

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Худеев Илларион Игоревич

Энерго- и ресурсосбережение в процессе сверхкритической сушки

05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Меньшутина Наталья Васильевна

Москва – 2021

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор	13
1.1 Характеристики, применение и особенности процессов получения аэрогелей на основе оксидов металлов.....	13
1.2 Процесс сверхкритической сушки	18
1.3 Этапы процесса сверхкритической сушки и их моделирование	22
1.4 Установки для проведения процесса сверхкритической сушки.....	35
1.5 Интенсификация массообменных процессов, протекающих в среде сверхкритического флюида.....	46
1.5.1 Оптимизация режимно-технологических параметров.....	48
1.5.2 Применение ультразвуковых колебаний для интенсификации сверхкритических процессов	53
1.5.3 Установки для проведения сверхкритических процессов с применением ультразвуковых колебаний	57
1.6 Постановка задачи исследования	63
Глава 2 Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей на основе оксида алюминия и диоксида кремния.....	67
2.1 Процесс получения аэрогелей на основе оксида алюминия	67
2.2 Исследование трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода».....	70
2.3 Исследование процессов гелеобразования при получении аэрогелей на основе оксида алюминия	73
2.4 Исследование физико-химических и структурных характеристик аэрогелей на основе оксида алюминия	77

2.5	Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и их характеристики.....	85
Глава 3	Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки.....	89
3.1	Разработка установки для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии.....	89
3.2	Методы интенсификации процесса сверхкритической сушки.....	92
3.3	Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл.....	95
3.3.1	Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением метода оптимизации режимно-технологических параметров.....	95
3.3.2	Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением импульсов давления.....	98
3.3.3	Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением ультразвуковых колебаний.....	100
3.4	Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл.....	103
3.4.1	Экспериментальное исследование кинетики процесса сверхкритической сушки.....	103
3.4.2	Исследования влияния параметров процесса на кинетику сверхкритической сушки.....	105
3.4.3	Интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами.....	116
3.5	Рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки.....	120
Глава 4	Оптимизация процесса сверхкритической сушки с применением моделирования.....	123

4.1 Математическое описание кинетики процесса сверхкритической сушки.....	123
4.1.1 Уравнения модели.....	123
4.1.2 Физико-химические свойства диоксида углерода, изопропанола и смеси «диоксид углерода – изопропанол»	126
4.1.3 Численный метод решения уравнений математической модели	129
4.1.4 Результаты расчета физико-химических свойств системы	131
4.1.5 Результаты расчетов кинетики процесса сверхкритической сушки.....	133
4.2 Математическое моделирование ультразвуковых колебаний в среде сверхкритических флюидов	138
4.2.1 Математическая модель	138
4.2.2 Численный метод решения уравнений математической модели	140
4.2.3 Результаты вычислительного эксперимента.....	142
4.3 Оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке.....	145
4.3.1 Пилотная установка сверхкритической сушки объемом 70 л....	146
4.3.2 Расчет себестоимости.....	147
4.3.3 Результаты оптимизации.....	153
Выводы	158
Список литературы	160

Введение

Актуальность работы. В соответствии с указом президента «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 наукоемких отраслей экономики. К таким материалам можно отнести аэрогель – высокопористый твердый материал, обладающий развитой площадью удельной поверхности и низкой плотностью. Аэрогели находят широкое применение в различных областях, их можно использовать в качестве материалов для звуко- и теплоизоляции, накопителей энергии, чувствительных материалов в газовых датчиках, сорбентов газов, сорбентов для ликвидации разливов нефти. Данный материал получают в некоторых странах в промышленном масштабе в качестве высокоэффективного теплоизоляционного материала. Следует отметить, подобное производство существует на территории Российской Федерации. Сотрудники РХТУ им. Д.И. Менделеева разработали технологию производства теплоизоляционного материала на основе аэрогеля и передали технологию компании ООО «Ниагара», которая выпускает данный продукт. Для получения аэрогелей необходимо проведение процесса сверхкритической сушки (СКС). Данный процесс является технологически сложным, наукоемким, энерго- и ресурсозатратным. Одной из наиболее важных задач является интенсификация и оптимизация таких процессов с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных расходов [1–5].

Данная работа посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям энерго- и ресурсосбережения, интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей. Для интенсификации процесса применяются различные режимно-технологические и аппаратурно-конструктивные методы. Такие методы могут быть использованы при решении задач как оптимизации существующих производств, так и проектирования новых. Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, соглашение № 075-03-2020-232/3 (FSSM-2020-0003).

Степень разработанности темы. Энерго- и ресурсосбережению, оптимизации химико-технологических процессов всегда уделялось большое внимание. Работы В.В. Кафарова, А.И. Бояринова, В.П. Мешалкина, И.Н. Дорохова посвящены оптимизации и интенсификации классических химико-технологических процессов. Следует отметить, что процесс сверхкритической сушки аэрогелей является новым и только вводится на производство. Поэтому в российской и зарубежной научной литературе практически отсутствуют работы посвященные энерго- и ресурсосбережению, оптимизации и интенсификации процесса сверхкритической сушки.

Цель работы заключалась в теоретических и экспериментальных исследованиях энерго- и ресурсосбережения, интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей.

Задачи работы. Для достижения цели поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Исследование получения аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристик:

- построение фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» при температуре 298 К и атмосферном давлении;
- исследование влияния состава трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» на процесс образования гелей на основе оксида алюминия;
- исследование влияния состава трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» на образование структуры аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристик.

2. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл:

- разработка установки объемом 22 мл для проведения процесса сверхкритической сушки при воздействии ультразвуковых колебаний;
- исследование влияния расхода диоксида углерода, температуры и давления на процесс сверхкритической сушки;

- исследование влияния импульсного изменения давления на процесс сверхкритической сушки;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на процесс сверхкритической сушки.

3. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл:

- разработка экспериментальной методики исследования кинетики процесса сверхкритической сушки;
- исследование влияния увеличения объема жидкой фазы в ходе этапа набора давления на процесс сверхкритической сушки;
- исследование влияния ступенчатого и импульсного изменения расхода диоксида углерода на кинетику процесса сверхкритической сушки;
- исследование влияния температуры на кинетику процесса сверхкритической сушки.

4. Математическое моделирование кинетики процесса сверхкритической сушки:

- разработка математической модели кинетики процесса сверхкритической сушки;
- разработка компьютерной программы расчета кинетики процесса сверхкритической сушки на языке Python (Jupyter Notebooks);
- расчет и исследование влияния расхода диоксида углерода, температуры и давления на процесс сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл;
- расчет и исследование влияния ступенчатого, импульсного изменения расхода диоксида углерода и температуры на кинетику процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл;
- сравнение результатов расчета с экспериментальными.

5. Математическое моделирование ультразвуковых колебаний в среде сверхкритического флюида с использованием пакета программ Ansys Fluent:

- разработка математического описания гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на распределение скоростей сверхкритического диоксида углерода в аппарате;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на интенсивность массопереноса в смеси «диоксид углерода – изопропанол» в аппарате высокого давления объемом 22 мл.

6. Разработка метода и программы расчета экономической эффективности процесса сверхкритической сушки:

- выбор критерия оптимизации;
- расчет экономической эффективности процесса сверхкритической сушки;
- технико-экономическая оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л.

Научная новизна. Исследована трехкомпонентная система «эпихлоргидрин – этанол – вода», которая образуется в ходе получения гелей на основе оксида алюминия, при температуре 298 К и атмосферном давлении. Исследован процесс гелеобразования при получении аэрогелей на основе оксида алюминия и предложены механизмы их структурообразования. Проведено всестороннее исследование физико-химических свойств полученных аэрогелей. Установлены закономерности, влияющие на свойства гелей и аэрогелей на основе оксида алюминия.

Исследованы следующие методы интенсификации процесса сверхкритической сушки: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура, давление), импульсное изменение параметров процесса (давление), наложение полей (ультразвуковые колебания), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами. Проанализировано влияние методов интенсификации на следующие этапы процесса сверхкритической сушки: набор давления, вытеснение растворителя из свободного

объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах гелей, что позволило дать рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки.

Разработана математическая модель описания кинетики процесса сверхкритической сушки. В модели рассматривается массоперенос внутри геля, в пограничном слое геля и свободном объеме аппарата. Математическое описание применимо для гелей различных типов в форме цилиндров, сфер и плоскопараллельных тел.

Разработана математическая модель для описания гидродинамики, процессов тепло- и массопереноса в среде сверхкритических флюидов при ультразвуковом воздействии. Математическая модель основана на положениях механики сплошных сред. Она позволяет получить эпюры скоростей, распределения концентраций в каждой точке аппарата.

Разработан метод расчета экономической эффективности процесса сверхкритической сушки, который включает математическую модель описания кинетики процесса сверхкритической сушки.

Практическая значимость. Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей на основе оксида алюминия. Структурные характеристики аэрогелей могут быть изменены в зависимости от параметров синтеза, что дает возможность применять данный материал в различных приложениях.

Проведен комплекс экспериментальных исследований по интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей на установках объемом 22 и 250 мл. Полученные результаты могут быть использованы для установок сверхкритической сушки различного масштаба.

Разработана установка для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии, что было осуществлено впервые для сушки аэрогелей.

Разработана компьютерная программа для описания кинетики процесса сверхкритической сушки. Данная программа может быть использована для

исследования влияния как характеристик высушиваемого материала, так и параметров процесса на процесс сверхкритической сушки.

Разработана компьютерная программа для оценки экономической эффективности процесса. Компьютерная программа была использована для оптимизации процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л.

Методология и методы исследования. Для достижения целей диссертационной работы были использованы методы: азотной порометрии для определения структурных характеристик материалов; просвечивающей электронной микроскопии; гелиевой пикнометрии для определения истинной плотности; математического моделирования с использованием положений механики сплошных сред; методы и инструменты графического и численного анализа полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту. Результаты экспериментальных исследований процессов получения аэрогелей на основе оксида алюминия с использованием золь-гель метода. Результаты экспериментальных исследований фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода», которая образуется в процессе гелеобразования, при температуре 298 К и атмосферном давлении. Результаты исследований влияния параметров получения на процесс гелеобразования и структурные характеристики аэрогелей.

Установка объемом 22 мл разработанная для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии.

Результаты исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки на установках объемом 22 и 250 мл при использовании следующих методов: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура, давление), импульсное изменение параметров процесса (давление), наложение полей (ультразвуковые колебания), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами.

Математическая модель и компьютерная программа, разработанная на языке Python (Jupyter Notebooks), описания кинетики процесса сверхкритической сушки.

Результаты исследования влияния ультразвуковых колебаний на распределение скоростей сверхкритического диоксида углерода и на массоперенос в смеси «диоксид углерода – изопропанол» в аппарате высокого давления объемом 22 мл с использованием пакета программ Ansys Fluent.

Разработка метода и компьютерной программы расчета оценки экономической эффективности процесса сверхкритической сушки. Оптимизация процесса сверхкритической сушки на примере установки объемом 70 л.

Степень достоверности результатов подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных аналитических методов и стандартизированных методик. Для математической модели кинетики процесса сверхкритической сушки проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были доложены на IX, X, XI Научно-практических конференциях с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Сочи, 2017 г; Ростов-на-Дону, 2019 г; Новосибирск, 2021 г); Международном онлайн семинаре Aerogels (Гамбург, Германия, 2020 г); XX Международной золь-гель конференции (Санкт-Петербург, 2019 г); 21 Конференции по совмещению процессов, моделированию и оптимизации для энергосбережения и сокращения загрязнений PRES (Прага, Чехия 2018 г); IX, XI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015 г, 2017 г); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017 г), VII Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов» (Архангельск, 2016 г). Работа является победителем программы Молодежного научно-инновационного конкурса «УМНИК» (2019-2021 гг).

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д.т.н., профессору Н.В. Меньшутинной, старшему научному сотруднику, к.т.н.

А.Е. Лебедеву, сотрудникам кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, сотрудникам кафедры кибернетики химико-технологических процессов, принимавшим участие в обсуждении данной работы.

Аналитические исследования полученных аэрогелей выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева и оборудовании Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Характеристики, применение и особенности процессов получения аэрогелей на основе оксидов металлов

Аэрогель – это высокопористый твердый материал, обладающий развитой площадью удельной поверхности и низкой плотностью. Аэрогели находят широкое применение в различных областях, их можно использовать в качестве материалов для звуко- и теплоизоляции [6], накопителей энергии [7], чувствительных материалов в газовых датчиках [8], сорбентов газов [9], сорбентов для ликвидации разливов нефти [10].

Аэрогели различают по природе их происхождения. Одним из типов аэрогелей являются аэрогели на основе оксидов металлов. Они обладают большой площадью удельной поверхности 200-840 м²/г и низкой плотностью 0.03-0.30 г/см³ [11–14]. Применение аэрогелей на основе оксидов металлов в качестве катализаторов обусловлено развитой удельной поверхностью и, следовательно, большим количеством активных центров. В работах [12,15] аэрогели на основе оксида алюминия использовали как катализаторы реакций восстановления NO, окисления CO и окисления углеводородов. Кроме того, аэрогели на основе оксида алюминия использовали как носители катализаторов на основе кобальта и никеля для тех же реакций [16,17]. Степень конверсии NO, CO и углеводородов на представленных катализаторах достигает 60-70 %. Такие реакции протекают в каталитических устройствах при очистке выхлопных газов автомобилей, поэтому аэрогели на основе оксида алюминия могут заменить используемые в данной области благородные металлы. Следует отметить, что аэрогели на основе оксида алюминия сохраняют высокую площадь удельной поверхности вплоть до 1073 К [11,18], что очень важно для каталитических реакций, так как большинство протекают при повышенных температурах.

Аэрогели на основе оксидов металлов имеют низкий коэффициент теплопроводности и отличаются температурной стойкостью, что делает их перспективными для применения в качестве высокотемпературной теплоизоляции. Например, в работе [13] показано, что аэрогели на основе оксида алюминия имеют

низкий коэффициент теплопроводности при различных температурах: 29, 98 и 298 мВт/м·К при 303 К, 673 К и 1073 К, соответственно. В работах [19,20] изучено влияние термической обработки на аэрогели на основе оксида алюминия и аэрогели на основе смесей оксидов алюминия, циркония и иттрия. Было выявлено, что указанные материалы при этом сохраняют свою внутреннюю структуру и низкий коэффициент теплопроводности. Так после термической обработки при 873 К коэффициент теплопроводности в среднем увеличивается с 26-36 мВт/м·К до 27-38 мВт/м·К, а при 1473 К – до 32-43 мВт/м·К.

В ходе получения аэрогелей могут быть выделены следующие основные этапы: получение раствора исходного вещества, получение геля, замена растворителя, процесс сверхкритической сушки (рисунок 1.1).

