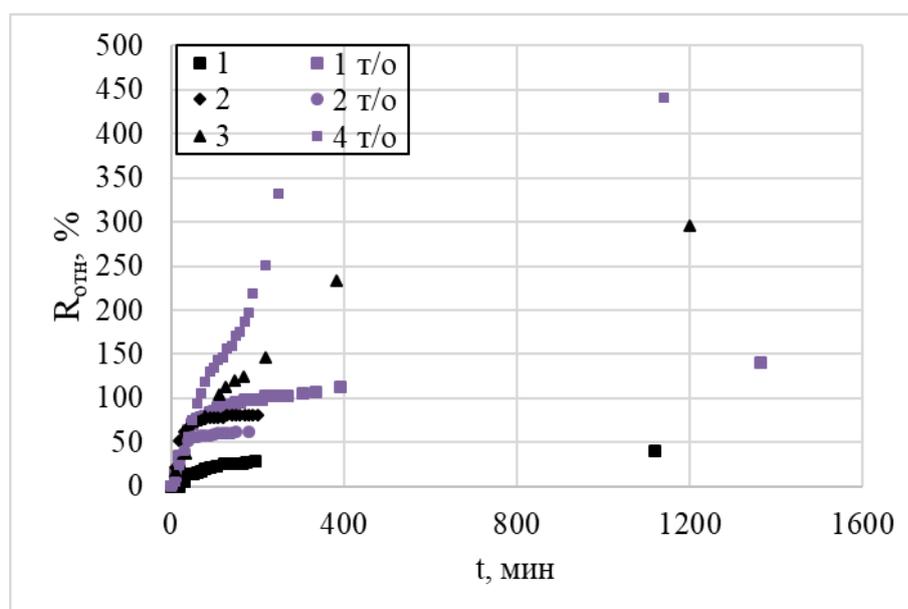


Рисунок 5.14 – Зависимость изменения электрического сопротивления образцов кремний-углеродных аэрогелей от времени при воздействии паров этанола

Наибольшее увеличение относительного сопротивления демонстрирует образец 4 т/о. Данный образец обладает наибольшей площадью удельной поверхности (таблица 5.2). На рисунке 5.15 представлены зависимости относительного сопротивления от времени для КУА при воздействии паров этанола концентрацией 1 об% в течение первых 10 минут ведения эксперимента.

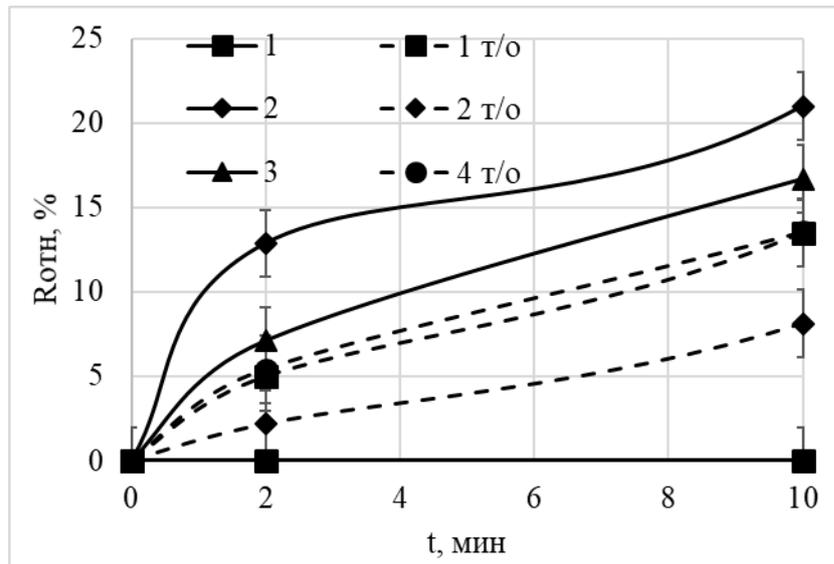


Рисунок 5.15 – Зависимость изменения электрического сопротивления образцов от времени при воздействии паров этанола (первые 10 минут эксперимента)

Из графиков, изображённых на рисунке 5.13 видно, что образцы 1 т/о, 4 т/о, 3 и 2 демонстрируют увеличение электрического сопротивления на 5% и более в течение двух минут. Данный факт говорит о высокой чувствительности образцов к парам этанола.

На рисунке 5.16 представлены зависимости относительного сопротивления от времени для кремний-углеродных аэрогелей при воздействии диоксида азота концентрацией 1 об%.

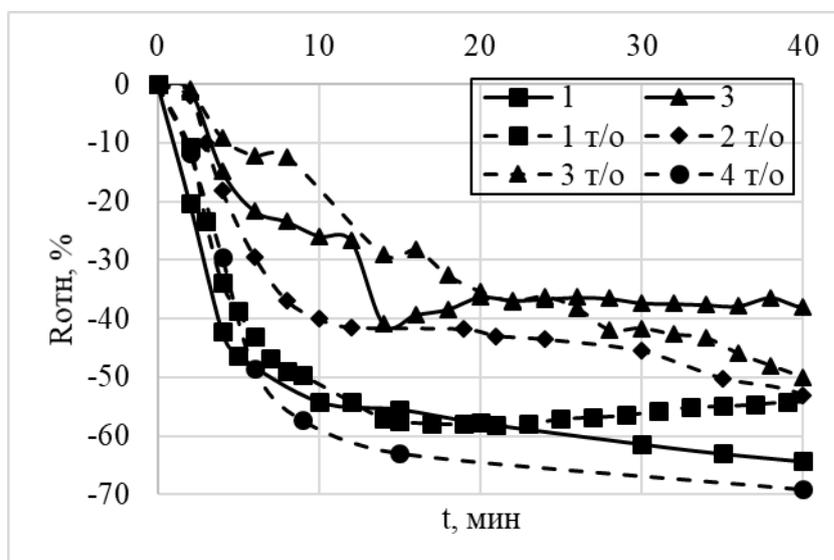


Рисунок 5.16 – Зависимость изменения электрического сопротивления образцов от времени при воздействии диоксида азота

На рисунке 5.17 представлены зависимости относительного сопротивления от времени для КУА при воздействии диоксида азота 1 об% в течение первых 10 минут ведения эксперимента.

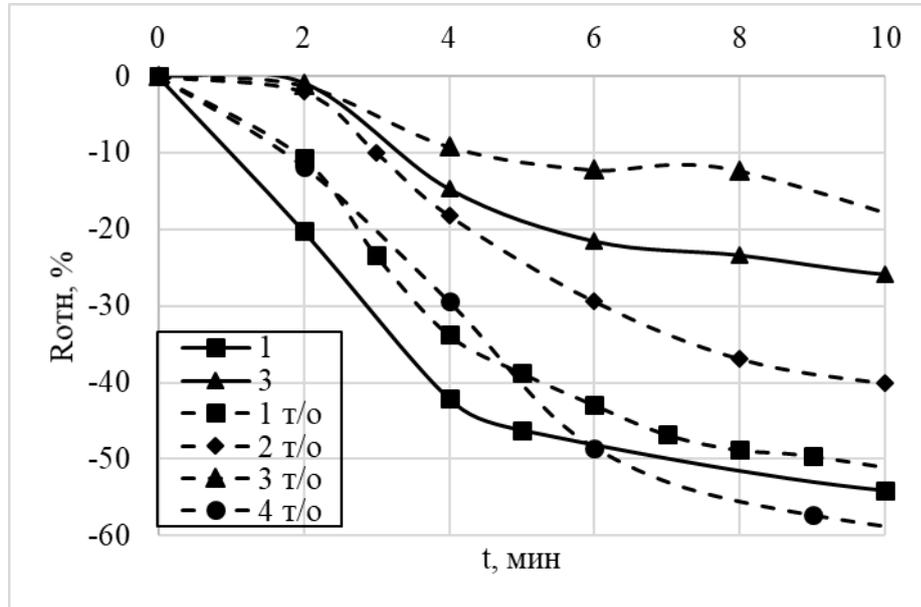


Рисунок 5.17 – Зависимость изменения электрического сопротивления образцов от времени при воздействии диоксида азота (первые 10 минут эксперимента)

Из графиков, изображённых на рисунке 5.17 видно, что образцы 1, 4 т/о и 1 т/о демонстрируют уменьшение электрического сопротивления на 10 % и более в течение двух минут. Данный факт говорит о высокой чувствительности образцов к диоксиду азота.

На рисунке 5.18 представлены зависимости относительного сопротивления от времени для кремний-углеродных аэрогелей при воздействии аммиака концентрацией 1 об%.

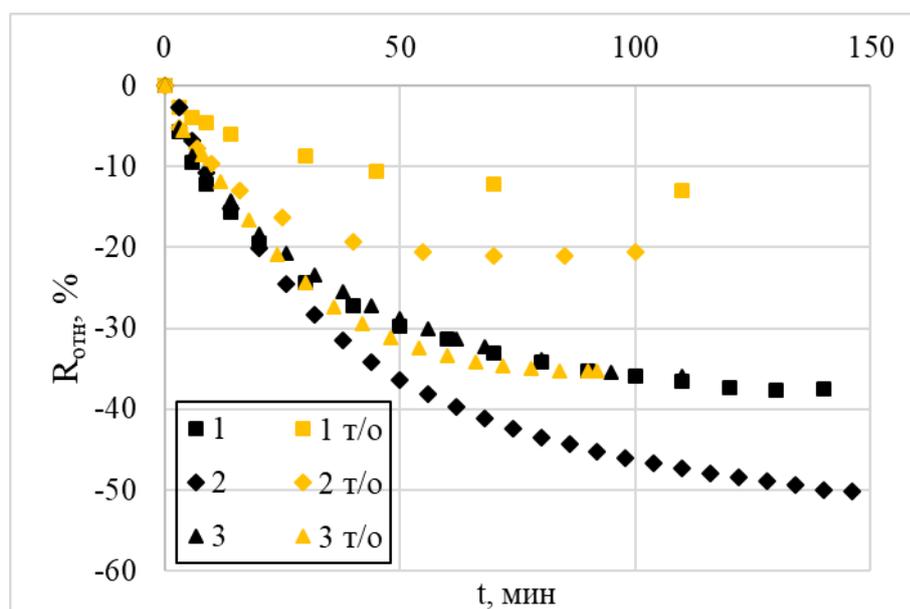


Рисунок 5.18 – Зависимость изменения электрического сопротивления образцов от времени при воздействии аммиака

Из графиков, изображённых на рисунке 5.18 видно, что при увеличении разбавления наблюдается большее изменение относительного сопротивления.

Необходимо отметить, что по своей природе образцы кремний-углеродных материалов являются полупроводниками и, в зависимости от того, является адсорбируемый газ донором или акцепторов электронов, сопротивление материала будет возрастать или падать.

5.4 Определение адсорбционной емкости аэрогелей с внедрёнными нанотрубками по газам при атмосферном давлении волюмометрическим методом

5.4.1 Схема и описание установки для определения равновесных емкостей аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками по компонентам воздуха

Для проведения процесса адсорбции и определения адсорбционной емкости адсорбентов использовалась установка, схема которой изображена на рисунке 5.19. Волюмометрический метод заключается в измерении объема газа, поглощенного адсорбентом, с помощью нитрометра и уравнительного стакана.