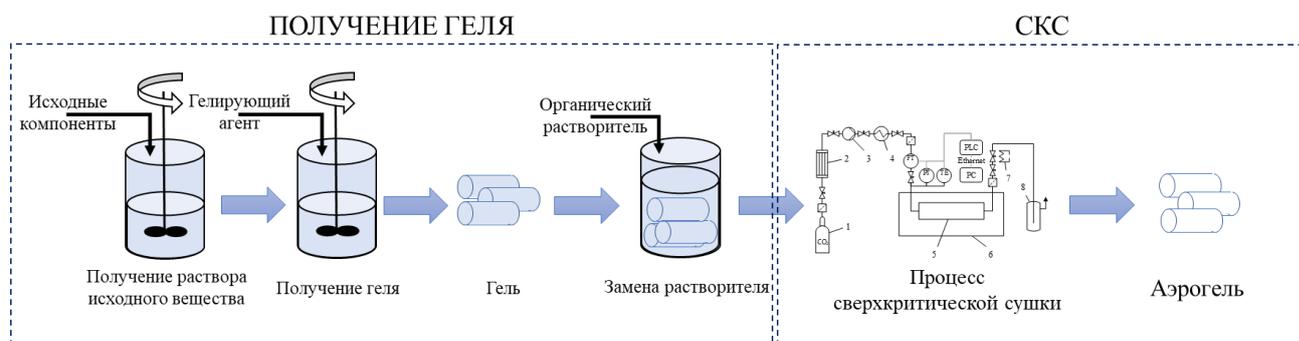
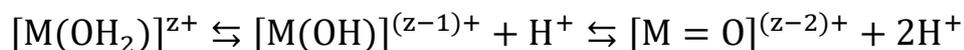


Рисунок 1.1 – Основные этапы получения аэрогеля

Гели на основе оксидов металлов получают с помощью золь-гель процесса с использованием двух подходов. В первом подходе [14,21] в качестве прекурсоров используются алкоксиды металлов, а катализаторами процесса являются кислоты и основания [22,23]. Большинство алкоксидов металлов обладают повышенной чувствительностью к влаге, свету и температуре, что затрудняет их применение при получении гелей. Во втором подходе [24,25] в качестве прекурсоров используются простые неорганические соли, такие как нитраты и хлориды, а инициатором золь-гель процесса являются эпоксиды [26,27]. Конечные характеристики аэрогелей на основе оксидов металлов, получаемых по тому или другому подходу проведения золь-гель процесса, являются схожими [28,29]. Поэтому использование неорганических солей является более предпочтительным вариантом.

Для получения аэрогелей на основе оксидов металлов с заранее заданной структурой необходимо глубокое понимание процесса гелеобразования. При растворении солей в воде катион металла (M^{z+}) гидролизуется окружающими молекулами воды и устанавливается следующее подвижное равновесие:



В зависимости от степени гидролиза в координационной сфере комплекса металла могут образовываться три типа лигандов: аква- ($M(OH_2)$), гидроксо- ($M(OH)$) и оксо- ($M=O$) лиганды. Степень гидролиза зависит от нескольких факторов: формальный заряд катиона (z), электроотрицательность металла, координационное число катиона, рН раствора. Далее представлено влияние рН и формального заряда катиона z на тип присутствующих в водном растворе лигандов (рисунок 1.2).

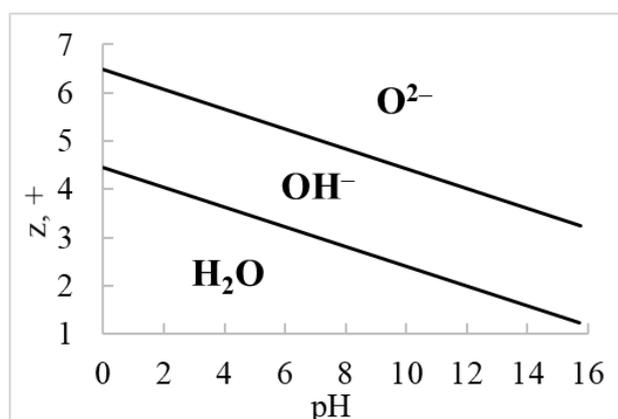


Рисунок 1.2 – Зависимость типа комплекса металла от формального заряда катиона z и рН раствора

Катионы металлов с зарядом $z < +4$ имеют тенденцию образовывать комплексы с гидроксо- или аквалигандами, в то время как катионы с зарядом $z > +5$ образуют комплексы с гидроксо- или оксолигандами. При $z = +4$ металлы могут образовывать комплексы с любым лигандом в координационной сфере. Кроме того, при определенных значениях рН в растворе могут присутствовать комплексы металлов, в координационной сфере которых одновременно находятся аква- и гидроксиллиганды или гидроксо- и оксолиганды.

Полученные в ходе реакции гидролиза комплексы металлов могут быть сконденсированы путем изменения условий среды, например, изменение

температуры или pH раствора. Конденсация комплексов металлов может протекать по двум механизмам: оксоляция и оляция. Процесс конденсации по механизму оксоляции приводит к образованию оксо-связей между катионами металлов М-О-М. Такой процесс конденсации наблюдается, когда в координационной сфере комплекса металла отсутствует аква-лиганд. Как правило, это происходит с комплексами металлов в координационной сфере которых находятся оксо- и гидроксиллиганды $[\text{MO}_x(\text{OH})_{\text{N}-x}]^{(\text{N}+x-z)-}$, где $x < \text{N}$. Когда металл валентно ненасыщен происходит нуклеофильное присоединение с М-ОН, М=О в качестве нуклеофила. Когда металл валентно насыщен происходит нуклеофильное замещение с М-ОН в качестве нуклеофила и OH^- или H_2O в качестве уходящих групп. Процесс конденсации по механизму оляции приводит к образованию гидроксо-связей между катионами металлов М-ОН-М. Такой процесс конденсации происходит с комплексами металлов, в координационной сфере которых находятся гидроксо- и аквалиганды $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{\text{N}-h}]^{(z-h)+}$, где $h < \text{N}$. Механизм процесса оляции соответствует нуклеофильному замещению, в котором М-ОН представляет собой нуклеофил, а H_2O уходящую группу. Далее может произойти электрофильная перегруппировка, в ходе которой образованная гидроксо-связь переходит в оксо-связь. Таким образом, в ходе конденсации по механизму оляции может произойти образование как гидроксо-, так и оксо-связей между катионами металлов.

Как указано выше, при использовании неорганических солей в качестве прекурсоров инициаторами золь-гель процесса являются эпоксиды. Использование эпоксидов приводит к постепенному и равномерному увеличению pH раствора, что способствует образованию стабильного золя, а затем связанной структуры геля [20,30]. Конечная структура гелей на основе оксидов металлов зависит от типа используемой соли и ее количества, количества воды, эпоксида и его количества, типа используемых растворителей – среды для реакций гидролиза и конденсации, и их количества.

В работах по получению аэрогелей на основе оксидов алюминия (III) [11,12], циркония (IV) [28], гадолиния (III) [29], никеля (II) [25], хрома (III) [31], цинка (II)

[24], железа (III) [27] и смесей таких оксидов [32] в качестве солей используют нитраты и хлориды. В таких исследованиях показано, что тип соли оказывает влияние на структуру геля (рисунок 1.3).

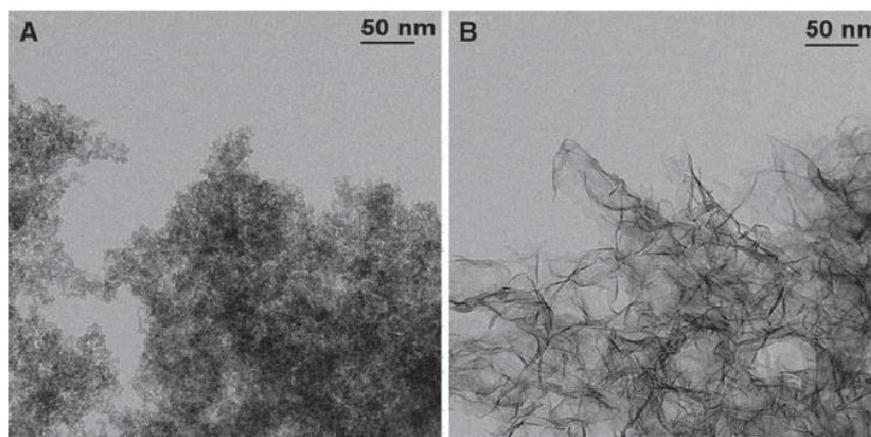


Рисунок 1.3 – Снимки просвечивающей электронной микроскопии для гелей, полученных из нитрата алюминия (А) и хлорида алюминия (Б)

При использовании нитрата алюминия структура геля состоит из сферических частиц размером 5-15 нм, которые образуют цилиндрические поры. При использовании хлорида алюминия структура геля состоит из частиц в форме пластин толщиной 2-5 нм различной длины, которые образуют щелевидные поры.

В золь-гель процессе эпоксид реагирует с гидратированными ионами металлов. Скорость реакции зависит от размера эпоксидного цикла (трех- или четырехчленные циклические эфирные кольца) и от количества и типа заместителей в эпоксидном кольце. Большее циклическое эфирное кольцо 1,3-эпоксида менее реакционно, чем кольцо 1,2-эпоксида. В результате реакции, связанные с раскрытием цикла 1,3-эпоксидов протекают медленнее, чем реакции с 1,2-эпоксидами [25]. Время гелеобразования для 1,3-эпоксидов больше, чем для 1,2-эпоксидов. Присутствие функциональных групп на атомах углерода в эпоксидном кольце может сильно влиять на процесс раскрытия кольца за счет как стерических, так и электронных эффектов. В результате время гелеобразования может значительно различаться для различных производных 1,2-эпоксида в зависимости от заместителя в кольце.

Физико-химические свойства растворителей, такие как поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость и дипольный момент оказывают

влияние на скорость гелеобразования, структуру геля и процесс сверхкритической сушки. В работе [27] были проведены исследования о влиянии растворителя на процесс образования гелей на основе оксида железа. Использование полярных протонных растворителей (например, вода, спирты) в качестве среды для реакций гидролиза и конденсации является наиболее подходящим вариантом. Водородные связи таких растворителей способствуют равномерному росту конденсированной фазы, что приводит к образованию развитой высокопористой структуры геля. Полярные апротонные растворители могут быть использованы для получения гелей, однако некоторые из них (например, ацетон) приводили к образованию осадков или не приводили к образованию конденсированной фазы вовсе. Вероятно, в таком случае скорость роста геля была слишком быстрой, что приводило к образованию осадка, либо кластеры не достигали достаточного размера, чтобы создать общую структуру геля. Использование неполярных растворителей не привело к образованию гелей.

1.2 Процесс сверхкритической сушки

Заключительным этапом получения аэрогелей является сушка гелей. Ввиду того, что диаметр пор геля равен 2-100 нм, величина капиллярного давления внутри пор может достигать 1000 бар [33]. Такое давление вызывает «схлопывание» пор в ходе тепловой сушки, растрескивание образца и его значительную усадку [34]. Сублимационная сушка гелей позволяет получить высокопористый материал, но тем не менее первоначальная структура геля разрушается. Кристаллы, образующиеся внутри геля при замораживании растворителя, могут повлечь за собой образование макропор и, следовательно, уменьшение площади удельной поверхности [35]. В отличие от представленных способов, применение сверхкритических флюидов для сушки гелей позволяет получать аэрогели, которые обладают всеми необходимыми свойствами, такими как высокая площадь удельной поверхности, высокая пористость и низкая плотность. Процесс сушки в среде сверхкритических флюидов называется сверхкритической сушкой, он отличается от других способов тем, что в ходе процесса в пористой структуре геля

не образуется границы раздела фаз. Схематически изменение геометрии пор представлено на рисунке 1.4.

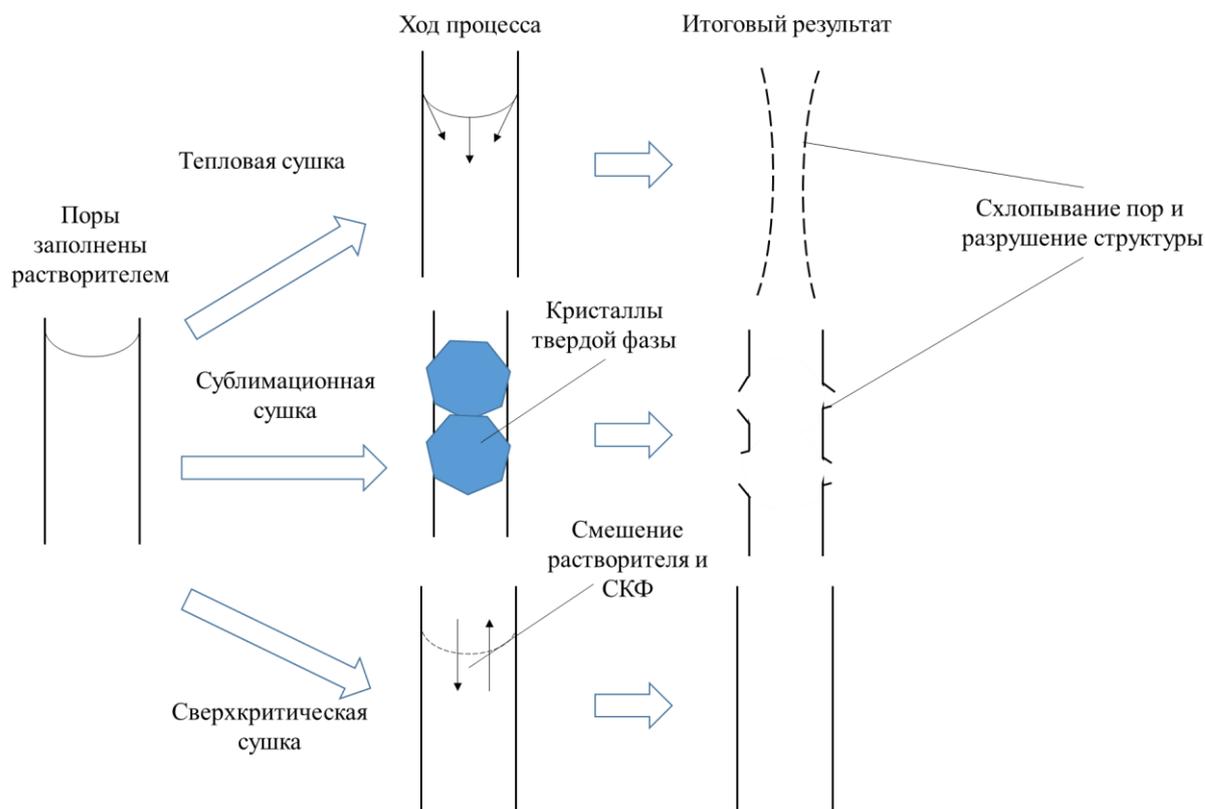


Рисунок 1.4 – Изменение геометрии пор в ходе проведения сушки

Сверхкритический флюид это состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой [36,37]. Сверхкритический флюид обладает свойствами газов, такими как высокая скорость диффузии, низкая вязкость, сжимаемость, и свойствами жидкостей: высокая плотность и высокая растворяющая способность. Данные свойства обуславливают высокую интенсивность массопереноса в среде сверхкритического флюида. Это позволяет сверхкритическим флюидам проникать в пористые тела, что важно для таких процессов, как сушка. Следует отметить, что после проведения процесса сверхкритические флюиды и растворенные в них вещества разделяются при сбросе давления. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах [38]. Для реализации процессов в среде сверхкритических флюидов используются возобновляемые, экологически безопасные материалы. Применение

сверхкритических флюидов для целого ряда химико-технологических задач позволяет максимизировать выход целевого продукта и свести к минимуму отходы производств. Сверхкритические флюиды стали широко использовать только с 1980-х годов, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для работы со сверхкритическими флюидами широкодоступными.

На данный момент сверхкритический диоксид углерода занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ [39]. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко ($T_{кр} = 304.1 \text{ К}$, $P_{кр} = 73.7 \text{ бар}$), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. На рисунке 1.5 представлена фазовая диаграмма диоксида углерода, кривая конденсации соответствует устойчивому равновесию жидкой и газообразной фазы. Точки, лежащие на этой кривой, соответствуют параметрам перехода из жидкого состояния в газообразное и, наоборот, в критической точке исчезает различие между жидкостью и газом и вещество переходит в сверхкритическое состояние. В окрестности критической точки система характеризуется аномальной восприимчивостью к изменениям внешних параметров, так, например, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоемкости резко возрастают [36].