Перед каждым опытом с новым образцом проводилось измерение свободного объема системы по гелию, который рассматривают как инертный и несорбирующийся газ. Измерение свободного объема системы проводят до трех сходящихся результатов, отличающихся друг от друга не более чем на $0,5 \text{ см}^3$. Сорбция газа изучается при нормальном атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. ($0,1 \text{ МПа}$) и температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, поддерживаемой в термостате.

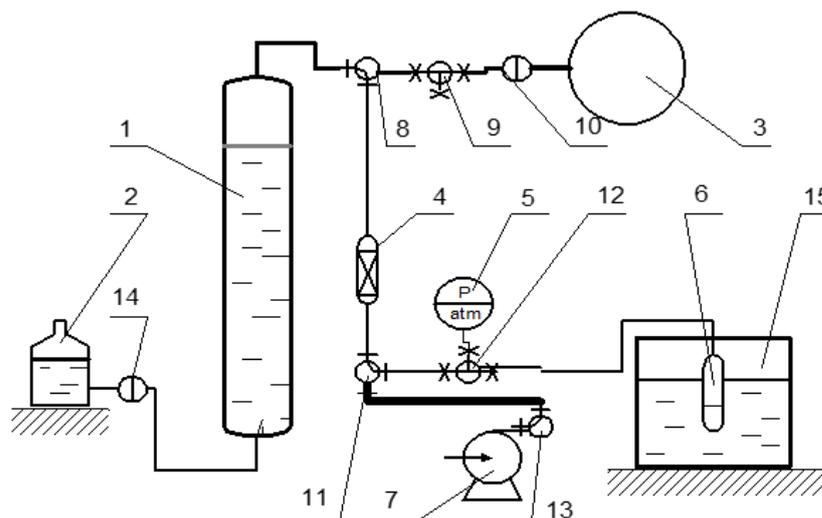


Рисунок 5.19 – Схема волюмометрической установки:

1 – тарированный нитрометр, 2 – уравнильный стакан, 3 – камера для газа, 4 – колонка с силикагелем – индикатором, 5 – вакуумметр, 6 – ампула с адсорбентом, 7 – вакуумный насос, 8-14 – краны, 15 – термостат

Навеска образца помещается в ампулу (6), присоединенную через кран (12) к установке, состоящей из измерительной части, включающей нитрометр (1), уравнильную склянку (2) и камеру для газа (3). Система откачивается вакуумным насосом (7), после чего нитрометр заполняется газом. Ампула с адсорбентом откачивается 30 минут, затем запускается газ в ампулу из нитрометра с помощью крана (12). Давление в системе поддерживается около атмосферного, уравнивая жидкость в нитрометре (1) и уравнильном стакане (2). Одновременно с этим включается секундомер. Происходит измерение количества поглощенного газа во времени. По экспериментальным данным строятся кинетические кривые адсорбции азота и аргона на образцах адсорбентов и

рассчитывается значение равновесной емкости. Каждый опыт повторялся до трех сходящихся результатов.

Степень отработки адсорбционной ёмкости слоя адсорбента γ находили как отношение:

$$\gamma = V/V_{\max}, \quad (5.2)$$

где V – объём адсорбированного газа на текущий момент времени, V_{\max} – объём адсорбированного газа по достижении равновесия, см³. Значения объемов приводили к стандартным условиям (25 °С и 760 мм рт.ст.).

Равновесную адсорбционную емкость (a_0) рассчитывали по отношению объема адсорбированного газа по достижении равновесия к массе образца по уравнению:

$$a_0 = V_{\max} / m, \quad (5.3)$$

где m – масса образца, г, V_{\max} – объём адсорбированного газа по достижении равновесия, см³.

Волюмометрическим методом была определена адсорбционная ёмкость аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками по следующим газам: азот и аргон.

Относительная погрешность измерений адсорбционной емкости волюмометрической установки не превышает 5 %.

5.4.2 Построение кинетических кривых адсорбции азота в аэрогелях на основе альгината натрия с внедренными нанотрубками и определение равновесной адсорбции

Для проведения экспериментальных исследований кинетики адсорбции азота был использован волюмометрический метод, описанный выше. Кинетические кривые строились на основе данных об изменении количества адсорбированного газа. Для проведения процесса адсорбции были выбраны образцы аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ. В таблице 5.3 приведены данные по равновесной сорбции азота на органических аэрогелях с внедрёнными углеродными нанотрубками. График, отражающий кинетику

адсорбции азота на композитном материале с различной концентрацией углеродных нанотрубок, изображен на рисунке 5.20.

Таблица 5.3

Значения равновесной адсорбции N_2 при 25 °С и 0,1 МПа

Концентрация УНТ, %	Равновесная адсорбция N_2 , см ³ /г
0	6,62
10	6,55
30	4,51

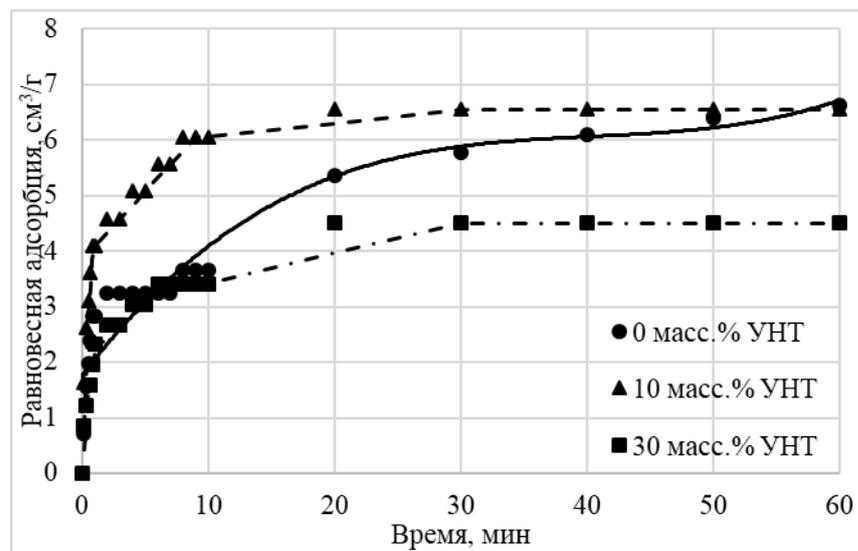


Рисунок 5.20 – Кинетические кривые адсорбции азота на органических аэрогелях с внедрёнными углеродными нанотрубками

На рисунке 5.20 видно, что на 40-ой минуте прирост адсорбции органического аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками с концентрацией 10% в сравнении с аэрогелем без УНТ составляет 12%, в сравнении с аэрогелем с концентрацией УНТ 30% происходит уменьшение объёма поглощаемого газа на 28%.

Из графиков можно сделать вывод, что адсорбция азота на органических аэрогелях на основе альгината натрия без углеродных нанотрубок достигает максимума в течение 50 минут, при этом равновесная адсорбция равна 6,62 см³/г. При добавлении углеродных нанотрубок процесс адсорбции проходит быстрее, и адсорбция выходит на свой максимум спустя 20 минут. В случае концентрации

УНТ 10% равновесная адсорбция равна 6,55 см³/г, а в случае концентрации УНТ 30% – 4,51 см³/г.

В ходе проведённого эксперимента было выявлено, что образцы аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками в ходе адсорбции азота не разлагаются.

5.4.3 Построение кинетических кривых адсорбции аргона в органических аэрогелях с внедрёнными нанотрубками и определение равновесной адсорбции

Для проведения экспериментальных исследований кинетики адсорбции аргона был использован волюмометрический метод, описанный выше. Кинетические кривые строились на основе данных об изменении количества адсорбированного газа. Для проведения процесса адсорбции были выбраны образцы аэрогелей на основе альгината натрия со следующим содержанием УНТ: 0%, 10% и 30%. В таблице 5.4 приведены данные по равновесной сорбции азота на органических аэрогелях с внедрёнными углеродными нанотрубками. График, отражающий кинетику адсорбции аргона на композитном материале с различной концентрацией углеродных нанотрубок, изображен на рисунке 5.21.

Таблица 5.4

Значения равновесной адсорбции Ar при 25 °С и 0,1 МПа

Концентрация УНТ, %	Равновесная адсорбция Ar, см ³ /г
0	20,87
10	20,38
30	18,51

На рисунке 5.19 видно, что спустя 180 минут достигается равновесная адсорбция и аэрогели с добавлением УНТ 0% и 10% показывают близкие результаты. Аэрогель с концентрацией УНТ 30% также достигает равновесной адсорбции на 180-ой минуте, и значение его равновесной адсорбции меньше, чем у аэрогеля без УНТ на 10%.

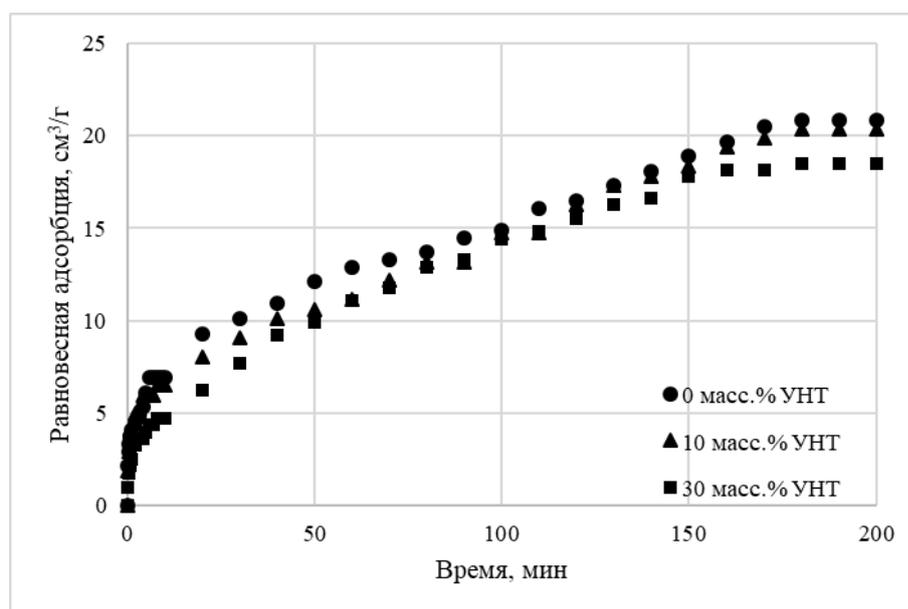


Рисунок 5.21 – Кинетические кривые адсорбции аргона на органических аэрогелях с внедрёнными углеродными нанотрубками

Из графиков можно сделать вывод, что адсорбция аргона на органических аэрогелях на основе альгината натрия во всех трёх случаях достигает максимума в течение 180 минут, при этом равновесная адсорбция при концентрации УНТ 0% равна $20,87 \text{ см}^3/\text{г}$. Добавление УНТ не вносит серьёзных изменений в процесс адсорбции при концентрации 10%, равновесная адсорбция равна $20,38 \text{ см}^3/\text{г}$, при концентрации УНТ 30% равновесная адсорбция незначительно уменьшается до $18,51 \text{ см}^3/\text{г}$.