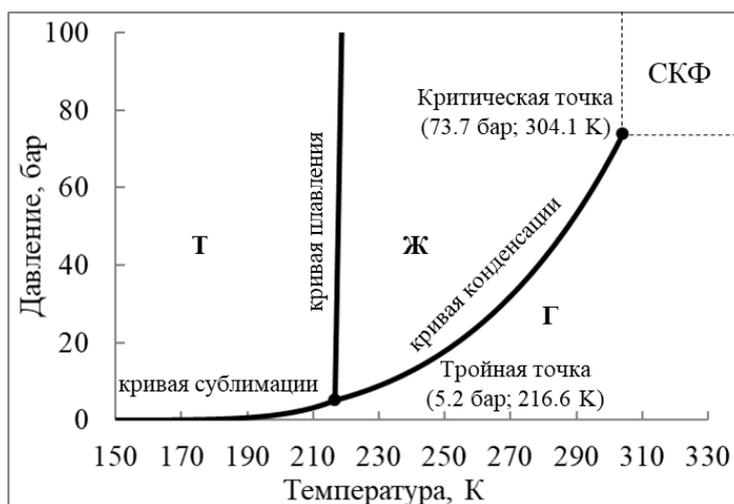


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния диоксида углерода

Из всех сверхкритических процессов сверхкритическая сушка заняла особое место [40–42]. Данный процесс проводится с целью получения высокопористых

материалов – аэрогелей [43,44]. Проведение сверхкритической сушки возможно по двум различным подходам. Первый подход – высокотемпературная сверхкритическая сушка. В данном случае растворитель, содержащийся в порах геля, переводят в сверхкритическое состояние с помощью герметизации аппарата высокого давления, повышения температуры выше критической (для растворителя) и изотермического сброса давления. При использовании такого подхода могут быть получены аэрогели различной природы, в том числе на основе диоксида кремния, на основе оксидов металлов [45,46]. Однако, данная сушка сложна в организации в силу повышенной взрывоопасности и высокой химической агрессивности используемых сверхкритических флюидов.

Второй подход – это низкотемпературная сверхкритическая сушка. В этом случае для устранения границы раздела фаз внутри пор высушиваемого геля используется сушильный агент, критические параметры которого намного ниже критических параметров растворителя, содержащегося в геле. Важно, чтобы сушильный агент образовывал гомогенную смесь с растворителем, находящимся в порах геля. В большинстве случаев в качестве сушильного агента используется диоксид углерода [47–52]. В ходе процесса низкотемпературной сушки происходит диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода. По завершении процесса давление снижается и диоксид углерода переходит в газообразное состояние, а исходная структура геля остается без изменений [46,53,54].

Проведение процесса сверхкритической сушки с использованием диоксида углерода в качестве сушильного агента можно разделить на следующие этапы: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, сброс давления. Каждый из этапов имеет свои особенности. Для четкого представления процесса необходимо экспериментальное и теоретическое исследование всех его этапов.

1.3 Этапы процесса сверхкритической сушки и их моделирование

Этап набора давления

Для проведения процесса сверхкритической сушки образцы гелей помещаются в аппарат высокого давления, после чего проводится этап набора давления. Этап набора давления осуществляется путем подачи диоксида углерода в аппарат с помощью насоса. Давление повышается до тех пор, пока смесь органического растворителя, находящегося внутри геля, и диоксида углерода не перейдет в сверхкритическое состояние. При смешивании газообразного диоксида углерода с жидким органическим растворителем изменяются плотности жидкой и газовой фаз, молярный объем жидкой фазы увеличивается относительно молярного объема газовой фазы, происходит резкое изменение фазового состава системы. Такие физико-химические изменения свойств смеси приводят к увеличению объема жидкой фазы системы, и значительный объем жидкой фазы, насыщенный органическим растворителем, покидает образцы гелей. Для повышения эффективности этапа набора давления необходимо изучить явление увеличения объема жидкой фазы, возникающее в ходе смешивания диоксида углерода с растворителем, содержащимся внутри геля.

В работе [55] экспериментально доказано, что растворение газов в органических растворителях приводит к увеличению объема жидкой фазы. Увеличение объема жидкой фазы хорошо изучено [56] и применяется в добыче нефти [57–59]. Изменение физико-химических свойств системы, приводящее к увеличению объема жидкой фазы, сильно зависит от способности жидкости растворять диоксид углерода, которая в свою очередь зависит от полярности смешивающихся сред. Жидкости, такие как метанол, гексан и большинство других органических растворителей, растворяют значительное количество диоксида углерода (рисунок 1.6), что приводит к увеличению объема жидкой фазы и изменению свойств жидкости [60]. А при достижении определенных параметров органические растворители и диоксид углерода неограниченно смешиваются, система переходит из двухфазной области в однофазную.

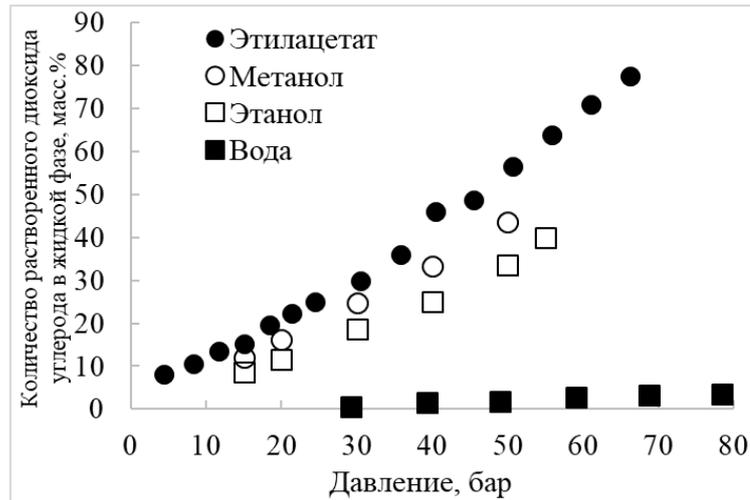


Рисунок 1.6 – Растворимость диоксида углерода в разных жидкостях при 313.15 К [56,61]

Полярные растворители, такие как вода плохо растворяют диоксид углерода. В основном для получения аэрогелей в процессе сверхкритической сушки в качестве органических растворителей используются метанол [62,63], этанол [64,65], изопропанол (ИПС) [12,66,67], ацетон [68,69], гексан [70,71]. Поэтому далее будут обсуждаться бинарные системы «диоксид углерода – органический растворитель». Как отмечалось ранее, в процессе растворения диоксида углерода в органических растворителях происходит изменение физико-химических свойств системы таких, как плотность жидкой фазы, что является очень важным на этапе набора давления. На рисунке 1.7 представлено изменение плотности систем «диоксид углерода – органический растворитель».

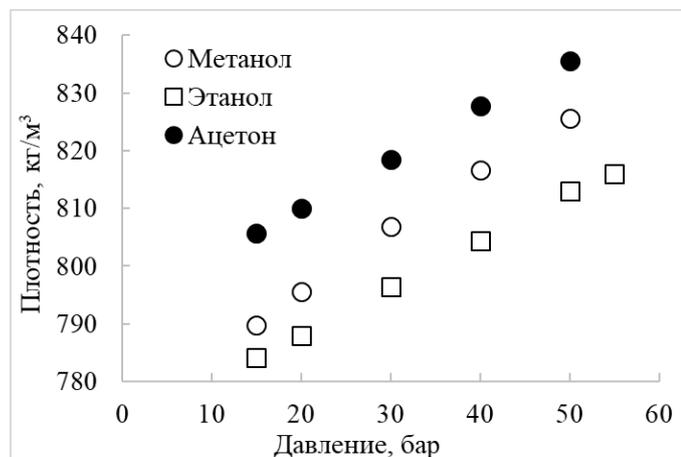


Рисунок 1.7 – Изменение плотности жидкой фазы при растворении диоксида углерода в органическом растворителе при температуре 313.15 К [56,61,72]

Зависимость увеличения объема жидкой фазы при растворении диоксида углерода в органических растворителях при повышении давления представлены на рисунке 1.8.

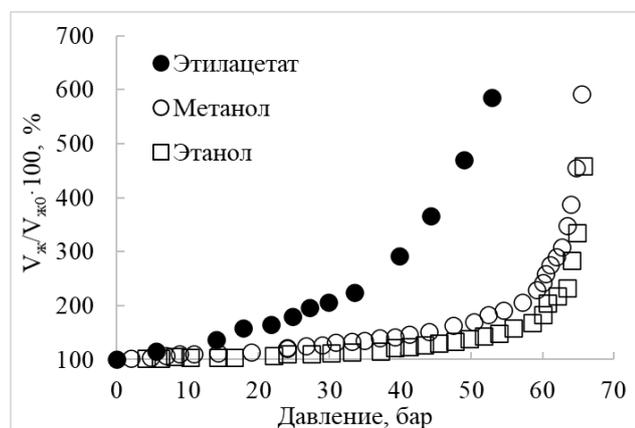


Рисунок 1.8 – Увеличение объема жидкой фазы при смешении диоксида углерода с органическими растворителями при температуре 313.15 К [56], где $V_{ж}$ – объем жидкой фазы в момент времени t , см³; $V_{ж0}$ – объем жидкой фазы в начальный момент времени

Таким образом, в ходе этапа набора давления возможно извлечь 60-70 масс.% органического растворителя из геля, используя явление увеличения объема жидкой фазы. Для этого во время набора давления аппарат необходимо выдержать при давлении близкому к критическому значению смеси.

Этапы последующие этапу набора давления необходимо проводить в однофазной области для избегания разрушения высушиваемых образцов. Данные о фазовом равновесии показывают при каких параметрах необходимо проводить процесс сверхкритической сушки, для того чтобы находится в однофазной области.

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «диоксид углерода – органический растворитель»

Далее рассмотрена двухкомпонентная система «диоксид углерода – этанол», чтобы на ее примере более наглядно продемонстрировать изменение критических параметров в зависимости от состава смеси.

При смешивании диоксида углерода и этанола критические параметры смеси будут изменяться в зависимости от состава, эти изменения отражены на рисунке 1.9.

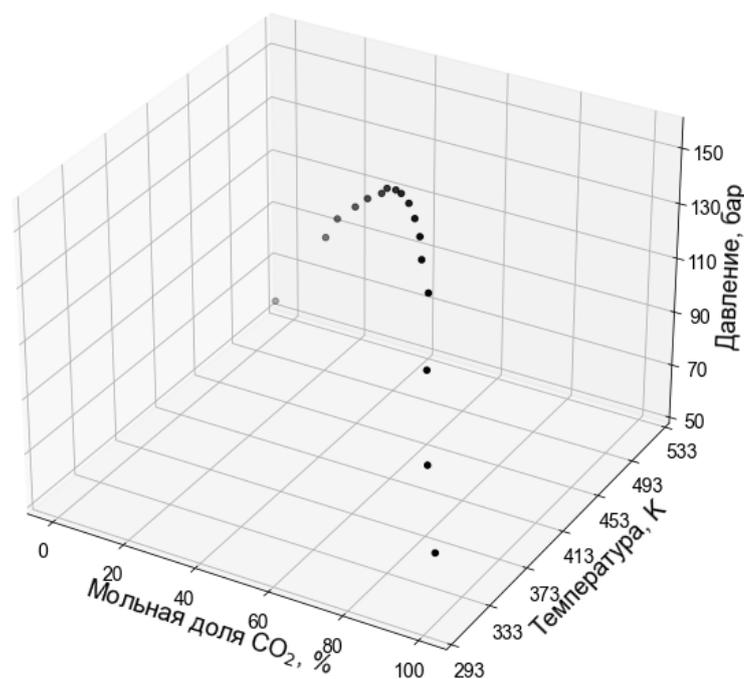


Рисунок 1.9 – Состав системы «диоксид углерода – этанол» для соответствующих критических параметров [73]

Из рисунка видно, что при мольной доле диоксида углерода равной 0 критическая температура смеси соответствует критической температуре чистого этанола 513.9 К, а при мольной доле диоксида углерода равной 1 критическая температура смеси соответствует критической температуре чистого диоксида углерода 304.1 К. Аналогично для критического давления смеси

Как видно из представленных данных при изменении состава критические параметры изменяются нелинейно. Зависимость критического давления от состава имеет ярко выраженный максимум при мольной доле диоксида углерода 0.67: критическое давление 154 бар, критическая температура 403 К.

Для получения аэрогелей процесс СКС необходимо вести при параметрах, когда двухкомпонентная система диоксида углерода с органическими растворителями будет гомогенна, а при температуре и давлении выше критических значений смесь при любом составе будет гомогенна. Поэтому очень важно знать критические параметры смеси и их зависимости от состава. Поддержание условий в ходе процесса выше критических является достаточным для создания гомогенной двухкомпонентной системы, однако для более точного определения минимально

необходимых условий необходимо подробное изучение фазового равновесия двухкомпонентных систем, используемых в ходе процесса СКС.

Процесс СКС чаще всего проводится при температуре не выше 353 К. Это обусловлено высокими энергетическими затратами на поддержание температуры, давления и термической нестабильностью некоторых типов высушиваемых гелей. Поэтому далее будет рассмотрена система «диоксид углерода – этанол» при температурах 313 К, 333 К, 353 К.

На рисунке 1.10 представлена зависимость критического давления системы «диоксид углерода – этанол» от критической температуры смеси, на которой отмечены три точки: «А» – критическая температура 313 К и критическое давление 84.3 бар, «Б» – критическая температура 333 К и критическое давление 108.5 бар, «В» – критическая температура 353 К и критическое давление 130.5 бар, также эти точки отмечены на рисунке 1.11. На рисунке 1.11 приведены фазовые диаграммы двухкомпонентной системы «диоксид углерода – этанол» при различных температурах. На рисунке 1.10 точка «Д» является критическими параметрами чистого диоксида углерода, а точка «Е» критическими параметрами чистого этанола.

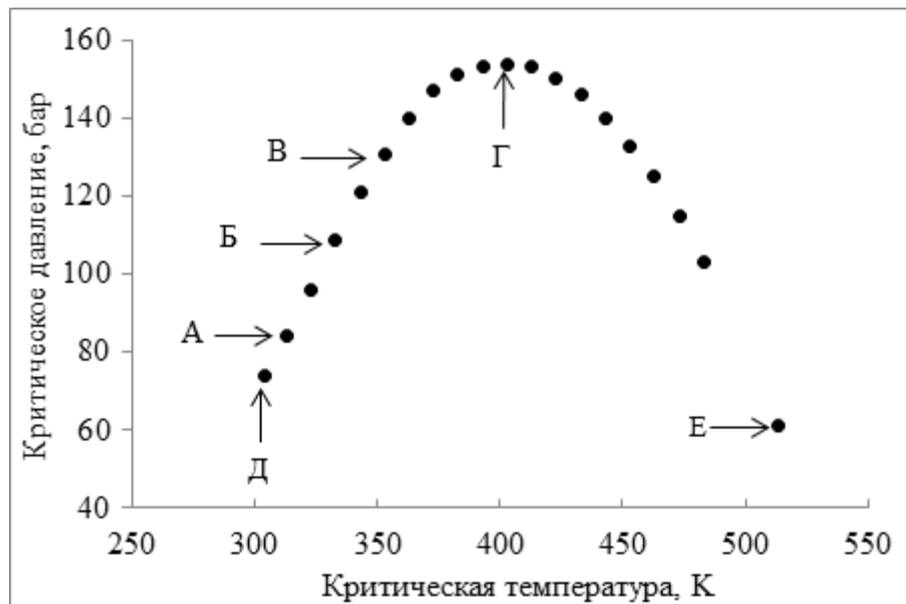


Рисунок 1.10 – Зависимость критического давления от критической температуры при изменении состава смеси «диоксид углерода – этанол» [73]

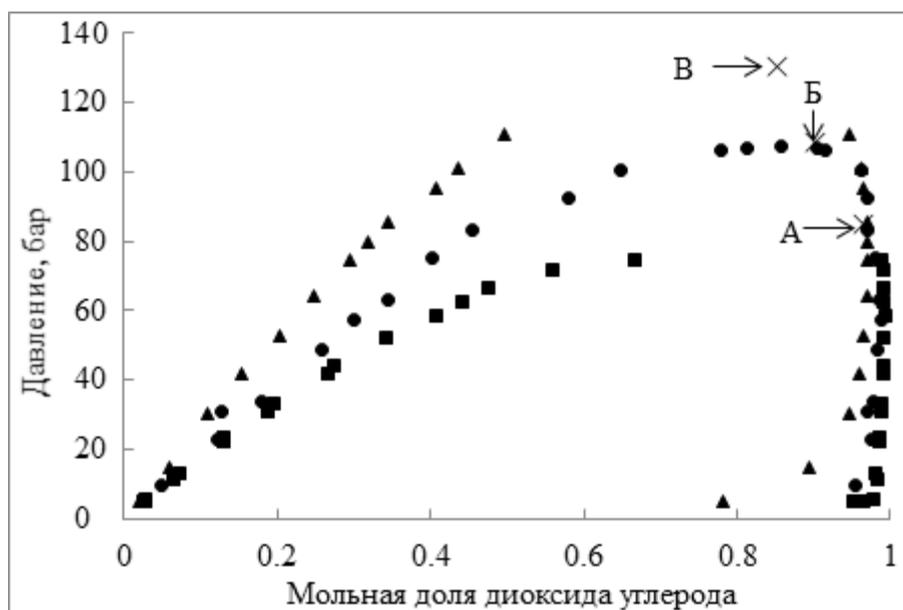


Рисунок 1.11 – Фазовые диаграммы системы «диоксид углерода – этанол».

- – температура 313 К [74,75], ● – температура 333 К [74,75], ▲ – температура 353 К [75], × – критические точки системы [73]: А – температура 313 К, критическое давление 84.3 бар; Б – температура 333 К, критическое давление 108.5 бар; В – температура 353 К, критическое давление 130.5 бар

На приведенных фазовых диаграммах двухкомпонентных систем «диоксид углерода – этанол» видно, что при превышении критического давления, при определенной температуре, диоксид углерода и спирт неограниченно смешиваются при любом составе смеси. Так при температуре 353 К для того, чтобы система стала гомогенной при любом составе смеси необходимо превысить давление 130.5 бар.

Таким образом, чтобы обеспечить гомогенность системы, необходимо поддерживать температуру и давление в ходе СКС выше критических значений. Для предотвращения образования границы раздела фаз при ведении процесса СКС как можно быстрее набирают давление, путем нагнетания диоксида углерода, и температуру, при которых система будет гомогенной, и поддерживают их на протяжении всего процесса, что изображено на рисунке 1.12 сплошной линией со стрелками. Приведенные фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «диоксид углерода – органический растворитель» могут быть использованы для увеличения эффективности ведения процесса СКС. Зная состав смеси в порах геля, можно узнать какое давление необходимо поддерживать для обеспечения гомогенности.

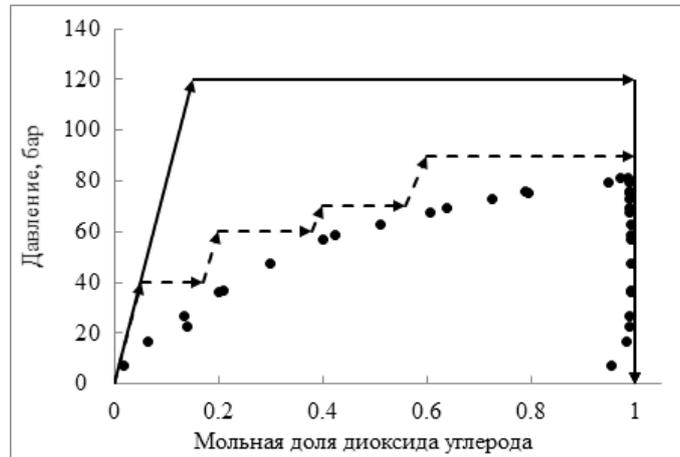


Рисунок 1.12 – Фазовая диаграмма системы «диоксид углерода – изопропанол» при температуре 313 К

Таким образом, при условии точного отслеживания изменения состава в порах геля, процесс СКС можно вести, например, как показано на рисунке 1.12 пунктирной линией со стрелками. Это позволит уменьшить энергетические затраты на поддержание необходимого давления.

Этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата

Для перехода к этапу сброса растворителя необходимо перевести систему «диоксид углерода – органический растворитель» в однофазную область, для этого нагнетается давление выше критической точки смеси. Скопившейся на этапе набора давления в свободном объеме аппарата растворитель, извлеченный из высушиваемого материала, необходимо удалить. Для этого протоком через аппарат подается сверхкритический диоксид углерода. Скорость вытеснения растворителя из свободного объема аппарата в первую очередь определяется интенсивностью конвективного транспорта.

Для описания явлений массопереноса сверхкритического диоксида углерода и бинарной системы «диоксид углерода – органический растворитель» в свободном объеме аппарата могут быть использованы методы механики сплошных сред. Механика сплошной среды строится на феноменологической макроскопической теории материальной среды. Первая гипотеза механики сплошных сред – гипотеза сплошности. Предполагается что тело непрерывно распределено по всему предоставленному ему объему и целиком заполняет этот объем, пренебрегая

молекулярным строением и независимо от агрегатного состояния. Такая концепция сплошности является основным постулатом механики сплошных сред. Вторая гипотеза механики сплошных сред связана с понятием пространства. Все процессы рассматриваются в пространстве, в котором определены расстояние между точками. Предполагается, что пространство, в котором рассматривается движение деформируемых сред, является евклидовым. Третья гипотеза механики сплошных сред – гипотеза абсолютного времени. Время течет одинаково для всех наблюдателей. Данная гипотеза является хорошей идеализацией при решении большинства практических задач, в условиях которых скорости движения тел не достигают таких значений, чтобы возникла необходимость учета релятивистских эффектов.

1) Модель движения идеальной несжимаемой жидкости

Для описания движения идеальной несжимаемой жидкости используется система уравнений, состоящая из уравнений Эйлера (1.1), уравнения неразрывности (1.2), условие постоянства плотности каждой движущейся частицы жидкости (1.3):

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} \end{cases} \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \quad (1.3)$$

где v_x, v_y, v_z – проекции скорости на оси координат; F_x, F_y, F_z – проекции массовой силы на оси координат; ρ – плотность жидкости; P – давление.

2) Модель движения идеальной сжимаемой жидкости

В случае движения сжимаемой идеальной жидкости можно считать, что давление в каждой частице зависит от плотности, тогда система уравнений, описывающая движение такой жидкости, записывается в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho v_x}{\partial z} = \rho F_x - \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho v_y}{\partial z} = \rho F_y - \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial \rho v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} = \rho F_z - \frac{\partial P}{\partial z} \end{cases} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.5)$$

$$P = f(\rho) \quad (1.6)$$

3) Модель движения вязкой несжимаемой жидкости

Полная система уравнений движения вязкой несжимаемой изотропной жидкости, подчиняющейся закону Навье-Стокса, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{cases} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \quad (1.9)$$

Для представленных выше моделей развиты разделы гидродинамики. Однако не всегда движения реальных сред могут быть описаны этими моделями. Очень важно рассматривать влияние различных характеристик среды в тех или иных процессах таких, как температура, внутренняя энергия, остаточные деформации и другие. Кроме того, для решения реальных задач необходима постановка начальных и граничных условий модели.

Конвективный транспорт в свободном объеме аппарата вносит значительный вклад в ход процесса сверхкритической сушки. Следует отметить, что при проведении процесса сверхкритической сушки аэрогеля движение жидкости в свободном объеме аппарата затруднено пористым телом. И при увеличении загрузки аппарата гелем происходит увеличение вклада массообмена в

пограничном слое. Поэтому необходимо учитывать, как происходит обтекание геля и явления тепломассообмена в пограничном слое.

Рассмотрим случай обтекания плоской пластины, при движении несжимаемой ньютоновской жидкости, направленной вдоль пластины (рисунок 1.13).

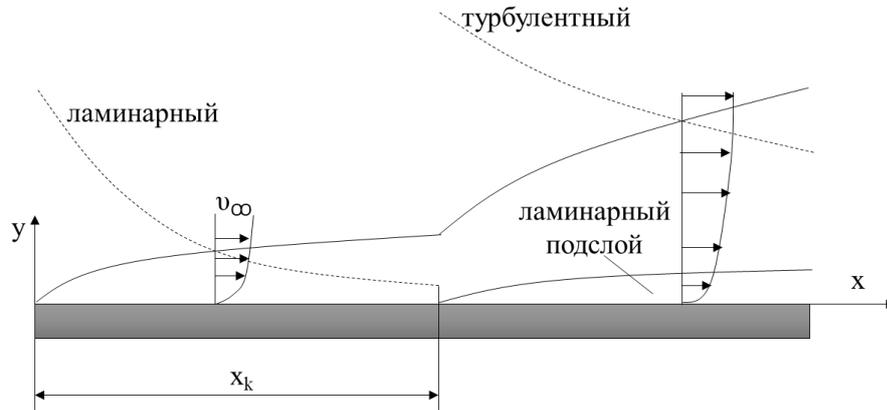


Рисунок 1.13 – Переход от ламинарного течения в турбулентное в пограничном слое на плоской пластине

В направлении движения жидкости вдоль поверхности тела происходит увеличение толщины пограничного слоя, что приводит к изменению режима движения от ламинарного к турбулентному. Расстояние, при котором происходит смена режима x_k уменьшается с увеличением скорости движения потока v_∞ , при этом произведение этих двух величин остается неизменным. Переход от ламинарного течения к турбулентному происходит при критическом значении Рейнольдса $Re = \frac{x_k v_\infty}{\nu}$. При значении $Re > 5 \cdot 10^5$ для практических условий можно считать, что движение в пограничном слое происходит при турбулентном режиме. Следует отметить, что в пограничном слое при больших числах Рейнольдса вязкостные эффекты так же важны, как и инерционные.

Для описания движения жидкости в ламинарном пограничном слое используется система уравнений Прандтля (формула (1.10) – уравнение Навье-Стокса, формула (1.11) – уравнение непрерывности) [76]:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (1.11)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } y = 0 & \quad v_x = v_y = 0 \\ \text{при } y = \infty & \quad v_x = v_\infty(x, t) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Первое граничное условие – прилипание жидкости к поверхности плоской пластины, второе условие соответствует совпадению скорости v_x вдали от пограничного слоя со скоростью основного ядра потока v_∞ .

При обтекании плоской пластины происходит изменение температуры в направлении перпендикулярном движению жидкости на поверхности тела. Такое изменение температуры происходит в небольшом слое, который называется тепловой пограничный слой. Толщина теплового пограничного слоя δ_t может отличаться от толщины гидродинамического пограничного слоя δ . Она может быть больше или меньше в зависимости от числа Прандтля (1.13):

$$\frac{\delta_t}{\delta} \sim \frac{1}{\sqrt{Pr}} \quad (1.13)$$

Если $Pr \geq 1$, то $\delta \geq \delta_t$, и наоборот.

При обтекании плоской пластины в стационарном режиме ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0$) для пограничного слоя уравнение Фурье-Кирхгофа принимает вид (1.14):

$$c_p \rho \left(v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 \quad (1.14)$$

Для потока с малой скоростью при постоянном давлении, пренебрегая диссипативной функцией уравнение движения и переноса теплоты аналогичны. В случае, когда коэффициент кинематической вязкости равен коэффициенту температуропроводности ($a = \nu, Pr = 1$) толщины гидродинамического и теплового пограничных слоев будут равными.

Важными параметрами при описании тепловых процессов являются критерии подобия Прандтля и Нуссельта. Число Прандтля показывает влияние физических свойств жидкости на теплоотдачу и характеризует подобие тепловых и скоростных полей, Pr можно рассчитать по формуле (1.15):

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (1.15)$$

Число Нуссельта характеризует соотношение интенсивности теплообмена за счет конвекции и за счет теплопроводности в условиях неподвижной среды.

На рисунке 1.14 изображены гидродинамический и тепловой пограничный слой при ламинарном обтекании плоской пластины.

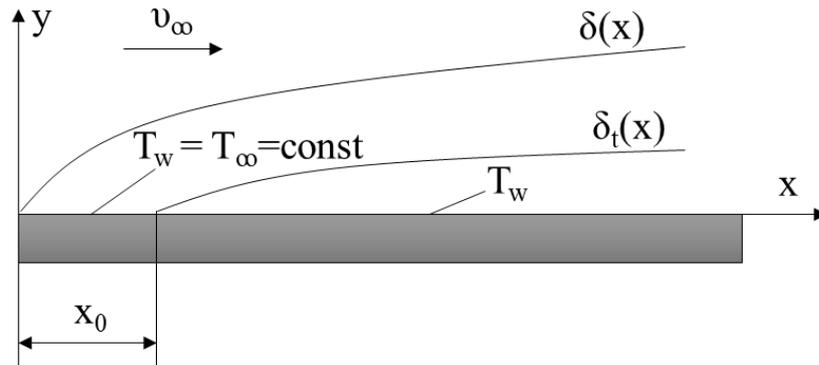


Рисунок 1.14 – Гидродинамический и тепловой пограничный слой при ламинарном обтекании плоской пластины

Для газов ($Pr < 1$) локальное число Нуссельта будет равно (1.16):

$$Nu_x = 0.331 Pr^{1/3} Re_x^{1/2} \left[1 - \left(\frac{x_0}{x} \right)^{3/4} \right]^{-1/3} \quad (1.16)$$

Для случая $x_0 = 0$ среднее число Нуссельта будет равно (1.17):

$$Nu = 0.662 Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad (1.17)$$

Для капельных жидкостей зависимость числа Нуссельта от чисел Прандтля и Рейнольдса получена на основе большой базы экспериментальных данных и имеет вид (1.18):

$$Nu = 0.76 Re^{0.5} Pr_{ст}^{0.43} \left(\frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0.25} \quad (1.18)$$

где $Pr_{ст}$ – число Прандтля на поверхности плоской пластины.

Уравнение переноса массы в пограничном слое аналогично уравнению переноса теплоты. Дифференциальное уравнение переноса массы i -го компонента для плоского стационарного потока (1.19):

$$\rho \left(v_x \frac{\partial \rho_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \right) = \rho D \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial y^2} + J_v \quad (1.19)$$

где J_V – объемный источник массы вещества, обусловленный фазовым или химическим превращением. Решения для профиля концентрации аналогичны температурному профилю, они совпадают между собой при равенстве чисел Прандтля и Шмидта ($Pr = Sc$). Число Шмидта часто называют диффузионным числом Прандтля Pr_D и определяется (1.20):

$$Sc = Pr_D = Pr \frac{a}{D} \quad (1.20)$$

Коэффициент массоотдачи определяется по соотношению (1.21):

$$\alpha_m = \frac{\rho D \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial y} \right)_{ст}}{(\rho_{ист} - \rho_{i\infty})} \quad (1.21)$$

Представленные выше принципы и уравнения могут быть использованы при разработке математического описания процесса сверхкритической сушки с учетом явлений, возникающих на поверхности высушиваемых гелей.

Этап диффузионного замещения растворителя внутри геля на сверхкритический флюид

После этапа сброса растворителя из свободного объема аппарата, где основной вклад в массоперенос вносит конвективный транспорт, содержание органического растворителя сосредоточено в первую очередь в пористом теле (геле) и застойных зонах аппарата. Наступает этап процесса, в котором основной вклад несет диффузионный массоперенос в пористом теле. Поэтому важными являются структурные характеристики геля: пористость, распределение пор по размеру, извилистость пор.

Извилистость пор характеризует увеличение среднего пути диффузии, относительно длины в направлении, перпендикулярном внешней поверхности геля. Диаметр пор определяет механизм диффузии диоксида углерода и органического растворителя внутри пор геля. Если длина среднего свободного пробега молекул значительно меньше размера поры, то число взаимных столкновений между молекулами будет значительно больше числа столкновений молекул с внутренней поверхностью геля. Явления массопереноса будут протекать по закону молекулярной диффузии в свободном пространстве. Если же средняя

длина свободного пробега молекул много больше размера пор, то молекулы сталкиваются преимущественно со стенками пор и каждая молекула движется независимо от остальных. Такая диффузия называется кнудсеновской. В случае, когда длина среднего свободного пробега молекул газа соизмерима с размером пор, имеет место переходный режим диффузии. Так как аэрогели являются мезопористыми материалами, то явления массопереноса внутри структуры будут протекать преимущественно по закону молекулярной диффузии.