Все образцы органических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками показали хорошие результаты по адсорбции аргона в сравнении с существующими материалами для сорбции инертных газов.

В ходе проведённого эксперимента было выявлено, что образцы органических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками в процессе адсорбции аргона не разлагаются.

В таблице 5.5 приведены средние значения равновесных величин адсорбции макрокомпонентов воздуха на исследуемых образцах аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными УНТ (по результатам двух измерений) и расчетные значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород. Кроме того, в таблице приведены результаты адсорбции для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными УНТ.

Равновесные величины адсорбции азота, кислорода и аргона
на образцах аэрогелей

№ образца	Матрица	Концентрация УНТ, масс%	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения смеси Ar/O ₂
			N ₂	Ar	O ₂	
1	Альгинат натрия	0	6.62	20.87	19.92	1.1
2	Альгинат натрия	10	6.55	20.38	25.93	0.8
3	Альгинат натрия	30	4.51	18.51	9.28	2.0
4	Диоксид кремния	0	2.44	15.96	15.69	1.0
5	Диоксид кремния	0,1	1.75	9.83	8.28	1.2
6	Диоксид кремния	1	1.14	8.00	6.26	1.3
7	Диоксид кремния	5	1.18	7.57	6.68	1.1

Все исследованные образцы характеризуются низкой равновесной адсорбцией азота, причем введение углеродных нанотрубок в структуру аэрогелей привело к снижению значений равновесной емкости с ростом содержания УНТ.

У исходного аэрогеля на основе альгината натрия величины равновесной адсорбции кислорода и аргона были близки, однако этот образец также проявил некоторую селективность по аргону. У образца № 2 с концентрацией УНТ 10 масс. % равновесная емкость по кислороду была выше, чем по аргону, а образец № 3, содержащий 30 масс. % УНТ, проявил двукратное превышение емкости по аргону по сравнению с кислородом: коэффициент разделения смеси составил 2.0. Однако после дегидратации этого образца в токе азота при 50°С коэффициент разделения снизился до 1.6.

Из таблицы 5.5 следует, что аэрогели на основе диоксида кремния с добавками УНТ также проявляют селективность к аргону. Наибольшее значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород, равное 1.3, наблюдалось у образца №6 с содержанием УНТ 1 масс.%.

Как показали результаты исследований, внедрение углеродных нанотрубок в структуру аэрогелей привело к повышению адсорбции аргона в 1,2-1,3 раза в случае аэрогелей на основе диоксида кремния и в 2 раза в случае аэрогеля на основе альгината натрия. Вероятно, это является следствием экранирования активных центров сорбции кислорода покрытием из углеродных нанотрубок.

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

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

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

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.

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°C) 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, и 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 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 минут, что предполагает их использование в качестве газовых 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 литературы

1. Кафаров В. В., Гордеев Л. С. Анализ и синтез химико-технологических систем. Москва: Химия, 1991. 432 с.
2. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. Москва: Высшая школа, 1991. 400 с.
3. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Издат. Химия, 1976. 462 с.
4. Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. Aerogels Handbook. New York: Springer, 2011. 932 p.
5. Lei Y., Chen X., Song H., Hu Z., Cao B. The influence of thermal treatment on the microstructure and thermal insulation performance of silica aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – vol. 470. – pp. 178-183.
6. Lee J. K. Organic aerogels reinforced with inorganic aerogel fillers // Book Organic aerogels reinforced with inorganic aerogel fillers / EditorGoogle Patents, 2007.
7. Ryu J. Flexible aerogel superinsulation and its manufacture // Book Flexible aerogel superinsulation and its manufacture / EditorGoogle Patents, 2000.
8. Veres P., Sebők D., Dékány I., Gurikov P., Smirnova I., Fábrián I., Kalmár J. A redox strategy to tailor the release properties of Fe (III)-alginate aerogels for oral drug delivery // Carbohydrate polymers. – 2018. – vol. 188. – pp. 159-167.
9. Lovskaya D., Lebedev A., Menshutina N. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – vol. 106. – pp. 115-121.
10. Veres P., López-Periago A. M., Lázár I., Saurina J., Domingo C. Hybrid aerogel preparations as drug delivery matrices for low water-solubility drugs // International journal of pharmaceutics. – 2015. – vol. 496, № 2. – pp. 360-370.
11. Wang R., Shou D., Lv O., Kong Y., Deng L., Shen J. pH-Controlled drug delivery with hybrid aerogel of chitosan, carboxymethyl cellulose and graphene oxide as the

carrier // International journal of biological macromolecules. – 2017. – vol. 103. – pp. 248-253.

12. Xu X., Sun Y., Qiao W., Zhang X., Chen X., Song X., Wu L., Zhong W., Du Y. 3D MoS₂-graphene hybrid aerogels as catalyst for enhanced efficient hydrogen evolution // Applied Surface Science. – 2017. – vol. 396. – pp. 1520-1527.

13. Zhang L.-M., Sui X.-L., Zhao L., Huang G.-S., Gu D.-M., Wang Z.-B. Three-dimensional hybrid aerogels built from graphene and polypyrrole-derived nitrogen-doped carbon nanotubes as a high-efficiency Pt-based catalyst support // Carbon. – 2017. – vol. 121. – pp. 518-526.

14. Zhao L., Wang Z.-B., Li J.-L., Zhang J.-J., Sui X.-L., Zhang L.-M. Hybrid of carbon-supported Pt nanoparticles and three dimensional graphene aerogel as high stable electrocatalyst for methanol electrooxidation // Electrochimica Acta. – 2016. – vol. 189. – pp. 175-183.

15. Cheng L., Du X., Jiang Y., Vlad A. Mechanochemical assembly of 3D mesoporous conducting-polymer aerogels for high performance hybrid electrochemical energy storage // Nano Energy. – 2017. – vol. 41. – pp. 193-200.

16. Singh S., Bhatnagar A., Dixit V., Shukla V., Shaz M., Sinha A., Srivastava O., Sekkar V. Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel // international journal of hydrogen energy. – 2016. – vol. 41, № 5. – pp. 3561-3570.

17. Peng D., Ding Z., Zhang L., Fu Y., Wang J., Li Y., Han S. Remarkable hydrogen storage properties and mechanisms of the shell–core MgH₂ carbon aerogel microspheres // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – vol. 43. –pp. 3731-3740.

18. Yang J., Qi G.-Q., Liu Y., Bao R.-Y., Liu Z.-Y., Yang W., Xie B.-H., Yang M.-B. Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage // Carbon. – 2016. – vol. 100. – pp. 693-702.

19. Yu M., Han Y., Li J., Wang L. One-step synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-derived carbon aerogel/nickel oxide composites for energy storage // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 324. – pp. 287-295.
20. Yang F., Xu M., Bao S.-J., Wei H., Chai H. Self-assembled hierarchical graphene/polyaniline hybrid aerogels for electrochemical capacitive energy storage // *Electrochimica Acta*. – 2014. – vol. 137. – pp. 381-387.
21. Qu Y., Lu C., Su Y., Cui D., He Y., Zhang C., Cai M., Zhang F., Feng X., Zhuang X. Hierarchical-graphene-coupled polyaniline aerogels for electrochemical energy storage // *Carbon*. – 2018. – vol. 127. – pp. 77-84.
22. Zhang H., Zhang M., Zhang M., Zhang L., Zhang A., Zhou Y., Wu P., Tang Y. Hybrid aerogel-derived Sn–Ni alloy immobilized within porous carbon/graphene dual matrices for high-performance lithium storage // *Journal of colloid and interface science*. – 2017. – vol. 501. – pp. 267-272.
23. Givianrad M., Rabani M., Saber-Tehrani M., Aberoomand-Azar P., Sabzevari M. H. Preparation and characterization of nanocomposite, silica aerogel, activated carbon and its adsorption properties for Cd (II) ions from aqueous solution // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2013. – vol. 17, № 3. – pp. 329-335.
24. Xing L.-B., Hou S.-F., Zhou J., Zhang J.-L., Si W., Dong Y., Zhuo S. Three dimensional nitrogen-doped graphene aerogels functionalized with melamine for multifunctional applications in supercapacitors and adsorption // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – vol. 230. – pp. 224-232.
25. Liang Q., Luo H., Geng J., Chen J. Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr (VI) // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 338. – pp. 62-71.
26. Chen L., Feng S., Zhao D., Chen S., Li F., Chen C. Efficient sorption and reduction of U (VI) on zero-valent iron-polyaniline-graphene aerogel ternary composite // *Journal of colloid and interface science*. – 2017. – vol. 490. – pp. 197-206.
27. Bo S., Ren W., Lei C., Xie Y., Cai Y., Wang S., Gao J., Ni Q., Yao J. Flexible and porous cellulose aerogels/zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) hybrids for adsorption

removal of Cr (IV) from water // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – vol. 262. – pp. 135-141.

28. Lin Y.-F., Hsu S.-H. Solvent-resistant CTAB-modified polymethylsilsesquioxane aerogels for organic solvent and oil adsorption // *Journal of colloid and interface science*. – 2017. – vol. 485. – pp. 152-158.

29. Rotaru A., Cojocaru C., Cretescu I., Pinteala M., Timpu D., Sacarescu L., Harabagiu V. Performances of clay aerogel polymer composites for oil spill sorption: experimental design and modeling // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – vol. 133. – pp. 260-275.

30. Rahmani Z., Rashidi A. M., Samadi M. T., Rahmani A. R. N-doped Reduced Graphene Oxide Aerogel for the Selective Adsorption of Oil Pollutants from Water: Isotherm and Kinetic Study // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – vol. 61. – pp. 416-426.

31. Khoshnevis H., Mint S. M., Yedinak E., Tran T. Q., Zadhoush A., Youssefi M., Pasquali M., Duong H. M. Super high-rate fabrication of high-purity Carbon nanotube aerogels from floating catalyst method for oil spill cleaning // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – vol. 693. – pp. 146-151.

32. Anas M., Ünsal S., Erkey C. Investigation of various aerogels as adsorbents for methane storage // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. (In Press, Corrected Proof)

33. Zhang C., Dai C., Zhang H., Peng S., Wei X., Hu Y. Regeneration of mesoporous silica aerogel for hydrocarbon adsorption and recovery // *Marine pollution bulletin*. – 2017. – vol. 122, № 1-2. – pp. 129-138.

34. Anas M., Gönel A. G., Bozbag S. E., Erkey C. Thermodynamics of Adsorption of Carbon Dioxide on Various Aerogels // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – vol. 21. – pp. 82-88.

35. Zhao C., Guo Y., Li W., Bu C., Wang X., Lu P. Experimental and modeling investigation on CO₂ sorption kinetics over K₂CO₃-modified silica aerogels // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 312. – pp. 50-58.