Этап сброса давления

Заключительным этапом процесса сверхкритической сушки является сброс давления. На данном этапе плотный сжатый диоксид углерода (плотность 400-800 кг/м³) превращается в газ (плотность 2 кг/м³). Если проводить указанный этап с высокой скоростью, то это приведет к частичному или полному «схлопыванию» пор высушиваемого материала, его усадке или разрушению. В работе [77] было установлено, что на этапе сброса давления существует критическая скорость сброса давления, при превышении которой в аэрогелях появляются трещины и материал разрушается. Чем больше характеристический размер высушиваемого материала, тем материал чувствительнее к этому явлению. Данные результаты предполагают, что повреждение аэрогелей во время сброса давления вызваны механическими напряжениями в ходе расширения диоксида углерода внутри пор аэрогеля. К такому же выводу пришли в работах [78,79]. Таким образом, скорость сброса давления должна быть достаточно медленной, чтобы получить аэрогели без ухудшения характеристик.

1.4 Установки для проведения процесса сверхкритической сушки

Процесс сверхкритической сушки проводится на специальном оборудовании высокого давления. Разработка установок сверхкритической сушки и соответствующих технологических схем является важной инженерной задачей. Такие установки в своем составе содержат: аппараты высокого давления, промежуточные емкости, насосы, сепараторы, запорную и регулируемую арматуру, комплект контрольно-измерительных приборов и автоматизации.

Следует отметить, что интенсивность процессов тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида сильно зависит от точности регулирования параметров температуры и давления.

Процесс сверхкритической сушки проводится как на лабораторном уровне, так и в промышленном масштабе. В ряде литературных источников используются установки собственной конструкции. На рисунке 1.15 представлена принципиальная схема таких установок.

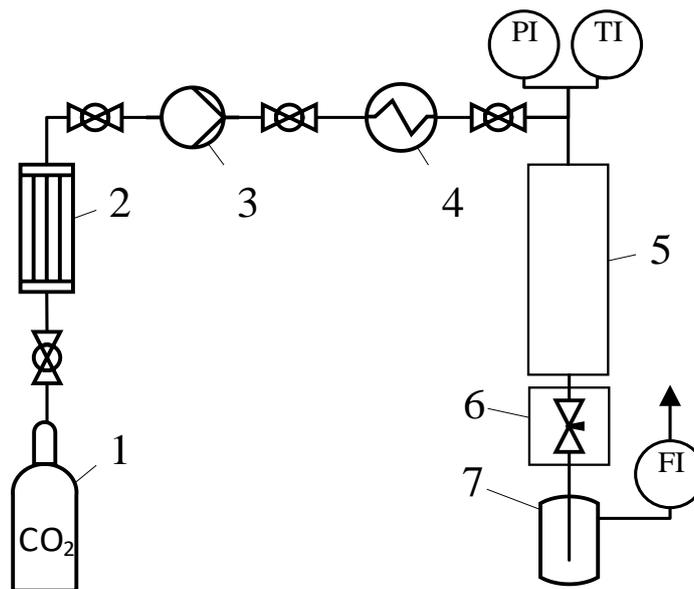


Рисунок 1.15 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:
 1 – баллон диоксида углерода; 2 – контур охлаждения; 3 – насос; 4 – контур нагрева; 5 – аппарат высокого давления; 6 – электрически нагреватель;
 7 – сепаратор, PI – датчик давления, TI – датчик температуры, FI – расходомер

Диоксид углерода поступает из баллона (1) в контур охлаждения (2) для конденсации. Далее диоксид углерода перекачивается насосом (3) через контур нагрева (4) в аппарат высокого давления (5). Процесс сверхкритической сушки проходит непосредственно в аппарате высокого давления, в который загружаются гели с органическим растворителем. Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью регулирующего вентиля, установленного на выходе из аппарата высоко давления. Регулирующий вентиль подогревается электрическим нагревателем (6) для того, чтобы избежать эффекта Джоуля-Томсона. В сепараторе

(7) происходит разделение смеси «диоксид углерода – органический растворитель». Жидкая фаза накапливается в сепараторе, а газообразная фаза поступает в атмосферу, проходя через ротаметр FI, с помощью которого определяется расход диоксида углерода. Аппарат высокого давления должен быть оснащен датчиком давления PI и температуры TI для индикации соответствующих параметров. Регулирование температуры осуществляется с помощью контура нагрева, а давления с помощью насоса.

Каждая установка имеет свои особенности. На рисунке 1.16 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки, которая используется для получения частиц аэрогелей на основе альгината [80].

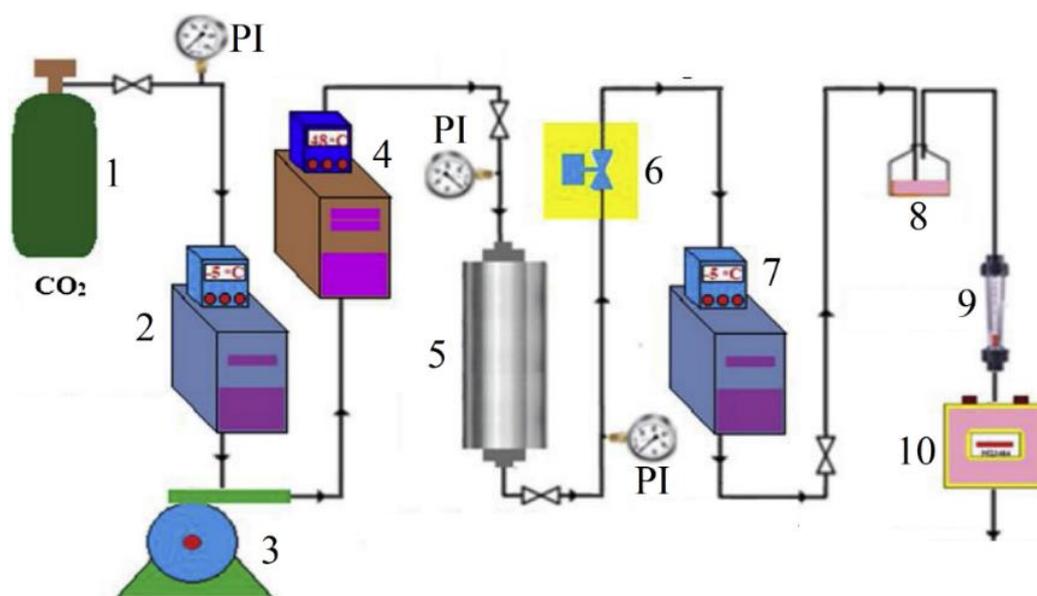


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:

1 – баллон диоксида углерода; 2, 7 – охлаждающая баня; 3 – насос;
4 – нагревательная баня; 5 – аппарат высокого давления (54 мл); 6 – электрически нагреватель; 8 – сборник растворителя; 9 – ротаметр; 10 – счетчик газа

Отличительной особенностью данной установки является наличие охлаждающей бани (7), находящейся после аппарата высокого давления (5). Охлаждающая баня позволяет конденсировать органический растворитель, выделенный из гелей в ходе процесса сверхкритической сушки. Далее растворитель поступает в сборник (8). Таким образом, данная установка может быть использована для исследования кинетики процесса.

На рисунке 1.17 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки для получения аэрогелей на основе диоксида кремния [81].

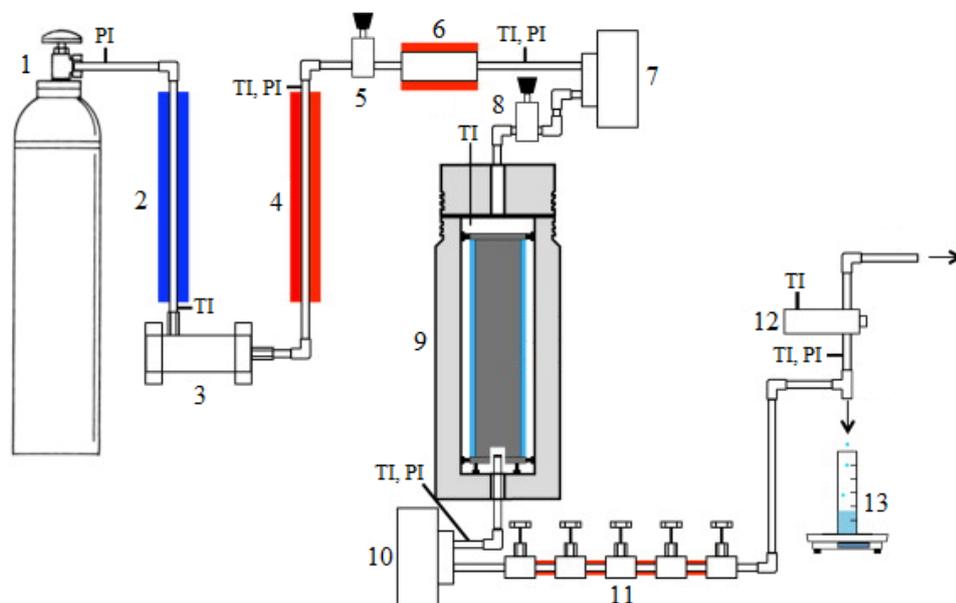


Рисунок 1.17 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:
 1 – баллон диоксида углерода; 2 – контур охлаждения; 3 – насос; 4 – контур обогрева; 5, 8 – регуляторы давления, 6 – нагревательный элемент;
 7, 10 – Кориолисовые расходомеры; 9 – аппарат высокого давления (1165 мл);
 11 – серия декомпрессионных клапанов с подогревом; 12 – IR датчик паров растворителя; 13 – сборник жидкого растворителя

Данная установка оснащена азотно-приводным поршневым насосом (3) 3L-SS-25 (Hydraulics International Inc., США), регуляторами давления (5, 8) 44-1164-24-259 (Tescom, США). Для точной индикации расхода диоксида углерода до аппарата высокого давления (9) и расхода смеси «диоксид углерода – органический растворитель» после аппарата установлены Кориолисовые расходомеры Siemens SITRANS F C MASS 2100 DI 1.5 (7, 10), соединенные с преобразователями Siemens SITRANS F C MASS 6000 для обработки сигналов. Погрешность измерения массового расхода $\pm 0.1\%$ от показаний и плотности $\pm 1 \text{ кг/м}^3$. Аппарат высокого давления (9) изготовлен из нержавеющей стали AISI 316 (CF Technologies), внутренний диаметр 7.62 см, высота 25.56 см (объем 1.165 л), оборудован обогревом. Серия вентилей (11) SS-31-RS4 с подогревом (Swagelok, США)

обеспечивают точное регулирование расхода диоксида углерода. Газообразный поток после регулировочных вентилей проходит через инфракрасный датчик (12) для индикации концентрации паров растворителя, что позволяет определить, когда необходимо завершить процесс сверхкритической сушки. Индикация температуры осуществляется термопарами Т-типа (погрешность ± 1.0 °С), высокое давление измеряется датчиками PX-309 (погрешность ± 51.5 кПа, Omega, Швейцария), низкое давление датчиками PX-209 (погрешность ± 0.52 кПа).

На рисунке 1.18 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки для получения аэрогелей на основе диоксида кремния и аэрогелей на основе альгината [82,83].

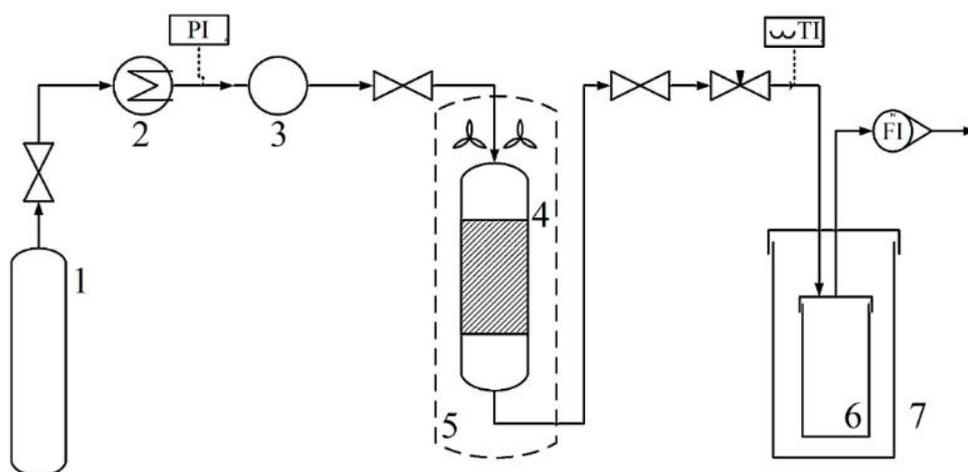


Рисунок 1.18 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:

1 – баллон диоксида углерода; 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – аппарат высокого давления (26 мл); 5 – печь; 6 – сборник растворителя; 7 – охлаждающая баня

В установке использовали аппарат высокого давления (длина 159.4 мм, 14.3 мм, объем 26 мл) компании Applied Separations Speed SFE, предназначенный для проведения различных сверхкритических процессов. Установка оснащена сборником растворителя (7), который находится в охлаждающей бане (8) с сухим льдом и ацетоном при температуре 198 К. В сборнике осуществляется охлаждение выходящего из аппарата потока смеси «диоксид углерода – органический растворитель». Авторы указывают, что при такой температуре происходит конденсация до 99.88 масс.% этанола. В ходе процесса сверхкритической сушки сборники меняются на новые через определенные промежутки времени и

взвешиваются. Таким образом, данная установка может быть использована для исследования кинетики процесса.

На рисунке 1.19 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки для получения аэрогелей на основе диоксида кремния и аэрогелей на основе аминокислот [84].

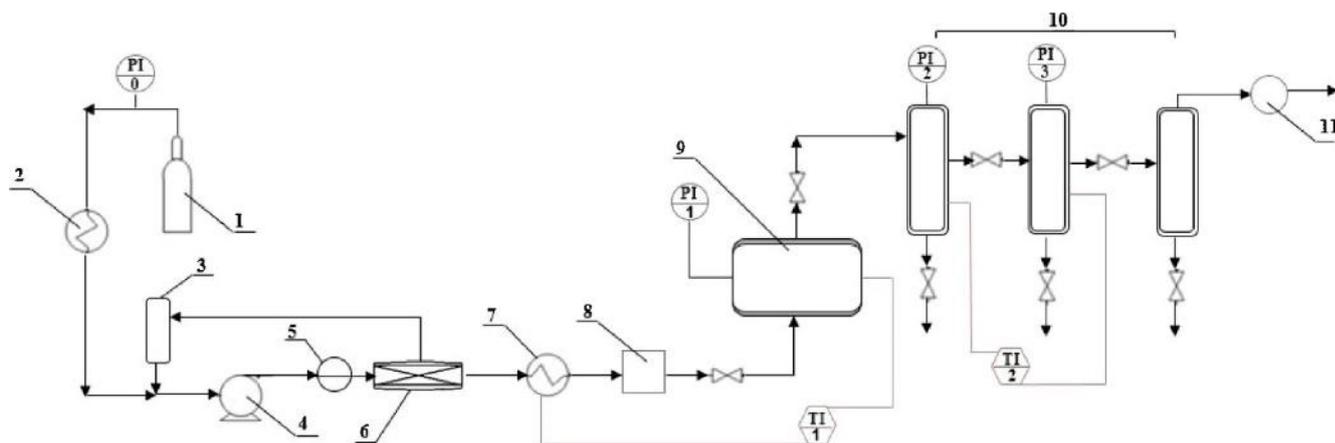


Рисунок 1.19 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:

1 – баллон диоксида углерода; 2 – система охлаждения; 3 – емкость хранения диоксида углерода; 4 – насос; 5 – демпфер; 6 – регулятор обратного давления; 7 – система нагрева; 8 – Кориолисовый расходомер; 9 – аппарат высокого давления (250 мл); 10 – циклонные сепараторы; 11 – ротаметр

Данная установка оснащена Кориолисовым расходомером (8) Micro Motion, который измеряет суммарное потребление диоксида углерода (± 1 г) и его мгновенный расход. Кроме того, после аппарата высокого давления (9) установлен каскад из трех циклонных сепараторов для механического разделения жидкого органического растворителя и газообразного диоксида углерода. Таким образом осуществляется рекуперация растворителя. Объемы сепараторов 65.4, 95 и 95 мл, соответственно. Первый и второй сепараторы оснащены рубашкой, через которую протекает вода для поддержания температуры 293 К. Вентили между аппаратом высокого давления и первым сепаратором, первым и вторым сепаратором, вторым и третьим сепаратором регулируются таким образом, чтобы обеспечивать необходимый расход диоксида углерода и поддерживать давление в первом и втором сепараторах на уровне 50 и 30 бар, соответственно.