36. Yan W., Harley-Trochimczyk A., Long H., Chan L., Pham T., Hu M., Qin Y., Zettl A., Carraro C., Worsley M. A. Conductometric gas sensing behavior of WS₂ aerogel // *FlatChem*. – 2017. – vol. 5. – pp. 1-8.
37. Yang F., Zhu J., Zou X., Pang X., Yang R., Chen S., Fang Y., Shao T., Luo X., Zhang L. Three-dimensional TiO₂/SiO₂ composite aerogel films via atomic layer deposition with enhanced H₂S gas sensing performance // *Ceramics International*. – 2018. – vol. 44, № 1. – pp. 1078-1085.
38. Lu X., Liu X., Shen T., Qin Y., Zhang P., Luo H., Guo Z.-X. Convenient fabrication of graphene/gold nanoparticle aerogel as direct electrode for H₂O₂ sensing // *Materials Letters*. – 2017. – vol. 207. – pp. 49-52.
39. Alizadeh T., Ahmadian F. Thiourea-treated graphene aerogel as a highly selective gas sensor for sensing of trace level of ammonia // *Analytica chimica acta*. – 2015. – vol. 897. – pp. 87-95.
40. Qi H., Liu J., Pionteck J., Pötschke P., Mäder E. Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – vol. 213. – pp. 20-26.
41. Yan W., Worsley M. A., Pham T., Zettl A., Carraro C., Maboudian R. Effects of ambient humidity and temperature on the NO₂ sensing characteristics of WS₂/graphene aerogel // *Applied Surface Science*. – 2018. – vol. 450. – pp. 372-379.
42. Kim J. H., Jeon J. G., Ovalle-Robles R., Kang T. J. Aerogel sheet of carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles for hydrogen gas sensing // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – vol. 43, issue 12. – pp. 6456-6461.
43. Buratti C., Merli F., Moretti E. Aerogel-based materials for building applications: Influence of granule size on thermal and acoustic performance // *Energy and Buildings*. – 2017. – vol. 152. – pp. 472-482.
44. Gao T., Jelle B. P., Gustavsen A. Building integration of aerogel glazings // . – 2016. – vol. 145. – pp. 723-728.

45. Jia G., Li Z., Liu P., Jing Q. Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composite as building thermal insulation material // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – vol. 482 – pp. 192-202.
46. Berardi U. The benefits of using aerogel-enhanced systems in building retrofits // *Energy Procedia*. – 2017. – vol. 134. – pp. 626-635.
47. Xiao J., Lv W., Song Y., Zheng Q. Graphene/Nanofiber Aerogels: Performance Regulation towards Multiple Applications in Dye Adsorption and Oil/water Separation // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – vol. 338. – pp. 202-210.
48. Yang X., Ma J., Ling J., Li N., Wang D., Yue F., Xu S. Cellulose acetate-based SiO₂/TiO₂ hybrid microsphere composite aerogel films for water-in-oil emulsion separation // *Applied Surface Science*. – 2018. – vol. 435. – pp. 609-616.
49. Lin Y.-F., Kuo J.-W. Mesoporous bis (trimethoxysilyl) hexane (BTMSH)/tetraethyl orthosilicate (TEOS)-based hybrid silica aerogel membranes for CO₂ capture // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – vol. 300. – pp. 29-35.
50. Randall J. P., Meador M. A. B., Jana S. C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications // *ACS applied materials & interfaces*. – 2011. – vol. 3, № 3. – pp. 613-626.
51. Feng J., Zhang C., Feng J., Jiang Y., Zhao N. Carbon aerogel composites prepared by ambient drying and using oxidized polyacrylonitrile fibers as reinforcements // *ACS applied materials & interfaces*. – 2011. – vol. 3, № 12. – pp. 4796-4803.
52. Berthon-Fabry S., Hildenbrand C., Ilbizian P. Lightweight superinsulating Resorcinol-Formaldehyde-APTES benzoxazine aerogel blankets for space applications // *European Polymer Journal*. – 2016. – vol. 78. – pp. 25-37.
53. Berthon-Fabry S., Hildenbrand C., Ilbizian P., Jones E., Tavera S. Evaluation of lightweight and flexible insulating aerogel blankets based on Resorcinol-Formaldehyde-Silica for space applications // *European Polymer Journal*. – 2017. – vol. 93. – pp. 403-416.
54. Poco J., Satcher Jr J., Hrubesh L. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels // *Journal of non-crystalline solids*. – 2001. – vol. 285, issues 1-3. – pp. 57-63.

55. Schäfer H., Brandt S., Milow B., Ichilmann S., Steinhart M., Ratke L. Zirconia-based Aerogels via Hydrolysis of Salts and Alkoxides: The Influence of the Synthesis Procedures on the Properties of the Aerogels // *Chemistry—An Asian Journal*. – 2013. – vol. 8, issue 9. – pp. 2211-2219.
56. Pinheiro G. K., Serpa R. B., de Souza L. V., Sartorelli M. L., Reis F. T., Rambo C. R. Increasing incident photon to current efficiency of perovskite solar cells through TiO₂ aerogel-based nanostructured layers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – vol. 527. – pp. 89-94.
57. Baumann T. F., Gash A. E., Chinn S. C., Sawvel A. M., Maxwell R. S., Satcher J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors // *Chemistry of materials*. – 2005. – vol. 17, issue 2. – pp. 395-401.
58. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H., Poco J. F., Hrubesh L. W., Simpson R. L. Use of epoxides in the sol–gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts // *Chemistry of Materials*. – 2001. – vol. 13, issue 3. – pp. 999-1007.
59. Zhang H., Li B., Zheng Q., Jiang M., Tao X. Synthesis and characterization of monolithic Gd₂O₃ aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – vol. 354, issue 34. – pp. 4089-4093.
60. Gash A. E., Satcher Jr J. H., Simpson R. L. Monolithic nickel (II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – vol. 350. – pp. 145-151.
61. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H., Hrubesh L. W., Simpson R. L. New sol–gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – vol. 285, issues 1-3. – pp. 22-28.
62. Gao Y. P., Sisk C. N., Hope-Weeks L. J. A sol–gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels // *Chemistry of Materials*. – 2007. – vol. 19, issue 24. – pp. 6007-6011.

63. Yoo J., Bang Y., Han S. J., Park S., Song J. H., Song I. K. Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – vol. 410. – pp. 74-80.
64. Duan Y., Jana S. C., Lama B., Espe M. P. Hydrophobic silica aerogels by silylation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – vol. 437. – pp. 26-33.
65. Parale V. G., Han W., Lee K.-Y., Park H.-H. Ambient pressure dried tetrapropoxysilane-based silica aerogels with high specific surface area // *Solid State Sciences*. – 2018. – vol. 75. – pp. 63-70.
66. Martín Á., Navarrete A., Bermejo M. D. Applications of supercritical technologies to CO₂ reduction: Catalyst development and process intensification // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – vol. 134. – pp. 141-149.
67. Li Z., Shao L., Hu W., Zheng T., Lu L., Cao Y., Chen Y. Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent // *Carbohydrate polymers*. – 2018. – vol. 191. – pp. 183-190.
68. Cheng H., Gu B., Pennefather M. P., Nguyen T. X., Phan-Thien N., Duong H. M. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup // *Materials & Design*. – 2017. – vol. 130. – pp. 452-458.
69. Ubeyitogullari A., Ciftci O. N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – vol. 147. – pp. 125-132.
70. Tkalec G., Kranvogel R., Uzunalić A. P., Knez Ž., Novak Z. Optimisation of critical parameters during alginate aerogels' production // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – vol. 443. – pp. 112-117.
71. Zhang S., Feng J., Feng J., Jiang Y. Formation of enhanced gelatum using ethanol/water binary medium for fabricating chitosan aerogels with high specific surface area // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 309. – pp. 700-707.
72. Veronovski A., Tkalec G., Knez Ž., Novak Z. Characterisation of biodegradable pectin aerogels and their potential use as drug carriers // *Carbohydrate polymers*. – 2014. – vol. 113. – pp. 272-278.

73. Selmer I., Kleemann C., Kulozik U., Heinrich S., Smirnova I. Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – vol. 106. – pp. 42-49.
74. Betz M., García-González C., Subrahmanyam R., Smirnova I., Kulozik U. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – vol. 72. – pp. 111-119.
75. Fidalgo A., Farinha J., Martinho J., Rosa M., Ilharco L. Hybrid silica/polymer aerogels dried at ambient pressure // *Chemistry of materials*. – 2007. – vol. 19, issue 10. – pp. 2603-2609.
76. Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Y., Qiu J. Polymer/graphene hybrid aerogel with high compressibility, conductivity, and “sticky” superhydrophobicity // *ACS applied materials & interfaces*. – 2014. – vol. 6, issue 5. – pp. 3242-3249.
77. Harreld J., Wong H., Dave B., Dunn B., Nazar L. Synthesis and properties of polypyrrole–vanadium oxide hybrid aerogels // *Journal of Non-crystalline solids*. – 1998. – vol. 225. – pp. 319-324.
78. Schwan M., Tannert R., Ratke L. New soft and spongy resorcinol–formaldehyde aerogels // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – vol. 107. – pp. 201-208.
79. Lermontov S. A., Malkova A. N., Sipyagina N. A., Straumal E. A., Baranchikov A. E., Yorov K. E., Ivanov V. K. Facile synthesis of fluorinated resorcinol-formaldehyde aerogels // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – vol. 193. – pp. 1-7.
80. Martins M., Barros A. A., Quraishi S., Gurikov P., Raman S., Smirnova I., Duarte A. R. C., Reis R. L. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – vol. 106. – pp. 152-159.
81. Aghabararpour M., Mohsenpour M., Motahari S., Abolghasemi A. Mechanical properties of isocyanate crosslinked resorcinol formaldehyde aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – vol. 481. – pp. 548-555.
82. Shalygin A. S., Kozhevnikov I. V., Gerasimov E. Y., Andreev A. S., Lapina O. B., Martyanov O. N. The impact of Si/Al ratio on properties of aluminosilicate aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – vol. 251. – pp. 105-113.

83. Seraji M. M., Sameri G., Davarpanah J., Bahramian A. R. The effect of high temperature sol-gel polymerization parameters on the microstructure and properties of hydrophobic phenol-formaldehyde/silica hybrid aerogels // *Journal of colloid and interface science.* – 2017. – vol. 493. – pp. 103-110.
84. Cheng H., Xue H., Hong C., Zhang X. Characterization, thermal and mechanical properties and hydrophobicity of resorcinol-furfural/silicone hybrid aerogels synthesized by ambient-pressure drying // *RSC Advances.* – 2016. – vol. 6, issue 79. – pp. 75793-75804.
85. Stepanian C. J., Gould G. L., Begag R. Aerogel composite with fibrous batting // *Book Aerogel composite with fibrous batting / EditorGoogle Patents, 2006.*
86. Seraji M. M., Kianersi S., Hosseini S. H., Davarpanah J., Elahi S. Performance evaluation of glass and rock wool fibers to improve thermal stability and mechanical strength of monolithic phenol-formaldehyde based carbon aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – vol. 491. – pp. 89-97.
87. Boday D. J., Muriithi B., Stover R. J., Loy D. A. Polyaniline nanofiber–silica composite aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2012. – vol. 358, issues 12-13. – pp. 1575-1580.
88. Sedova A., Bar G., Goldbart O., Ron R., Achrai B., Kaplan-Ashiri I., Brumfeld V., Zak A., Gvishi R., Wagner H. Reinforcing silica aerogels with tungsten disulfide nanotubes // *The Journal of Supercritical Fluids.* – 2015. – vol. 106. – pp. 9-15.
89. Huang J., Liu H., Chen S., Ding C. Hierarchical porous MWCNTs-silica aerogel synthesis for high-efficiency oily water treatment // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* – 2016. – vol. 4, № 3. – pp. 3274-3282.
90. Haghgoo M., Yousefi A. A., Mehr M. J. Z., Celzard A., Fierro V., Léonard A., Job N. Characterization of multi-walled carbon nanotube dispersion in resorcinol–formaldehyde aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2014. – vol. 184. – pp. 97-104.

91. Shao Q., Tang J., Lin Y., Li J., Qin F., Yuan J., Qin L.-C. Carbon nanotube spaced graphene aerogels with enhanced capacitance in aqueous and ionic liquid electrolytes // *Journal of Power Sources*. – 2015. – vol. 278. – pp. 751-759.
92. Dorcheh A. S., Abbasi M. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // *Journal of materials processing technology*. – 2008. – vol. 199, issues 1-3. – pp. 10-26.
93. Shahzamani M., Bagheri R., Masoomi M., Haghgoo M., Dourani A. Effect of drying method on the structure and porous texture of silica-polybutadiene hybrid gels: Supercritical vs. ambient pressure drying // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – vol. 460. – pp. 119-124.
94. Wang J., Zhang Y., Wei Y., Zhang X. Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solvent-exchange-free ambient pressure drying process // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – vol. 218. – pp. 192-198.
95. Dourbash A., Motahari S., Omranpour H. Effect of water content on properties of one-step catalyzed silica aerogels via ambient pressure drying // *Journal of non-crystalline solids*. – 2014. – vol. 405. – pp. 135-140.
96. Franks F. Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 1998. – vol. 45, issue 3. – pp. 221-229.
97. Salgado M., Santos F., Rodríguez-Rojo S., Reis R. L., Duarte A. R. C., Cocero M. J. Development of barley and yeast β -glucan aerogels for drug delivery by supercritical fluids // *Journal of CO2 Utilization*. – 2017. – vol. 22. – pp. 262-269.
98. Elmanovich I. V., Pryakhina T. A., Vasil'ev V. G., Gallyamov M. O., Muzafarov A. M. A study of the hydrosilylation approach to a one-pot synthesis of silicone aerogels in supercritical CO₂ // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – vol. 133. – pp. 512-518.
99. Goimil L., Braga M. E., Dias A. M., Gómez-Amoza J. L., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C., de Sousa H. C., García-González C. A. Supercritical processing of starch aerogels and aerogel-loaded poly (ϵ -caprolactone) scaffolds for sustained release of

ketoprofen for bone regeneration // *Journal of CO2 Utilization*. – 2017. – vol. 18. – pp. 237-249.

100. Wang X., Zhang Y., Jiang H., Song Y., Zhou Z., Zhao H. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO2 drying technology // *Materials Letters*. – 2016. – vol. 183. – pp. 179-182.

101. Błaszczyszki T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method // *Procedia Engineering*. – 2013. – vol. 57. – pp. 200-206.

102. Griffin J. S., Mills D. H., Cleary M., Nelson R., Manno V. P., Hodes M. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO2 drying of silica alcogel // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – vol. 94. – pp. 38-47.

103. Özbakır Y., Erkey C. Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – vol. 98. – pp. 153-166.

104. Lebedev A., Katalevich A., Menshutina N. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – vol. 106. – pp. 122-132.

105. Quino J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A. Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – vol. 108. – pp. 1-12.

106. Bueno A., Selmer I., Subrahmanyam P R., Gurikov P., Lölsberg W., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I. First evidence of solvent spillage under subcritical conditions in aerogel production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – vol. 57, issue 26. – pp. 8698-8707.

107. Mukhopadhyay M., Rao B. S. Modeling of supercritical drying of ethanol-Soaked silica aerogels with carbon dioxide // *Journal of chemical technology and biotechnology*. – 2008. – vol. 83, issue 8. – pp. 1101-1109.

108. Kordikowski A., Schenk A., Van Nielen R., Peters C. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1995. – vol. 8, issue 3. – pp. 205-216.
109. Jessop P. G., Subramaniam B. Gas-expanded liquids // *Chemical reviews*. – 2007. – vol. 107, issue 6. – pp. 2666-2694.
110. Blunt M., Fayers F. J., Orr Jr F. M. Carbon dioxide in enhanced oil recovery // *Energy Conversion and Management*. – 1993. – vol. 34, issues 9-11. – pp. 1197-1204.
111. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – vol. 152. – pp. 240-245.
112. Czakkel O., Nagy B., Geissler E., László K. In situ SAXS investigation of structural changes in soft resorcinol–formaldehyde polymer gels during CO₂-drying // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – vol. 75. – pp. 112-119.
113. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., Yang M. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol–formaldehyde/silica composites // *Materials Letters*. – 2013. – vol. 99. – pp. 108-110.
114. Chen K., Bao Z., Du A., Zhu X., Wu G., Shen J., Zhou B. Synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – vol. 149, issue 1. – pp. 16-24.
115. Zhang S., Feng J., Feng J., Jiang Y., Ding F. Carbon aerogels by pyrolysis of TEMPO-oxidized cellulose // *Applied Surface Science*. – 2018. – vol. 440. – pp. 873-879.
116. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Cui S., Yang M., Teng K., Zhang J. Facile synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their transformation to monolithic carbon/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – vol. 358, issue 23. – pp. 3150-3155.

117. Описание установки для пиролиза KTL1600 компании Nanjing NanDa Instrument Plant. – URL: <http://www.everychina.com/p-zbe17fa-38588984-ktl1600-tube-furnace.html> (дата обращения: 16.05.2018).
118. Описание установки для пиролиза серии STG компании Henan Sante Furnace Technology. – URL: <http://www.santefurnace.com/home-productinfo-id-8.htm> (дата обращения: 16.05.2018).
119. Yin R., Cheng H., Hong C., Zhang X. Synthesis and characterization of novel phenolic resin/silicone hybrid aerogel composites with enhanced thermal, mechanical and ablative properties // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2017. – vol. 101. – pp. 500-510.
120. Lermontov S. A., Sipyagina N. A., Malkova A. N., Vasil'ev S., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Aerogels with hybrid organo-inorganic 3D network structure based on polyfluorinated diacids // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2018. – vol. 207. – pp. 67-71.
121. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – vol. 134. – pp. 228-233.
122. Liu S., Yao F., Oderinde O., Zhang Z., Fu G. Green synthesis of oriented xanthan gum–graphene oxide hybrid aerogels for water purification // *Carbohydrate polymers*. – 2017. – vol. 174. – pp. 392-399.
123. Wei X., Huang T., Yang J.-h., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.-w. Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents // *Journal of hazardous materials*. – 2017. – vol. 335. – pp. 28-38.
124. Wang Y.-D., Wu X.-H., Su Q., Li Y.-F., Zhou Z.-L. Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO₂ doped SnO₂ materials // *Solid-State Electronics*. – 2001. – vol. 45, issue 2. – pp. 347-350.
125. Xu C., Miura N., Ishida Y., Matsuda K., Yamazoe N. Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – vol. 65, issues 1-3. – pp. 163-165.

126. Tang H., Yan M., Zhang H., Li S., Ma X., Wang M., Yang D. A selective NH₃ gas sensor based on Fe₂O₃–ZnO nanocomposites at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – vol. 114, issue 2. – pp. 910-915.
127. Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels: Influence of the supercritical CO₂ on the sol-gel process // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2003. – vol. 28, issue 2. – pp. 175-184.
128. Alnaief M., et a. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – vol. 84, issue 3. – pp. 1011-1018.
129. Shimoyama Y., Sugamura T. Design of nano-needle titania and surface roughness of its film by processing sol–gel reaction and supercritical drying // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – vol. 113. – pp. 250-255.
130. Описание системы Helix Supercritical Fluid Systems компании Applied Separations [Электронный ресурс]:. – URL: <http://www.appliedseparations.com/process-development.html> (дата обращения: 25.12.2016).
131. Официальный сайт компании Separex. – URL: <http://www.separex.com/index.php/hpsystems1> (дата обращения: 16.05.2018).
132. Официальный сайт компании WATERS. – URL: http://www.waters.com/waters/home.htm?locale=en_QA (дата обращения: 25.12.2016).
133. Официальный сайт компании AMAR. – URL: <http://www.amarequip.com/> (дата обращения: 25.12.2016).
134. Официальный сайт компании NATEX. – URL: <https://www.natex.at/co2-technology/supercritical-fluid-extraction/> (дата обращения: 16.05.2018).
135. Официальный сайт компании NATECO₂. – URL: <https://www.nateco2.de/en/technologie-2/co%E2%82%82-extraktion.html> (дата обращения: 16.05.2018).
136. Официальный сайт компании ExtrateX. – URL: <http://www.extratex-sfi.com/Home> (дата обращения: 16.05.2018).

137. Orlović A. M., Petrović S., Skala D. U. Mathematical modeling and simulation of gel drying with supercritical carbon dioxide // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2005. – vol. 70, issue 1. – pp. 125-136.
138. García-González C., Camino-Rey M., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – vol. 66. – pp. 297-306.
139. Ulker Z., Erkey C. Experimental and theoretical investigation of drug loading to silica aerogels // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – vol. 106. – pp. 34-41.
140. Каталевич А. М. Процессы получения высокопористых материалов в сверхкритическом флюиде: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Каталевич Антон Михайлович. - Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. - 186 с.
141. Rueda M., Sanz-Moral L. M., Nieto-Márquez A., Longone P., Mattea F., Martín Á. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – vol. 92. – pp. 299-310.
142. Лыков А. В. Теплообмен / А. В. Лыков 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1978. - 480 с.
143. Secuianu C., Feroiu V., Geană D. High-pressure vapor– liquid equilibria in the system carbon dioxide and 2-propanol at temperatures from 293.25 K to 323.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – vol. 48, issue 6. – pp. 1384-1386.
144. Lazzaroni M. J., Bush D., Eckert C. A., Gläser R. High-pressure vapor–liquid equilibria of argon+ carbon dioxide+ 2-propanol // *The Journal of supercritical fluids*. – 2006. – vol. 37, issue 2. – pp. 135-141.
145. Лебедев А. Е. Моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Лебедев Артем Евгеньевич. - Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2015. – 156 с.
146. Poling B. E. The properties of gases and liquids. / Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. Vol. 5. New York: Mcgraw-hill, 2001. - 803 pp.

147. He C.-H., Yu Y.-S. New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – vol. 37, issue 9. – pp. 3793-3798.
148. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – vol. 87, issues 9-10. – pp. 1051-1069.