На рисунке 1.20 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки для получения аэрогелей на основе диоксида кремния [85].

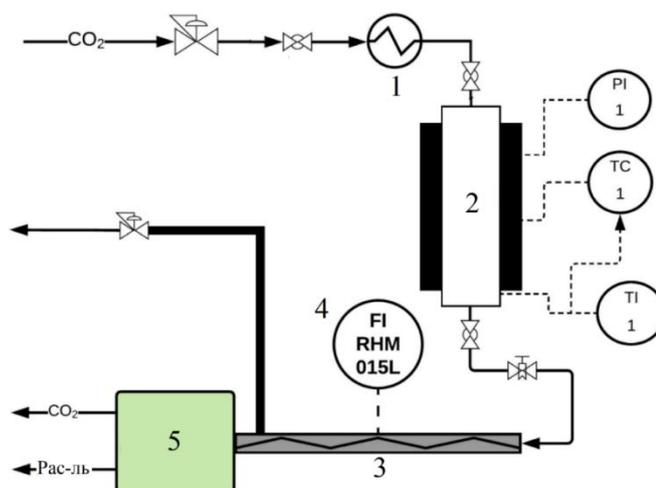


Рисунок 1.20 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:
1 – система нагрева; 2 – аппарат высокого давления (151 мл) с нагревательной рубашкой; 3 – линия отбора проб; 4 – Кориолисовый расходомер; 5 – газовый хроматограф

Аппарат высокого давления (2) данной установки оснащен нагревательной рубашкой, что позволяет дополнительно поддерживать необходимую температуру. Главной особенностью данной установки является система индикации концентрации и расхода органического растворителя (этанол) и индикации расхода диоксида углерода, состоящая из газового хроматографа (5), линии отбора проб (3) и Кориолисового расходомера (4). Анализ на газовом хроматографе проводился путем отбора пробы из части газифицированного потока с помощью пневматического пробоотборного клапана. Поток газифицировали путем нагрева клапана для отбора проб и линии отбора проб до 473 К. Для разделения компонентов смеси использовалась капиллярная колонка PorabOND U CP7381 (Agilent Technologies, США) при расходе гелия 4 мл/мин и температуре 423 К, с помощью детектора TCD (Agilent Technologies, США) определялись концентрации органических растворителей при температуре 673 К со стандартным расходом 14 мл/мин. Кориолисовый расходомер RHM 015 L (Rheonik, Германия) измеряет расход потока на выходе из аппарата высокого давления. Массовый расход интегрировали

по времени тем самым определяли общую массу выходящего потока на протяжении всего процесса сверхкритической сушки. Производство массового расхода потока на массовую долю органического растворителя, определяемую с помощью газовой хроматографии, дает массовый расход органического растворителя. Таким образом, с большой точностью может быть определена кинетика процесса сверхкритической сушки.

На рисунке 1.21 представлена принципиальная схема установки сверхкритической сушки для получения аэрогелей на оксида титана [86].

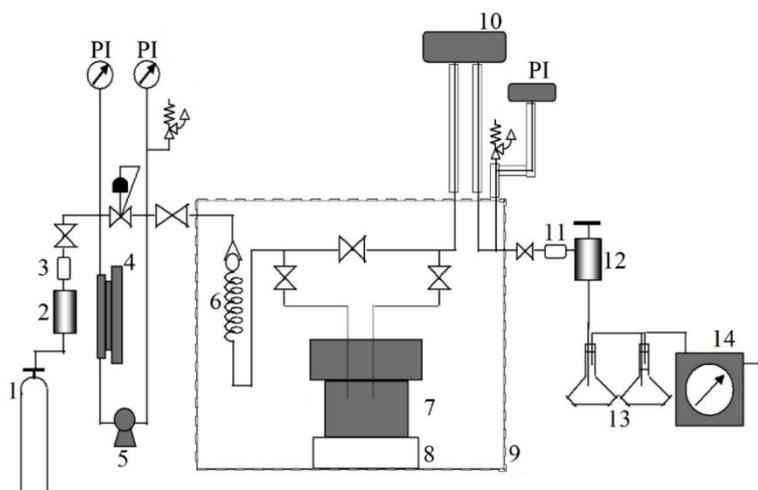


Рисунок 1.21 – Принципиальная схема установки сверхкритической сушки:

- 1 – баллон диоксида углерода; 2 – осушитель; 3, 11 – фильтр; 4 – система охлаждения; 5 – насос; 6 – змеевик предварительного нагрева; 7 – аппарат высокого давления; 8 – магнитная мешалка; 9 – водяная баня; 10 – ИК Фурье-спектрометр; 12 – расширительный клапан; 13 – сборник растворителя; 14 – счетчик газа

В представленной установке использовали осушитель (2) и фильтр (3) для очистки диоксида углерода до использования в процессе сверхкритической сушки. Перед подачей в аппарат высокого давления (7) диоксид углерода нагревается в змеевике (6). Аппарат погружен в водяную баню, где контролируется температура с точностью ± 0.1 К. Давление в процессе сушки поддерживалось с точностью ± 1.2 бар. ИК-Фурье спектрометр (10) был адаптирован для измерения состава ацетона в сверхкритическом диоксиде углерода. В ходе процесса количество выделенного ацетона измерялось каждую минуту.

На рынке представлены компании, такие как Applied Separations (США) [87], ExtrateX (Франция) [88], WATERS (США) [89], NATEXCO₂ (Германия) [90], AmAr (Индия) [91], которые производят оборудование для процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов, включая процесс сверхкритической сушки, различного масштаба, как лабораторного, так и промышленного. На территории Российской Федерации нет компаний, которые занимаются разработкой установок, предназначенных для проведения различных сверхкритических процессов. В таблице 1.1 представлены установки для проведения различных сверхкритических процессов, разрабатываемые представленными компаниями.

Следует отметить, что на полупромышленном и промышленном масштабе целесообразно использовать диоксид углерода повторно. Таким образом, установки могут быть реализованы с возможностью рекуперации диоксида углерода в ходе процесса сверхкритической сушки. Принципиальная схема таких установок представлена на рисунке 1.22 [92,93].

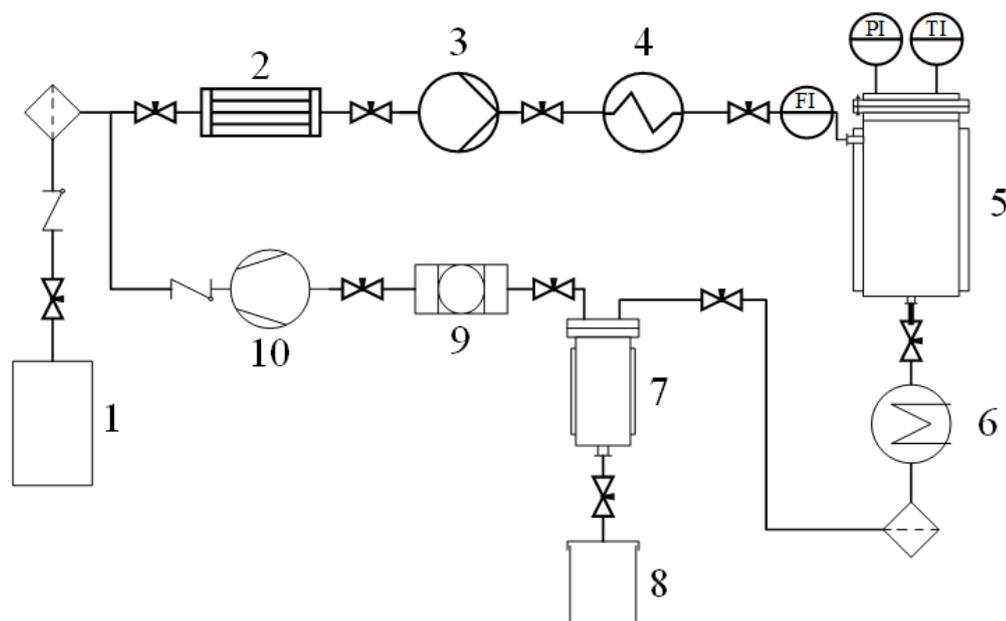


Рисунок 1.22 – Принципиальная схема установки процесса сверхкритической сушки с рекуперацией диоксида углерода: 1 – емкость с диоксидом углерода; 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – нагреватель; 5 – аппарат высокого давления; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор; 8 – емкость для хранения органических растворителей; 9 – система очистки диоксида углерода; 10 – компрессор

Таблица 1.1 – Установки для проведения сверхкритических процессов представленные на рынке

Компания	Установка	$V_{анн}$, л	$P_{макс}$, бар	$T_{макс}$, К	$G_{макс}$	Описание
Applied Separations	Helix	0.3, 0.5, 1	690	513	400 мл/мин (опционально 800 мл/мин)	Модульная система для проведения различных сверхкритических процессов. Модули могут быть встроены в установку в любой момент использования. Возможность рекуперации диоксида углерода.
	Spe-ed SFE Basic	0.005-0.1	690	493	200 мл/мин	Установки используются для различных сверхкритических процессов.
	Spe-ed SFE-2/ Spe-ed SFE-4	0.005-1	690	513	400 мл/мин	Установки используются для сверхкритической экстракции. Возможность использования от 1 до 4 аппаратов высокого давления с независимым контролем расхода на каждом аппарате.
	Zoran	0.01-0.1	690	493	200 мл/мин	Установка с 2 аппаратами высокого давления, которая используется для различных сверхкритических процессов.
	Промышленные	до 1000	690	513	-	Разрабатываются индивидуально.
ExtrateX	SFE 50ml-500ml	0.05, 0.1, 0.2, 0.5	1000	423	100 г/мин	Установки используются для сверхкритической экстракции.
	SFE 2L-10L	2, 5, 10	1000	423	24 кг/ч	Установки используются для сверхкритической экстракции. Возможность подключения 2 аппарата высокого давления.
	SFE 5L / 2x5L	5	350	423	24 кг/ч	
	SFE 10L / 2x10L	10	350	423	40 кг/ч	
	SFE 25L / 2x25L	25	350	423	150 кг/ч	
	SFE 50L / 2x50L	50	350	423	300 кг/ч	

Продолжение таблицы 1.1

Компания	Установка	V_{app} , л	P_{max} , бар	T_{max} , К	G_{max}	Описание
ExtrateX	SFE 80L-1000L	80-1000	-	-	100-3000 кг/ч	Разрабатываются индивидуально. Возможность использования нескольких аппаратов высокого давления. Возможна адаптация к другим сверхкритическим процессам.
NATEXCO ₂	HDL 3 / HDL 4 / HD 99 / HD 15	3 / 5 / 50 / 800	1000	393	-	Установки используются для сверхкритической экстракции. Организована рекуперация диоксида углерода.
	HD 03 / HD 94 / HD 85 / HD 88 / HD 91	1000 / 1500 / 8000 / 16000 / 16000	300	393	-	
AmAr	E1331 / E1431 / E2131 / E2331 / E2431	0.1 / 0.25 / 0.5 / 1 / 2	350 (опционально 500, 700)	373 (опционально 473)	-	Установки используются для различных сверхкритических процессов. Установки с аппаратами высокого давления 5 л и более осуществлены с рекуперацией диоксида углерода и возможностью использования 2 аппаратов высокого давления.
	E2531 / E3131 / E3331	5 / 10 / 25	350 (опционально 500)	373	-	
	E3431 / E3531	50 / 100	350	373 (опционально 423)	-	
	E3631 / E3731 / E3831	200 / 500 / 1000	350	373	-	

Смесь органического растворителя и диоксида углерода, выходящая из аппарата высокого давления (5), предварительно нагревается с помощью нагревательного элемента (6). После этого происходит понижение давления, смесь подается в сепаратор (7), где происходит разделение указанной смеси на жидкую (органический растворитель) и газовую фазы (диоксид углерода). Жидкая фаза периодически сливается в накопительную емкость (8). Газовая фаза из верхней части сепаратора отводится в систему очистки диоксида углерода (9), где осуществляется отделение остаточного содержания органического растворителя. Далее, с помощью компрессора (10) давление среды увеличивается, и среда через конденсатор (2) подается в систему (рекуперация диоксида углерода).

1.5 Интенсификация массообменных процессов, протекающих в среде сверхкритического флюида

Аэрогели и материалы на их основе во всем мире получают в промышленном масштабе [94–97]. Производство материалов на основе аэрогелей существует на территории Российской Федерации. Следовательно, существует потребность в повышении эффективности функционирования таких производств. Следует отметить, что процесс сверхкритической сушки является технологически сложным, наукоемким, энерго- и ресурсозатратным. Поэтому одной из наиболее важных задач является интенсификация данного процесса с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных расходов при производстве аэрогелей.

Интенсификация – это совокупность приемов, методов и средств, направленных на повышение производительности процессов и производств, их ускорение и улучшение качественных показателей (степени извлечения, разделения компонентов и т.п.) [98,99].

В химико-технологических процессах возникают различные явления, которые имеют место в среде сверхкритических флюидов и их подразделяют на следующие уровни иерархии [3]: I – совокупность явлений на атомарно-молекулярном уровне; II – эффекты в масштабе надмолекулярных или глобулярных структур; III – явления на уровне единичного включения дисперсной

фазы в слое сплошной среды; IV – явления в ансамбле включений, взаимодействующих между собой в стесненных условиях; V – совокупность явлений, определяющих макрогидродинамическую обстановку в масштабе аппарата (макроуровень). Первый уровень иерархии явлений характеризуется физико-химическими взаимодействиями между атомами и молекулами. На данном уровне система считается химически однородной, а характер развития и протекания процессов определяется исключительно физическими свойствами частиц. Второй уровень иерархии составляет совокупность физико-химических эффектов на уровне молекулярных глобул. Глобулы – агрегаты близко расположенных молекул, обладающие относительной термодинамической устойчивостью при воздействии гидродинамических возмущений. К третьему уровню можно отнести явления переноса массы, энергии и импульса через границу раздела фаз, наблюдаемые при движении единичного включения дисперсной фазы в сплошной среде. При выделении эффектов третьего уровня предполагается, что межфазный перенос осуществляется при отсутствии эффекта стесненности. К четвертому уровню относят эффекты стесненного движения элемента дисперсной фазы в ограниченном объеме сплошной среды, что приводит к образованию вихрей, вызывая турбулизацию всей сплошной среды. Явления четвертого уровня определяют локальную гидродинамику. Эффекты первых четырех уровней находятся в тесной взаимосвязи друг с другом и образуют совокупность так называемых микрогидродинамических факторов (микроуровень). Пятый уровень включает явления, которые определяют гидродинамическую структуру потоков во всем аппарате, такие как гидродинамические, концентрационные и тепловые возмущения, вносимые с входными потоками.

Каждому уровню иерархии явлений соответствует определенный набор аппаратурно-конструктивных и режимно-технологических методов интенсификации, соразмерных по масштабу с масштабом уровня. При выборе метода интенсификации важно учитывать уровень, на котором рассматривается процесс.

1.5.1 Оптимизация режимно-технологических параметров

Оптимизация режимно-технологических параметров позволяет повысить интенсивность процесса за счет изменения параметров процесса. Для процесса сверхкритической сушки такими параметрами являются: расход диоксида углерода (сушильного агента), температура, давление.

В таблице 1.2 представлены экспериментальные и теоретические исследования влияния расхода сушильного агента на процесс сверхкритической сушки гелей различной природы, формы и характеристического размера.

В результате экспериментальных работ в исследовании [81] было показано, что процесс сверхкритической сушки лимитирован диффузионным массопереносом. За исключением сушки при низком расходе диоксида углерода, когда растворитель начинает накапливаться на поверхности геля и свободном объеме аппарата. Увеличение расхода влияет только на этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и приводит к сокращению времени процесса. В экспериментальных исследованиях [80] увеличение расхода приводит к существенному сокращению времени процесса, когда расход оказывает влияние на этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. При дальнейшем увеличении расхода время процесса уменьшается незначительно, что указывает на преобладание диффузионного массопереноса в процессе сверхкритической сушки. В ходе исследований [77] было установлено, что для оптимизации процесса сверхкритической сушки на этапе вытеснения растворителя из свободного объема аппарата необходимо поддерживать высокий расход диоксида углерода. После данного этапа расход диоксида углерода можно уменьшить без оказания влияния на время процесса, так как на этапе диффузионного замещения интенсивность процесса зависит от скорости диффузии. Авторы работы [82] считают, что расход диоксида углерода практически не влияет на общее время процесса. И расход диоксида углерода оказывает влияние на этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата, данные изменения нивелируются в ходе этапа диффузионного замещения растворителя. В работе [83] показано, что увеличение расхода приводит к сокращению времени процесса, а именно этапа вытеснения

растворителя из свободного объема аппарата. В работе [84] были проведены теоретические исследования по влиянию расхода диоксида углерода на сверхкритическую сушку и указано, что увеличение расхода приводит к сокращению времени процесса, однако, само время процесса не указано. Кроме того, авторами отмечено, что следует оценить оптимальный расход диоксида углерода, так как очень высокий расход может привести к растрескиванию образца геля.

В работе [85] проведены подробные экспериментальные и теоретические исследования о влиянии расхода диоксида углерода на интенсивность массопереноса в ходе процесса сверхкритической сушки. Авторами было установлено, что с помощью изменения расхода можно установить лимитирующий вид массопереноса в ходе процесса сверхкритической сушки. При расходе менее 720 г/ч для гелей, представленных в таблице 1.2, лимитирующим в процессе сушки будет являться конвективный транспорт, при расходах более 1200 г/ч диффузионный транспорт внутри гелей является лимитирующим. Для эффективного проведения сверхкритической сушки расход диоксида углерода необходимо поддерживать в диапазоне от 720 до 1200 г/ч, что даст минимальное время процесса с оптимальным потреблением диоксида углерода. Выводы, представленные в работе, дают наиболее четкие представления о влиянии расхода диоксида углерода на процесс сверхкритической сушки и могут быть использованы для гелей различной природы, формы и размера.

В таблице 1.3 представлены экспериментальные и теоретические исследования влияния температуры на процесс сверхкритической сушки гелей различной природы, формы и характеристического размера. В работе [83] было проведено исследование влияния температуры на ход процесса сверхкритической сушки гелей на основе альгината. Данные исследования проводились при двух давлениях 100 и 150 бар при расходе диоксида углерода 230 г/ч. Увеличение температуры приводило к повышению интенсивности процесса и сокращению времени сушки. В работе [100] повышение температуры с 308 К до 323 К привело к сокращению времени сверхкритической сушки. При дальнейшем

повышении температуры с 323 К до 338 К время процесса не изменилось. В работе [101] исследовали влияние температуры на процесс сверхкритической сушки сферических частиц на основе альгината с различными растворителями (этанол/ацетон). Процесс сверхкритической сушки проводили в течении 90 мин для всех экспериментов при расходе диоксида углерода 600 г/ч. Было установлено что при повышении температуры остаточное содержание растворителя в аэрогелях, и усадка аэрогелей уменьшались. Данные результаты указывают на то, что повышение температуры приводит к повышению интенсивности процесса. В работе [86] показано, что увеличение температуры приводит к повышению интенсивности процесса сверхкритической сушки и следовательно к сокращению времени сушки.

Во всех представленных выше работах показано, что увеличение температуры приводит к повышению интенсивности процесса. С повышением температуры происходит сдвиг линии фазового равновесия систем «диоксид углерода – органический растворитель» вверх (пример фазовой диаграммы «диоксид углерода – этанол» представлен на рисунке 1.11). В связи с чем для обеспечения гомогенности системы необходимо повышать давление процесса. Кроме того, для повышения температуры и давления требуется увеличение энергетических затрат и для выявления оптимальных параметров необходимо проведение оптимизации существующего производства.

В таблице 1.4 представлены экспериментальные и теоретические исследования влияния давления на процесс сверхкритической сушки гелей различной природы, формы и характеристического размера. В работе [86] считают, что давление практически не влияет на интенсивность сверхкритической сушки. В работе [83] проводилось исследование влияние давления на процесс сверхкритической сушки сферических частиц на основе альгината. В ходе исследований было установлено, что при температуре 318 К и расходе диоксида углерода 230 г/ч время процесса сверхкритической сушки при увеличении давления со 100 до 150 бар уменьшается, а затем при 200 бар увеличивается. Следует отметить, что при давлениях 100 и 200 бар время процесса практически

Таблица 1.2 – Исследования влияния расхода диоксида углерода на интенсивность процесса сверхкритической сушки

Природа геля	Форма геля	h _г , мм	Растворитель	T, К	P, бар	V _{апп} , мл	G ^a , г/ч	τ, мин	Источник
Неорганический на основе диоксида кремния	Полый цилиндр	2.5	Этанол	323	124	1165	1000	252	[81]
							1900	158	
							2900	144	
							3900	121	
							4750	101	
Органический на основе альгината	Сферические частицы	1.533	Этанол	313	120	54.37	270	55.8	[80]
							580	26.4	
							840	18	
Неорганический на основе диоксида кремния	Цилиндр	4.45	Метанол	318	105	25	1100-4750	180	[77]
Неорганический на основе диоксида кремния	Цилиндр	4.25	Этанол	313	100	26	10-320	120	[82]
Органический на основе альгината	Сферические частицы	1.05	Этанол	318	100	26	230	22	[83]
							345	18	
							460	18	
Органический на основе производных аминокислот	Цилиндр	3.35	Тетралин	318	180	250	100-1700	-	[84]
Неорганический на основе диоксида кремния	Сферические частицы	3.175	Этанол	321	100	151.4	240	56	[85]
							360	35	
							720	31	
							1080	27	
							1200	26	
							1440	25	
							1800	23	
							3600	20	

^a – расход диоксида углерода был приведен в г/ч для удобства сравнения данных в разных исследованиях

Таблица 1.3 – Исследования влияния температуры на интенсивность процесса сверхкритической сушки

Природа геля	Форма геля	h _г , мм	Растворитель	Т, К	Р, бар	V _{апп} , мл	G ^a , г/ч	τ, мин	Источник
Органический на основе альгината	Сферические частицы	1.05	Этанол	308	100	26	230	<25	[83]
				318					
				318	150				
				344					
Органический на основе альгината	Сферические частицы	2.9	Этанол	308	120	26	230	30	[100]
				323				20	
				338				20	
Органический на основе альгината	Сферические частицы	1.5	Этанол/ Ацетон	305	150	400	600	90	[101]
				308					
				311					
Неорганический на основе оксида титана	-	-	Ацетон	313	105	-	32	520	[86]
				323				410	

^a – расход диоксида углерода был приведен в г/ч для удобства сравнения данных в разных исследованиях

Таблица 1.4 – Исследования влияния давления на интенсивность процесса сверхкритической сушки

Природа геля	Форма геля	h _г , мм	Растворитель	Т, К	Р, бар	V _{апп} , мл	G ^a , г/ч	τ, мин	Источник
Органический гель на основе альгината	Сферические частицы	1.05	Этанол	318	100	26	230	<25	[83]
					150				
					200				
Неорганический на основе оксида титана	-	-	Ацетон	313	105	-	32	520	[86]
					155			485	

^a – расход диоксида углерода был приведен в г/ч для удобства сравнения данных в разных исследованиях

одинаковое. Давление в процессе сверхкритической сушки является наименее изученным параметром. В представленной литературе давление неоднозначно влияет на интенсивность процесса.

Описание влияния параметров процесса на интенсивность сверхкритической сушки и их связь между собой представлены в работе [85] на примере теоретических исследований сушки слоя сферических частиц на основе альгината с характеристическим размером 3.175 мм. Температура и давление влияет на плотность диоксида углерода. В свою очередь изменение плотности приводит к изменению среднего времени пребывания диоксида углерода при сохранении его массового расхода, что влияет на интенсивность процесса. В данном исследовании изучали влияние не отдельных параметров температуры и давления, а плотности диоксида углерода при различных комбинациях температуры и давления. Исследованы три плотности диоксида углерода в интервале температур 315.1-325.8 К и давлений 90-170 бар. Как указано ранее, расход диоксида углерода определяет лимитирующую стадию процесса для заданного размера геля. Если процесс сверхкритической сушки ограничен расходом диоксида углерода, то есть вытеснением растворителя из свободного объема аппарата, то предпочтительно выбирать высокую плотность диоксида углерода для повышения интенсивности процесса. Если процесс ограничен диффузией, то предпочтительно проводить процесс при низкой плотности диоксида углерода.

1.5.2 Применение ультразвуковых колебаний для интенсификации сверхкритических процессов

Для определения возможности применения данного метода необходимо рассмотреть явления переноса, возникающие при воздействии ультразвуковых колебаний.

Применение ультразвука в жидкой среде вызывает такие явления как кавитацию и акустическое течение. Кавитация – процесс образования полостей, пузырьков газа или пара, в жидкости и последующего их схлопывания. Кавитация возникает в следствие локального понижения давления в жидкости.

Ультразвуковые волны (УВ), проходя через жидкость, создают области сжатия и разрежения. Когда отрицательное давление области разрежения превышает силы притяжения между молекулами жидкости, т.е. расстояние между молекулами жидкости превышает критическое молекулярное расстояние, жидкость разрывается и образуется пустота [102]. Эта пустота в жидкости заполняется паром и при сжатии не полностью разрушается, а вместо этого продолжает увеличиваться в размерах в последовательных циклах разрежения и сжатия, образуя акустический кавитационный пузырь (рисунок 1.23). Некоторые из этих пузырей расширяются до неустойчивого размера и схлопываются, создавая локальный нагрев, повышение давления и гидродинамические возмущения в виде ударных волн [103,104].

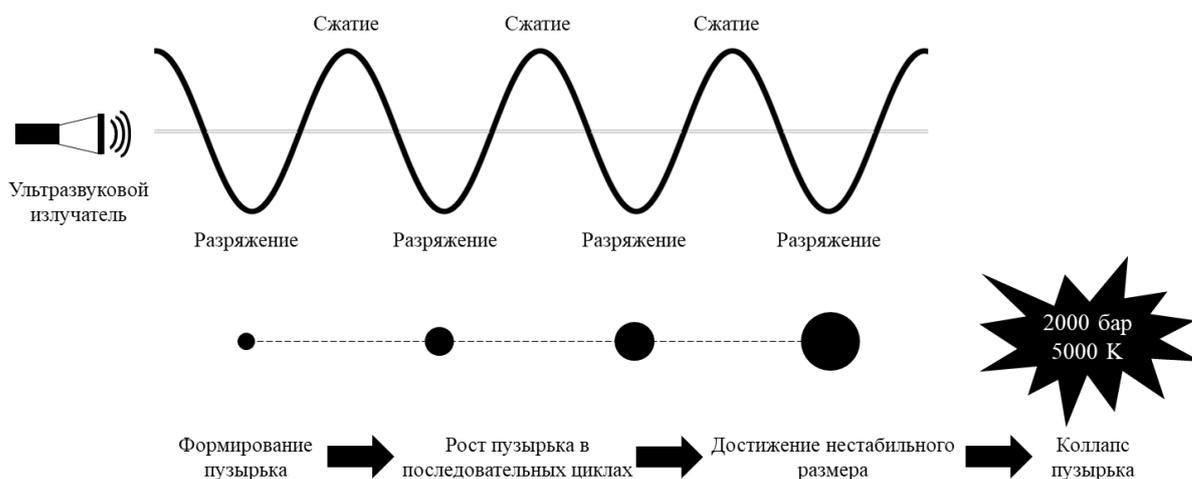


Рисунок 1.23 – Образование кавитационных пузырей в жидкой среде под действием ультразвука

Например, при проведении жидкостной экстракции схлопывание кавитационных пузырьков вблизи или на поверхности сырья приводит к разрушению клеток растительной матрицы, что повышает интенсивность и глубину процесса [105,106]. Природа акустического течения объясняется законом сохранения импульса: при прохождении звуковой волны через среду от нее передается импульс частицам среды, вызывая упорядоченное движение. Интенсивность акустического течения зависит от характеристик звука и вязкости среды. Данное явление повышает интенсивность массопереноса как в свободном потоке, так и в пограничном слое материалов, препятствующих акустическому течению [107].

Ультразвуковые колебания применяют для интенсификации как жидкостной экстракции, так и для интенсификации экстракции, протекающей в среде сверхкритического флюида. Далее будут рассмотрены возможные механизмы интенсификации при использовании ультразвука в среде сверхкритического флюида. В работе [108] делается предположение, что в процессе сверхкритической экстракции отсутствие границы раздела фаз должно исключать возможность образования кавитационных пузырьков под действием ультразвука. Повышение эффективности сверхкритической экстракции связывают с созданием турбулентности, за счет акустического течения и механических колебаний. В этой работе проводили исследование сверхкритической экстракции компонентов из имбиря под действием ультразвука (300 Вт, 20 кГц). Следует отметить, что в данном случае ультразвуковой преобразователь находится снаружи экстракционного сосуда. Под действием ультразвуковых колебаний наблюдается некоторое разрушение клетки растительного сырья, что приводит к ускорению процесса. С целью определения возникновения кавитационных пузырьков в среде сверхкритического флюида в данной работе дополнительно провели эксперимент по полимеризации метметакрилата под действием ультразвука. Схлопывание кавитационных пузырьков в жидкой среде приводит к образованию свободных радикалов, свободные радикалы инициируют реакции полимеризации [109]. Образование полимера в среде сверхкритического диоксида углерода не наблюдалось, что косвенно подтверждает невозможность образования кавитационных пузырьков. Аналогичные экспериментальные исследования и результаты приведены в работе [110] (характеристики ультразвука: 20 кГц, 600 Вт). В работе [111] повышении интенсивности процесса сверхкритической экстракции связывают с физическими эффектами, создаваемыми ультразвуковыми волнами. В этой работе представлено использование ультразвука при экстракции миндального масла в среде сверхкритического флюида. В качестве излучателя ультразвука использовали пьезоэлектрический многослойный преобразователь мощностью 100 Вт, работающий при частоте 20 кГц. При использовании ультразвука выход продукта увеличился на 20 %. Для достижения определенного выхода продукта при

использовании ультразвука требуется на 30 % меньше времени, чем без ультразвука [112]. Ультразвук не оказывает влияние на начальную стадию экстракции, которая зависит от растворимости вещества, в то время как последующая стадия экстракции, которая ограничена диффузией внутри материала, усиливается [113,114]. Во многих научных работах [115,116] применение ультразвуковых колебаний в процессе сверхкритической экстракции привело к значительному увеличению выхода экстракта.