Приложение 1. Методика получения монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Приложение А

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)



УТВЕРЖДАЮ

_____, проректора по научной
и инновационной деятельности,

к.т.н., профессор

_____, В.М. Непочатов

«__» _____ 2016 г.

МЕТОДИКА

получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами

(проведения процесса получения и сушки монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками)

Руководитель
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2016

Содержание производственной методики:

№ п/п	Содержание
1	Введение
2	Продукты получения
3	Область применения
4	Цель и назначение методики
5	Требования к проведению получения продуктов
6	Приборы и оборудование
7	Материалы и реактивы
8	Методика
9	Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств
10	Требования к безопасной эксплуатации
11	Заключение

1 Введение

Данная методика описывает процесс получения неорганических аэрогелей с заданными свойствами на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками. В методике описаны стадии получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме цилиндрических монолитов, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлены схемы необходимого оборудования.

2 Продукты получения

Продуктами получения являются неорганические аэрогели на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме цилиндрических монолитов.

3 Область применения

Полученные по данной методике неорганические аэрогели могут быть использованы как материалы для адсорбции газов (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками), материалы для адсорбции твердых модельных веществ (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками).

4 Цель и назначение методики

Целью настоящей методики является описание процесса получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами на основе диоксида кремния в форме цилиндрических монолитов.

5 Требования к проведению получения продуктов

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления аэрогелей. Последовательность получения должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех исходных веществ, которые приведены в пункте “материалы и реактивы” (п. 7 методики). Используемые реагенты должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, концентрации и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки.

6 Приборы и оборудование

Магнитная мешалка, ультразвуковая ванна, сверхкритический реактор высокого давления.

7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов с указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств приведена в таблице А.1.

Таблица А.1 – Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств

Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов и стоков	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)	Класс взрывоопасности	Характеристика пожароопасных свойств
1. Тетраэтилортосиликат (ТЭОС)	Острая токсичность 4; Вызывает серьезное раздражение глаз. Специфическая токсичность для органов- мишеней - однократное воздействие	Воспламеним	Огнеопасные жидкости. Воспламеняющаяся жидкость и пар
2. Изопропиловый спирт	Токсичен (оказывает раздражающее действие на кожу)	Смеси пар/воздух взрывоопасны	Огнеопасные жидкости
3. Лимонная кислота	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
4. Вода дистиллированная	Безопасна	Не взрывоопасна	Не огнеопасна
5. Водный раствор аммиака	Токсичен при высоких концентрациях	Не взрывоопасна	Не огнеопасна
6. Этиловый спирт	Раздражитель	Не взрывоопасен	Горюч
7. Диоксид углерода	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
8. Углеродные нанотрубки	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
9. SLES 70 (ПАВ)	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
10. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
11. Triton X-100	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен

8 Методика

а) В коническую колбу или химический стакан поместить 1,0 моль тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 2.4 моль изопропилового спирта.

б) При перемешивании добавить 0.1 молярный водный раствор лимонной кислоты, и продолжить перемешивать смесь 10-15 минут.

в) Реакционную смесь герметично закрыть пленкой Parafilm и оставить для образования золя на 24 часа при комнатной температуре.

г) В полученный золь добавить ПАВ (варьирование типа ПАВ) из расчёта 12 г ПАВ на 1 кг золя и углеродные нанотрубки (варьирование концентраций от 0 масс. % до 2 масс. %). Для однородности нанодисперсии поставить стакан в ультразвуковую ванну, закрыть плёнкой Parafilm и оставить на 2 часа.

д) В полученную нанодисперсию добавить 0.5 молярный водный раствор гидроксида аммония. Полученную смесь перемешать 1-2 минуты без нагревания и перенести в цилиндрические формы, где будет происходить гелеобразование. Образование гелей происходит в течение 10-15 минут. Полученные гели оставить в формах на 24 часа.

е) Спустя 24 часа гели с внедрёнными углеродными нанотрубками поместить в используемый растворитель - изопропиловый спирт, где продолжается старение геля, и он отмывается от не вступивших в реакцию соединений. По истечению 24 часов гель готов к проведению процесса сверхкритической сушки.

ж) Готовые цилиндрические монолиты геля с внедрёнными углеродными нанотрубками поместить в реактор, предварительно заполненный на 1/3 объема растворителем. Эскиз и схема реактора представлены на рисунках А.1 и А.2, соответственно. Следуя инструкции по эксплуатации установки сверхкритической сушки, реактор необходимо герметизировать, включить нагревательную рубашку и выдержать в течение 30 мин для установления температуры 40 °С.

з) Для набора давления открыть вентиль подачи диоксида углерода. Повышение давления необходимо отслеживать с помощью манометра. Набрать давление 60 атм. Закрыть вентиль. Включить мембранный насос. Снова открыть вентиль и набрать давление 80 атм. Выставить частоту мембранного насоса на 10 и подождать, пока не установится давление. Затем необходимо постепенно повышать мощность для достижения необходимого давления.

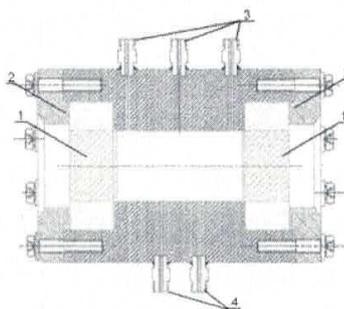


Рисунок А.1 – Сверхкритический реактор. Эскиз реактора: 1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2 – боковые фланцы, 3 – входные патрубки, 4 – выходные патрубки

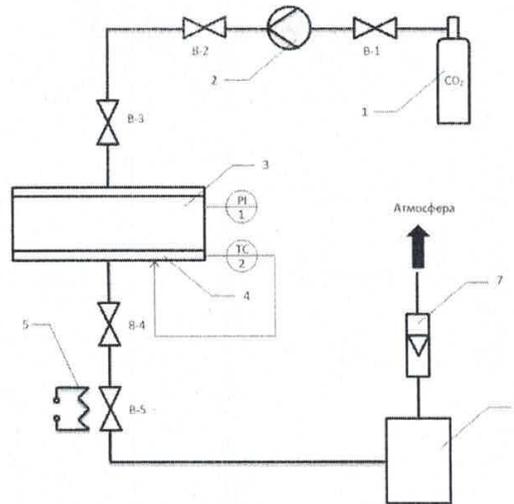


Рисунок А .2 – Схема установки: 1 – баллон с жидким CO₂ (давление 60 бар); 2 – насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – нагревательный элемент; 6 – сепаратор; 7 – ротаметр; B-1,2,3,4,5 – вентили; PI – показывающий манометр; TC – регулятор температуры

и) Вытеснение растворителя из объема реактора происходит в течение 1 часа при давлении 100 атм, температуре 40 °С и расходе сверхкритического диоксида углерода 100 н.л/ч, сбор растворителя необходимо осуществлять в сепараторе.

к) Для начала процесса сушки набрать необходимое давление (120-180 атм). Сверхкритическая сушка проводится в течение 8 часов при давлении 120-180 атм, температуре 40-70 °С, расходе сверхкритического диоксида углерода 32 - 72 н.л/ч.

л) Спуск давления производить в течение 1 часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 - 80 н. л/ч.

9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры и давления среды осуществляется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Для измерения потока выходящего газа используется расходомер(7). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями B-4 и B-5.

10 Требования к безопасной эксплуатации

Таблица А.2 – Требования к безопасной эксплуатации

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества -%масс.), отходов производств		Класс опасности (ГОСТ 12.1.07-76)	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность паров газа по воздуху	Удельный вес для твердых и жидких веществ в г/см ³	Растворимость в воде, % масс		
1. Тетраэтилортосиликат (ТЭОС)		4	Жидкость	Не определена	0,94	Не растворим		
2. Изопропиловый спирт		3	Жидкость	1,05	0,78	100		
3. Лимонная кислота		3	Твердое вещество	Не определена	1,67	133 г/100 мл		
4. Вода дистиллированная		4	Жидкость	2,44	1	-		
5. Водный раствор аммиака		3	Жидкость	Не определена	0,91	100		
6. Этиловый спирт		3	Жидкость	1,59	0,82	100		
7. Диоксид углерода		4	Газ	1,51	Не определен	1600 мг/л		
8. Углеродные нанотрубки		3	Твердое вещество	Не определена	0,15	0		
9. SLES 70 (ПАВ)		3	Паста	Не определена	1,04	100		
10. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат		3	Твердое вещество	Не определена	Не определена	100		
11. Triton X-100		3	Вязкая жидкость	Не определена	1,07	100		
Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, С°						
Воды (да, нет)	Кислая среда	Кипения	Плавления	Самовоспламенения	Воспламенения	Вспышки	Начала экзотермического разложения	
1. нет	нет	169	-82	Не определена	Не определена	48	Не определена	
2. нет	нет	82,4	-89,5	400	18	13	90	

3.	не т	нет	-	153	-	-	-	175
4.	не т	нет	100	0	-	-	-	-
5.	не т	нет	37	-56	-	-	-	-
6.	не т	нет	78,37	-114	400	18	13	87
7.	не т	нет	-57	-78	Не определ ена	Не определ ена	Не определ ена	Не определена
8.	не т	нет	-	-	-	-	-	-
9.	не т	нет	-	125	350	180	230	Не определена
10.	не т	нет	200	120	-	-	-	Не определена
11.	не т	нет	200	6	Не определ ена	Не определ ена	251	Не определена
ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений			Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)			Литература		
Тетраэтилортосиликат			Вызывает серьезные раздражение глаз. Наносит вред при вдыхании. Может вызывать раздражение дыхательных путей.			http://www.mirkleya.ru/		
Изопропиловый спирт max. 10 мг/м ³			Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление В больших дозах изопропиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.			http://ru.wikipedia.org www.safework.ru		
Этиловый спирт: max. 5 мг/м ³			Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.			http://ru.wikipedia.org http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html		

Для работы с тетраэтилортосиликатом, изопропиловым и этиловым спиртом в лаборатории есть все необходимые условия – принудительная вытяжка, латексные перчатки, медицинские маски.

11 Заключение

В результате проведения процессов получения, сушки монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками не происходит: вредных выбросов в атмосферу, образования твердых и жидких отходов и их сбрасывание в сточные воды. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком.

Ведущий инженер
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



Д.Д. Ловская

Приложение 2. Методика получения микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедрёнными нанотрубками

Приложение Б

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной
и инновационной деятельности,

к.т.н., профессор

В.М. Непочатов

_____ 2016 г.



МЕТОДИКА

получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами
(проведения процесса получения и сушки сферических микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками)

Руководитель
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2016

Содержание производственной методики:

№ п/п	Содержание
1	Введение
2	Продукты получения
3	Область применения
4	Цель и назначение методики
5	Требования к проведению получения продуктов
6	Приборы и оборудование
7	Материалы и реактивы
8	Методика
9	Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств
10	Требования к безопасной эксплуатации
11	Заключение

1 Введение

Данная методика описывает процесс получения неорганических аэрогелей с заданными свойствами на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками. В методике описаны стадии получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме сферических микрочастиц, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлены схемы необходимого оборудования.

2 Продукты получения

Продуктами получения являются неорганические аэрогели на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме сферических микрочастиц.

3 Область применения

Полученные по данной методике неорганические аэрогели могут быть использованы как материалы для адсорбции газов (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками), материалы для адсорбции твердых модельных веществ (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками).

4 Цель и назначение методики

Целью настоящей методики является описание процесса получения неорганических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами на основе диоксида кремния в форме сферических микрочастиц.

5 Требования к проведению получения продуктов

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками. Последовательность получения должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех исходных веществ, которые приведены в пункте “материалы и реактивы” (п. 7 методики). Используемые реагенты должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, концентрации и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки.

6 Приборы и оборудование

Магнитная мешалка, ультразвуковая ванна, гомогенизатор, сверхкритический реактор высокого давления.

7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов с указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств приведена в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов с указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств

Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов и стоков	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)	Класс взрывоопасности	Характеристика пожароопасных свойств
1. Тетраэтилортосиликат (ТЭОС)	Острая токсичность; Вызывает серьезное раздражение глаз. Специфическая токсичность для органов- мишеней - однократное воздействие	Воспламеним	Огнеопасные жидкости. Воспламеняющаяся жидкость и пар
2. Изопропиловый спирт	Токсичен (оказывает раздражающее действие на кожу)	Смеси пар/воздух взрывоопасны	Огнеопасные жидкости
3. Лимонная кислота	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
4. Вода дистиллированная	Безопасна	Не взрывоопасна	Не огнеопасна
5. Водный раствор аммиака	Токсичен при высоких концентрациях	Не взрывоопасна	Не огнеопасна
6. Этиловый спирт	Раздражитель	Не взрывоопасен	Горюч
7. Диоксид углерода	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
8. Углеродные нанотрубки	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
9. SLES 70 (ПАВ)	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
10. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
11. Triton X-100	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
12. Масло растительное	Безопасен	Не взрывоопасно	Не огнеопасен

8 Методика

а) В коническую колбу или химический стакан поместить 1,0 моль тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 2.4 моль изопропилового спирта.

б) При перемешивании добавить 0.1 молярный водный раствор лимонной кислоты, и продолжить перемешивать смесь 10-15 минут.

в) Реакционную смесь герметично закрыть пленкой Parafilm и оставить для образования золя на 24 часа при комнатной температуре.

г) В полученный золь добавить ПАВ (варьирование типа ПАВ) из расчёта 12 г ПАВ на 1 кг золя и углеродные нанотрубки (варьирование концентраций от 0 масс. % до 2 масс. %). Для однородности нанодисперсии поставить стакан в ультразвуковую ванну, закрыть плёнкой Parafilm и оставить на 2 часа.

д) Эмульгирование золя проводится в масляной фазе, насыщенной спиртом при перемешивании с постоянной скоростью.

е) В полученную эмульсию при постоянном перемешивании по каплям необходимо добавить 0.5M раствор аммиака. В процессе непрерывного перемешивания формируются частицы дисперсной фазы. Через 20-30 мин происходит гелеобразование дисперсной фазы.

ж) Полученный раствор частиц геля отфильтровать через фильтровальную бумагу и поместить в изопропиловый спирт на сутки для отмывания от не вступивших в реакцию исходных веществ. В результате получаются сферические микрочастицы геля, готовые к сверхкритической сушке.

з) Готовые сферические микрочастицы геля с внедрёнными углеродными нанотрубками поместить в реактор, предварительно заполненный на 1/3 объема растворителем. Эскиз и схема реактора представлены на рисунках Б.1 и Б.2, соответственно. Следуя инструкции по эксплуатации установки сверхкритической сушки, реактор необходимо герметизировать, включить нагревательную рубашку и выдержать в течение 30 мин для установления температуры 40 °С.

н) Для набора давления открыть вентиль подачи диоксида углерода. Повышение давления необходимо отслеживать с помощью манометра. Набрать давление 60 атм. Закрыть вентиль. Включить мембранный насос. Снова открыть вентиль и набрать давление 80 атм. Выставить частоту мембранного насоса на 10 и подождать, пока не установится давление. Затем необходимо постепенно повышать мощность для достижения необходимого давления.

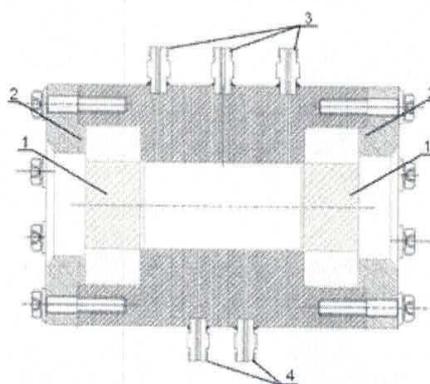


Рисунок Б.1 – Сверхкритический реактор. Эскиз реактора:

- 1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2 – боковые фланцы, 3 – входные патрубки,
4 – выходные патрубки

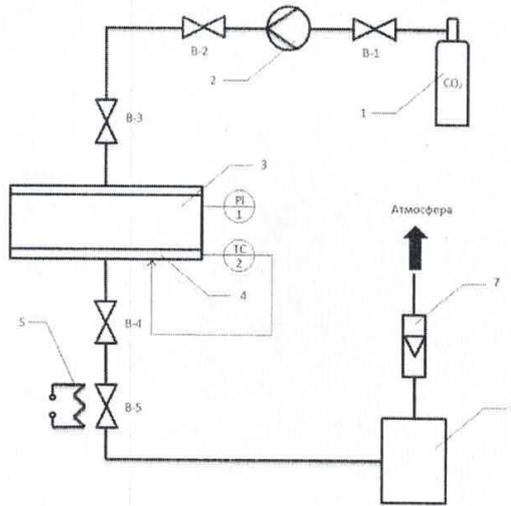


Рисунок Б.2 – Схема установки: 1 – баллон с жидким CO_2 (давление 60 бар); 2 – насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – нагревательный элемент; 6 – сепаратор; 7 – ротаметр; В-1,2,3,4,5 – вентили; PI – показывающий манометр; ТС – регулятор температуры

о) Вытеснение растворителя из объема реактора происходит в течение 1 часа при давлении 100 атм, температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и расходе сверхкритического диоксида углерода 100 н.л/ч, сбор растворителя необходимо осуществлять в сепараторе.

п) Для начала процесса сушки набрать необходимое давление (120-180 атм). Сверхкритическая сушка проводится в течение 8 часов при давлении 120-180 атм, температуре $40\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, расходе сверхкритического диоксида углерода 32 - 72 н.л/ч.

р) Спуск давления производить в течение 1 часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 - 80 н. л/ч.

9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры и давления среды осуществляется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Для измерения потока выходящего газа используется расходомер(7). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями В-4 и В-5.

10 Требования к безопасной эксплуатации

Таблица Б.2 – Требования к безопасной эксплуатации

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции	Класс опасности	Агрегатное состояние при	Плотность паров	Удельный вес для твердых и	Растворимость в воде, % масс

(вещества -%масс.), отходов производств	(ГОСТ 12.1.07 -76)	нормальных условиях	газа по воздуху	жидких веществ в г/см ³				
1. Тетраэтилортосиликат (ТЭОС)	4	Жидкость	Не определена	0,94	Не растворяется			
2. Изопропиловый спирт	3	Жидкость	1,05	0,78	100			
3. Лимонная кислота	3	Твердое вещество	Не определена	1,67	133 г/100 мл			
4. Вода дистиллированная	4	Жидкость	2,44	1	-			
5. Водный раствор аммиака	3	Жидкость	Не определена	0,91	100			
6. Этиловый спирт	3	Жидкость	1,59	0,82	100			
7. Диоксид углерода	4	Газ	1,51	Не определен	1600 л			
8. Углеродные нанотрубки	3	Твердое вещество	Не определена	0,15	0			
9. SLES 70 (ПАВ)	3	Паста	Не определена	1,04	100			
10. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат	3	Твердое вещество	Не определена	Не определена	100			
11. Triton X-100	3	Вязкая жидкость	Не определена	1,07	100			
12. Масло растительное	4	Вязкая жидкость	Не определена	0,92	Не растворяется			
Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, С°						
Воды (да, нет)	Кислая среда	Кипения	Плавления	Самовоспламенения	Воспламенения	Вспышки	Начала экзотермического разложения	
1. нет	нет	169	-82	Не определена	Не определена	48	Не определена	
2. нет	нет	82,4	-89,5	400	18	13	90	
3. нет	нет	-	153	-	-	-	175	

4.	не т	нет	100	0	-	-	-	-
5.	не т	нет	37	-56	-	-	-	-
6.	не т	нет	78,37	-114	400	18	13	87
7.	не т	нет	-57	-78	Не определ ена	Не определ ена	Не определ ена	Не определена
8.	не т	нет	-	-	-	-	-	-
9.	не т	нет	-	125	350	180	230	Не определена
10.	не т	нет	200	120	-	-	-	Не определена
11.	не т	нет	200	6	Не определ ена	Не определ ена	251	Не определена
12.	не т	нет	150	-19	-	-	180	Не определена
ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений			Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)			Литература		
Тетраэтилортосиликат			Вызывает серьезные раздражение глаз. Наносит вред при вдыхании. Может вызывать раздражение дыхательных путей.			http://www.mirkleya.ru/		
Изопропиловый спирт max. 10 мг/м ³			Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление В больших дозах изопропиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.			http://ru.wikipedia.org www.safework.ru		
Этиловый спирт: max. 5 мг/м ³			Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.			http://ru.wikipedia.org http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html		

Для работы с тетраэтилортосиликатом, изопропиловым и этиловым спиртом в лаборатории есть все необходимые условия – принудительная вытяжка, латексные перчатки, медицинские маски.

II Заключение

В результате проведения процессов получения, сушки сферических микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедрёнными углеродными нанотрубками не происходит: вредных выбросов в атмосферу, образования твердых и жидких отходов и их сбрасывание в сточные воды. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком.

Ведущий инженер
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



Д.Д. Ловская

Приложение 3. Методика получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками

Приложение А

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной
и инновационной деятельности,
д.т.н., профессор
В.И. Панфилов
«15» июля 2015 г.



МЕТОДИКА

получения органических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами
(проведения процесса получения и сушки микрочастиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедрёнными нанотрубками)

Руководитель
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.т.н., профессор

Н.В. Меншутина

Москва, 2015

Содержание производственной методики:

№ п/п	Содержание
1	Введение
2	Продукты получения
3	Область применения
4	Цель и назначение методики
5	Требования к проведению получения продуктов
6	Приборы и оборудование
7	Материалы и реактивы
8	Методика
9	Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств
10	Требования к безопасной эксплуатации
11	Заключение

1 Введение

Данная методика описывает процесс получения органических аэрогелей с заданными свойствами на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками. В методике описаны стадии получения органических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлены схемы необходимого оборудования.

2 Продукты получения

Продуктами получения являются органические аэрогели на основе альгината натрия с внедрёнными углеродными нанотрубками в форме микрочастиц.

3 Область применения

Полученные по данной методике органические аэрогели могут быть использованы как материалы для адсорбции газов (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками), материалы для адсорбции твердых модельных веществ (в порах аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками).

4 Цель и назначение методики

Целью настоящей методики является описание процесса получения органических аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками с заданными свойствами на основе альгината натрия в форме микрочастиц.

5 Требования к проведению получения продуктов

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления аэрогелей. Последовательность получения должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех исходных веществ, которые приведены в пункте “материалы и реактивы” (п. 7 методики). Используемые реагенты должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, концентрации и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки.

6 Приборы и оборудование

Магнитная мешалка, ультразвуковая ванна, гомогенизатор, автоклав, сверхкритический реактор высокого давления.

7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств приведена в таблице А.1.

Таблица А.1 – Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов, стоков и выбросов указанием их токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств

Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов и стоков	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)	Класс взрывоопасности	Характеристика пожароопасных свойств
1. Альгинат натрия	Безопасно	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
2. Масло вазелиновое	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Горючее
3. SPAN 80 (ПАВ)	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
4. Карбонат кальция	Безопасно	Не взрывоопасна	Не огнеопасен
5. Уксусная кислота	Раздражитель	Не взрывоопасен	Горючая
6. Гексан	Раздражитель		Горюч
7. Вода дистиллированная	Безопасна	Не взрывоопасна	Не огнеопасна
8. Этиловый спирт спирт	Раздражитель	Не взрывоопасен	Горюч
9. Диоксид углерода	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
10. Углеродные нанотрубки	Безопасен	Не взрывоопасен	Не огнеопасен
11. SLES 70 (ПАВ)	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
12. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен
13. Triton X-100	Слабый раздражитель	Не взрывоопасно	Не огнеопасен

8 Методика

- а) В конической колбе или химическом стакане приготовить 100 г нанодисперсии углеродных нанотрубок (варьирование концентраций от 0 масс. % до 2 масс. %) в воде с добавлением ПАВ

(варьирование типа ПАВ) из расчёта 12 г ПАВ на 1 кг воды. Для однородности нанодисперсии поставить стакан в ультразвуковую ванну, закрыть плёнкой Parafilm и оставить на 2 часа.

б) После получения однородной нанодисперсии в неё добавляется альгинат натрия для получения 3% раствора альгината натрия с углеродными нанотрубками в воде. Для равномерного перемешивания необходимо поставить стакан с раствором на магнитную мешалку, закрыть пленкой Parafilm и оставить на 24 часа до полного растворения альгината натрия.

в) После полного растворения альгината натрия, в раствор добавить 0,5475 г. карбоната кальция.

г) Для приготовления масляной фазы необходимо к 300 мл вазелинового масла добавить 1 масс% ПАВ SPAN 80. Тщательно перемешать с помощью лопастной мешалки.

д) Приготовление эмульсии А: к 1,3 г уксусной кислоты добавить 11,7 г вазелинового масла. Тщательно перемешать.

е) Раствор альгината натрия с углеродными нанотрубками, полученный на втором этапе смешать с масляной фазой. После чего добавить эмульсию А. Необходимо тщательно перемешать полученную смесь с помощью гомогенизатора Ultra Turrax. Гомогенизировать необходимо по следующей схеме: 20 секунд взбивать, 20 секунд перерыв. Повторить 5 раз. Во время перемешивания образуются частицы геля.

ж) Полученные частицы геля с внедрёнными углеродными нанотрубками необходимо отмыть от вазелинового масла, для чего раствор необходимо 3 раза отцентрифугировать. После каждого центрифугирования слить верхнюю жидкую фазу (масло) и залить гексаном. Если после трех процедур наблюдается наличие масла, процедуру повторить.

з) Затем необходимо отмыть частицы от гексана, для чего раствор необходимо 3 раза отцентрифугировать. После каждого центрифугирования слить верхнюю жидкую фазу (гексан) и залить дистиллированной водой.

и) Замена растворителя. Необходимо заменить воду (которая не растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода) на этиловый спирт. Замена идет пошагово в следующих соотношениях (вода%: спирт%): 10:90, 30:70, 50:50, 70:20, 90:10. На последнем этапе залить 100% этилового спирта. После каждого шага необходимо оставить растворы на перемешивание на шейкере на час.

к) Готовые сферические частицы геля с внедрёнными углеродными нанотрубками поместить в реактор, предварительно заполненный на 1/3 объема растворителем. Эскиз и схема реактора представлены на рисунках А.1 и А.2, соответственно. Следуя инструкции по эксплуатации установки сверхкритической сушки, реактор необходимо герметизировать, включить нагревательную рубашку и выдержать в течение 30 мин для установления температуры 40 °С и давления 100 атм.

л) Для набора давления открыть вентиль подачи диоксида углерода. Повышение давления необходимо отслеживать с помощью манометра. Набрать давление 60 атм. Закрыть вентиль. Включить мембранный насос. Снова открыть вентиль и набрать давление 80 атм. Выставить частоту мембранного насоса на 10 и подождать, пока не установится давление. Затем необходимо постепенно повышать мощность для достижения необходимого давления.

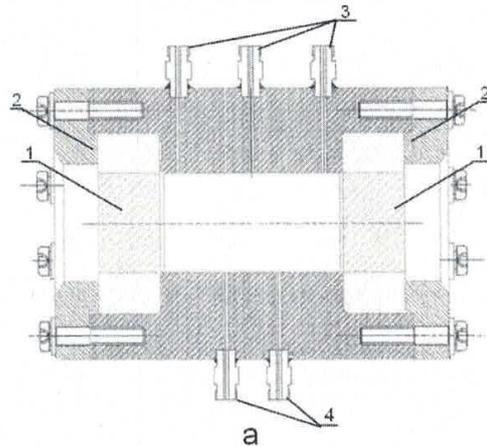


Рисунок А.1 – Сверхкритический реактор. Эскиз реактора:

1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2- боковые фланцы, 3 – входные патрубки,
4 – выходные патрубки

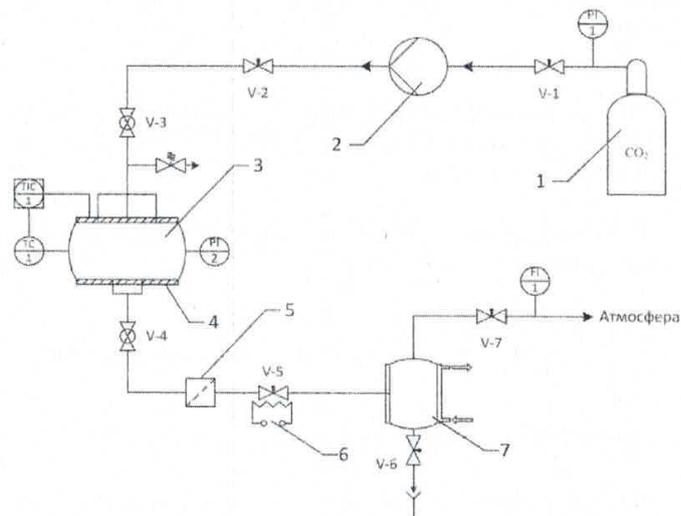


Рисунок Д.2 – Схема установки: 1- баллон с жидким CO₂; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термодатчик; FI – расходомер

м) Вытеснение растворителя из объема реактора происходит в течение 1 часа при давлении 100 атм, температуре 40 °С и расходе сверхкритического диоксида углерода 100 н.л/ч, сбор растворителя необходимо осуществлять в сепараторе.

н) Для начала процесса сушки набрать необходимое давление (120-180 атм). Сверхкритическая сушка проводится в течение 8 часов при давлении 120-180 атм, температуре 40-70 °С, расходе сверхкритического диоксида углерода 32 - 72 н.л/ч.

о) Спуск давления производить в течение 1 часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 - 80 н. л/ч.

9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры и давления среды осуществляется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Для измерения потока выходящего газа используется расходомер(FI-1). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями V-4 и V-5.

10 Требования к безопасной эксплуатации

Таблица А.2 – Требования к безопасной эксплуатации

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества -%масс.), отходов производств	Класс опасности (ГОСТ 12.1.07-76)	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность паров газа по воздуху	Удельный вес для твердых и жидких веществ в г/см ³	Растворимость в воде, % масс
1. Альгинат натрия	4	Твердое вещество	Не определена	1,52	100
2. Масло вазелиновое	3	Жидкость	Не определена	0,88	0
3. Карбонат кальция	4	Твердое вещество	Не определена	1,60	0.00015 г/100 мл
4. SPAN 80 (ПАВ)	3	Жидкость	Не определена	Не определена	0
5. Уксусная кислота	3	Жидкость	2,07	1,053	100

6. Гексан	3	Жидкость	2,97	0,60	0,00095 г/100 г		
7. Этиловый спирт	3	Жидкость	1,59	0,82	100		
8. Диоксид углерода	4	Газ	1,51	Не определен	1600 мг/л		
9. Углеродные нанотрубки	3	Твердое вещество	Не определена	0,15	0		
10. SLES 70 (ПАВ)	3	Паста	Не определена	1,04	100		
11. Бис (ацилоксиэтил)-гидроксиэтил-метил-аммоний-метосульфат	3	Твердое вещество	Не определена	Не определена	100		
12. Triton X-100	3	Вязкая жидкость	Не определена	1,07	100		
Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, С°					
Воды (да, нет)	Кислая среда	Кипения	Плавления	Самовоспламенения	Воспламенения	Вспышки	Начала экзотермического разложения
1. нет	нет	-	230	410	275	Не определена	350
2. нет	нет	360	32	290	Не определена	185.5	Не определена
3. нет	нет	1495	825	-	-	Не определена	700

4. нет	нет	579.3	50	330	170	186.2	Не определена
5. нет	нет	118	16	454	68	38	324
6. нет	нет	68	-95	240	-25.7	-22	Не определена
7. нет	нет	78,37	-114	400	18	13	87
8. нет	нет	-57	-78	Не определена	Не определена	Не определена	Не определена
9. нет	нет	-	-	-	-	-	-
10. нет	нет	-	125	350	180	230	Не определена
11. нет	нет	200	120	-	-	-	Не определена
12. нет	нет	200	6	Не определена	Не определена	251	Не определена
ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений			Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)			Литература	
Гексан: max. 60 мг/м ³			При воздействии больших концентраций гексана наблюдаются наркоз, кома, остановка дыхания.			http://www.chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=653	
Этиловый спирт: max. 5 мг/м ³			Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение			http://ru.wikipedia.org http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html	

	функций как спинного, так и продолговатого мозга.	
--	---	--

Для работы с гексаном и этиловым спиртом в лаборатории есть все необходимые условия – принудительная вытяжка, латексные перчатки, медицинские маски.

11 Заключение

В результате проведения процессов получения, сушки микрочастиц аэрогеля с внедрёнными углеродными нанотрубками не происходит: вредных выбросов в атмосферу, образования твердых и жидких отходов и их сбрасывание в сточные воды. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком.

Ведущий инженер
МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



Д.Д. Ловская