В работе [106] проведен обзор работ по применению ультразвука в сверхкритической экстракции. Выявлено четыре возможных механизма интенсификации процесса вызванные колебанием ультразвуковой волны в среде сверхкритического флюида (рисунок 1.24).

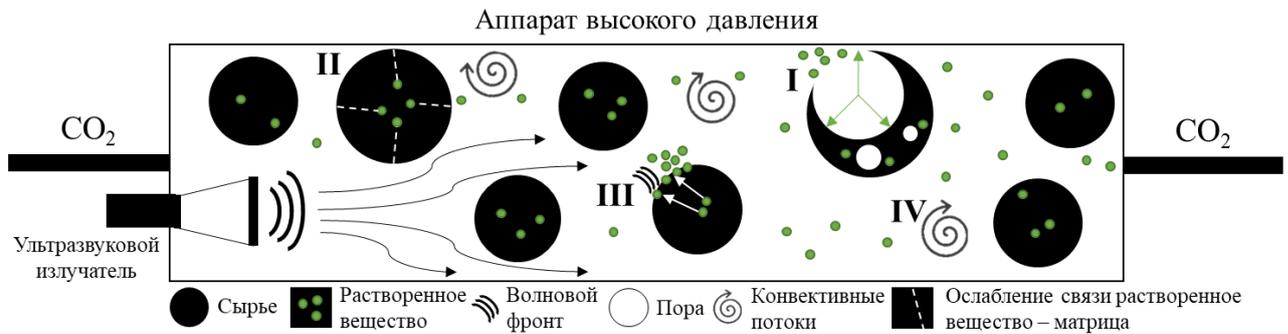


Рисунок 1.24 – Механизмы интенсификации процесса сверхкритической экстракции ультразвуком

Под действием ультразвуковых колебаний за счет локальных перепадов давлений происходит разрушение клеток растительной матрицы и увеличение размера пор, тем самым увеличивается доступная поверхность матрицы, что способствует более глубокому проникновению растворителя внутрь частиц (I) (увеличение эффективного коэффициента диффузии за счет увеличения размера пор). Ультразвук может ослабить связи между растворенным веществом и матрицей, однако данный эффект является малоизученным (II). Колебания вызывают микросмешивания, которые увеличивают коэффициент массоотдачи с поверхности частиц (III). Колебания вызывают акустическое течение, что интенсифицирует конвективный транспорт (IV).

1.5.3 Установки для проведения сверхкритических процессов с применением ультразвуковых колебаний

Наложение ультразвукового поля сопряжено с определенными изменениями аппаратурно-технического оформления установки. Как отмечено в пункте 1.4, проведение сверхкритических процессов требует оборудования высокого давления, и организация такого процесса с применением ультразвуковых колебаний является нетривиальной задачей. Следует отметить, что ранее в мире исследований по применению ультразвуковых колебаний для интенсификации процесса сверхкритической сушки не проводилось. Поэтому далее будут рассмотрены технологические решения для проведения процесса сверхкритической экстракции, оснащенных ультразвуковыми системами.

Важным аспектом является включение ультразвуковой системы в технологическую схему сверхкритической установки. В литературных источниках применяют два подхода. В первом подходе ультразвуковой излучатель помещается непосредственно внутрь аппарата, в котором осуществляется сверхкритический процесс. Принципиальные схемы установок представлены на рисунках 1.25 и 1.26.

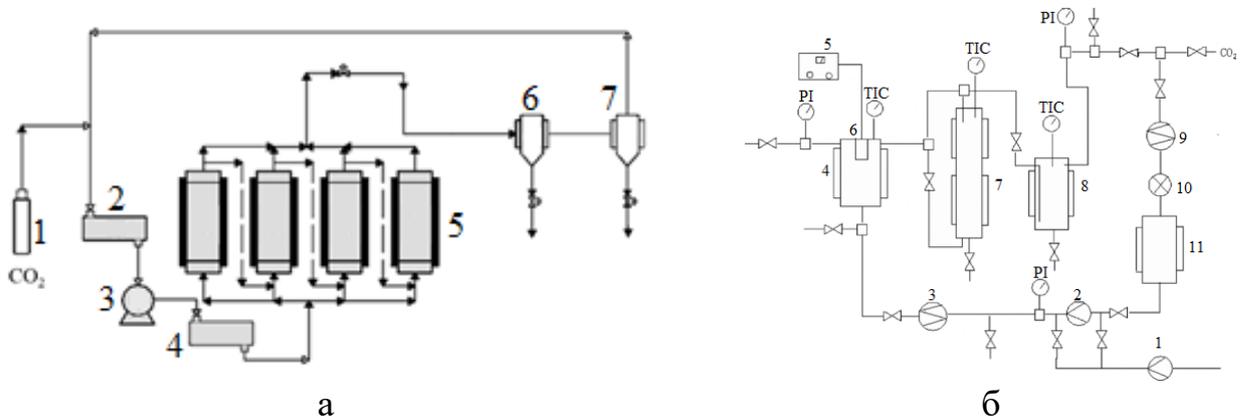


Рисунок 1.25 – Принципиальные схемы установок для сверхкритических процессов с ультразвуковым излучателем, внедренным в аппарат высокого давления: а) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – конденсатор, 3 – насос, 4 – нагреватель, 5 – аппараты высокого давления (5 л), 6, 7 – сепараторы [111]; б) 1, 2 – насосы, 3 – нагреватель, 4 – аппарат высокого давления (1 л), 5 – ультразвуковой генератор, 6 – ультразвуковой преобразователь, 7 – разделительная колонка, 8 – сепаратор, 9 – конденсатор, 10 – расходомер, 11 – емкость накопления диоксида углерода [117]

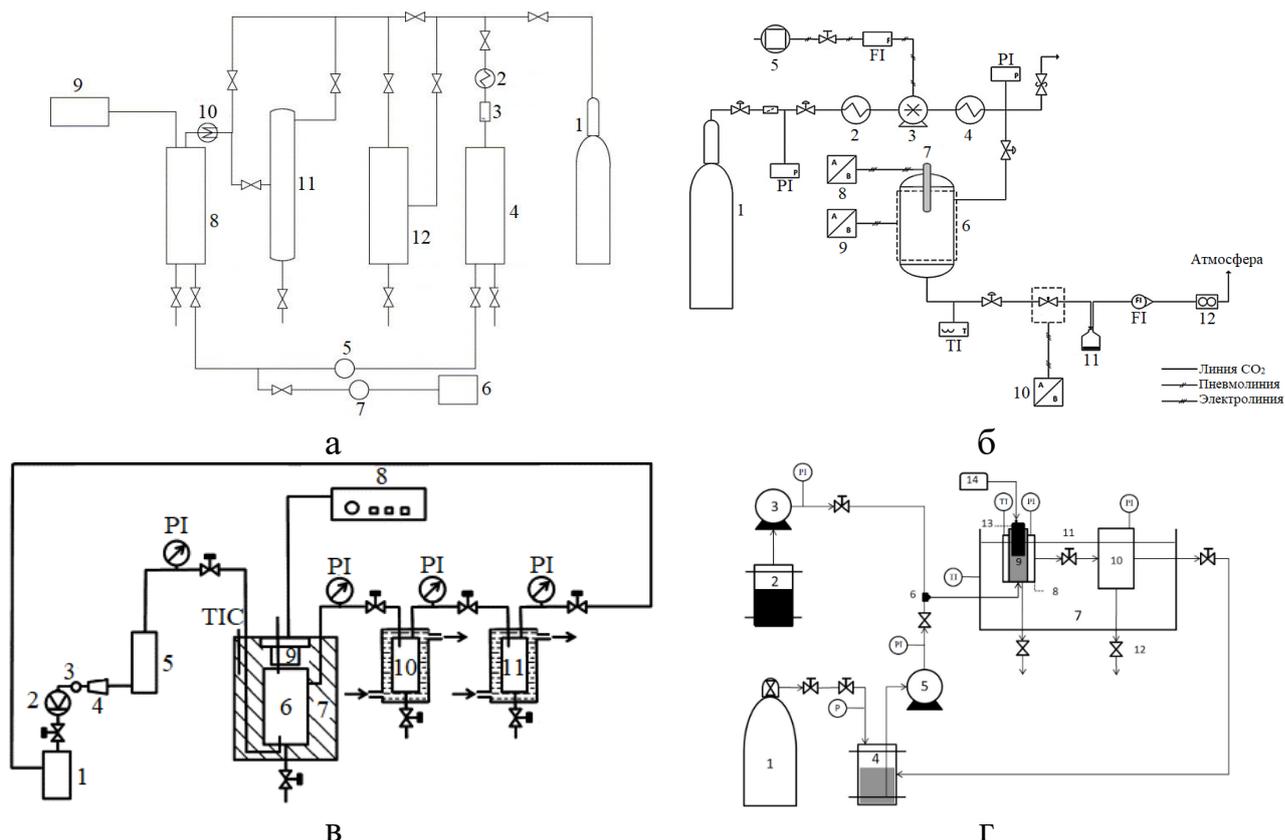


Рисунок 1.26 – Принципиальные схемы установок для сверхкритических процессов с ультразвуковым излучателем, внедренным в аппарат высокого давления: а) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – конденсатор, 3 – расходомер, 4 – емкость накопления диоксида углерода, 5, 7 – насосы, 6 – емкость с соразтворителем, 8 – аппарат высокого давления (1 л), 9 – ультразвуковой генератор, 10 – нагреватель, 11 – разделительная колонка, 12 – сепаратор [118]; б) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – конденсатор, 3 – насос, 4 – нагреватель, 5 – компрессор, 6 – аппарат высокого давления (300 мл), 7 – ультразвуковой зонд, 8, 9, 10 – индикаторы и контроллеры мощности ультразвука, 11 – стеклянная колба, 12 – суммирующий расходомер [110]; в) 1 – емкость диоксида углерода, 2 – компрессор, 3 – Кориолисовый расходомер, 4 – насос, 5 – испаритель и смеситель, 6 – аппарат высокого давления (1 л), 7 – нагревательная рубашка, 8 – ультразвуковой генератор, 9 – ультразвуковой преобразователь, 10, 11 – сепараторы [119]; г) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – емкость этанола, 3 – насос этанола, 4 – резервуар с жидким диоксидом углерода, 5 – насос, 6 – смеситель этанола и диоксида углерода, 7 – водяная баня с регулировкой температуры, 8 – аппарат высокого давления (157 мл), 9 – экстракционная емкость, 10 – сепаратор, 11 – микроклапан, 12 – клапан сепаратора, 13 – ультразвуковой преобразователь, 14 – ультразвуковой генератор [115]

На рисунке 1.27 представлены аппараты высокого давления с ультразвуковыми системами внутри.

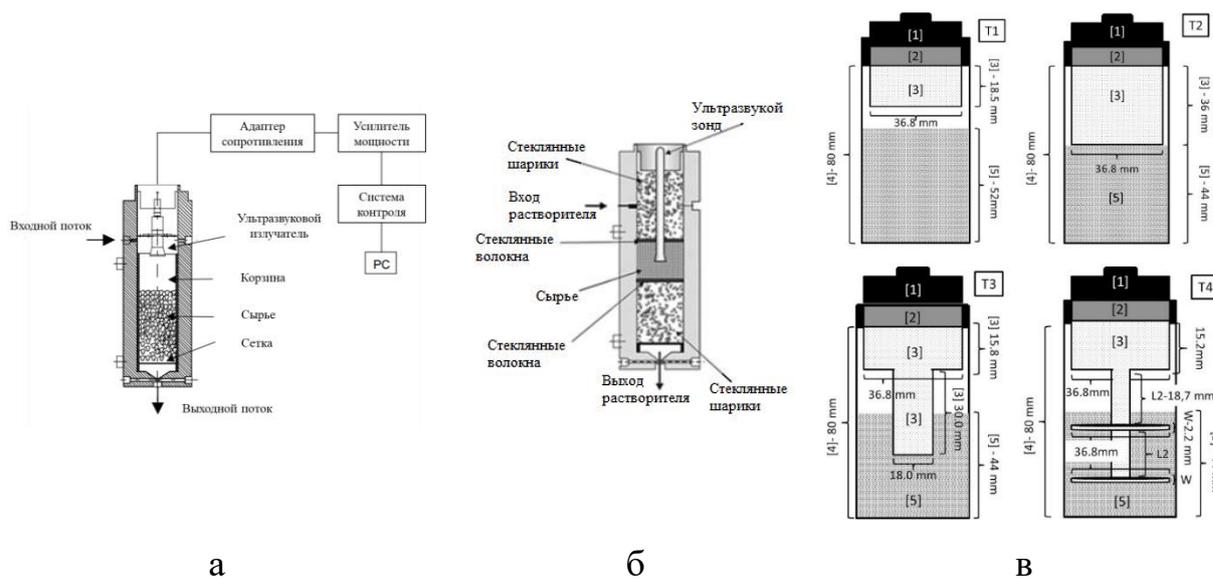


Рисунок 1.27 – Схемы аппаратов высокого давления с внедренными ультразвуковыми системами: а) работа [111]; б) работа [110]; в) работа [115]

На рисунке 1.27.а ультразвуковая система состоит из пьезоэлектрического преобразователя Ланжевена (мощность 100 Вт, частота 20 кГц), адаптера сопротивления и блока генератора. Блок генератора состоит из двух частей: усилителя мощности и системы контроля резонансной частоты для поддержания постоянной мощности, подаваемой на преобразователь. Система контроля генерирует сигнал, который находится в полосе резонансных частот преобразователя во время работы.

В работе [115] представлены четыре различных геометрии преобразователей. Преобразователи состоят из металлической хвостовой части (1 на T1 рисунке 1.27.в), пьезокерамических элементов (2 на T1 рисунке 1.27.в; внешний диаметр 36.8 мм, внутренний диаметр 12.5 мм, толщина 5 мм, резонансная частота 30 кГц) и алюминиевой (ASTM 7075) головки (3 на T1 рисунке 1.27.в). Алюминий использовался для облегчения массы головки. Для каждой геометрии преобразователей хвостовая часть (углеродистая сталь) и пьезокерамика были одинаковыми, конструкция отличалась только головкой. Головка является элементом, который непосредственно излучает ультразвуковые колебания.

Преобразователи Т1 и Т2 представляют собой стержневые преобразователи, различающиеся длиной головки – 18.5 мм и 35.8 мм для Т1 и Т2, соответственно. Преобразователь Т3 состоит из ступенчатой головки круглого сечения: первая ступень диаметром 36.8 и длиной 15.8 мм (поверхность, прикрепленная к пьезокерамике), вторая ступень диаметром 18.0 мм и длиной 30.0 мм. Преобразователь Т4 представляет собой многодисковую головку. Как видно на рисунке 1.27.в головка преобразователя Т4 имеет пять излучающих поверхностей диаметром 36.8 мм. Во всех случаях хвостовая часть и головка крепились к пьезокерамике с помощью винта М12х1.25 из углеродистой стали. Длина преобразователей была ограничена размерами аппарата высокого давления (диаметр 50 мм, длина 120 мм) и необходимостью заполнения сырьем. Использование преобразователя Т4 позволяет улучшить распределение ультразвуковой энергии по всему объему обрабатываемого сырья, что позволяет повысить эффективность процесса сверхкритической экстракции.

Подход по внедрению ультразвуковых преобразователей в аппараты высокого давления позволяет напрямую воздействовать ультразвуком на продукт, находящийся в сверхкритической смеси. Однако, реализация данного подхода вызывает ряд сложностей. Во-первых, внутренняя геометрия аппарата высокого давления вносит ограничения на размеры ультразвуковых преобразователей. В следствие чего такие преобразователи необходимо изготавливать на заказ. Во-вторых, необходимо соблюдать герметичность аппарата высокого давления. В-третьих, существует проблема закрепления преобразователя внутри аппарата.

Во втором подходе ультразвуковые системы находятся снаружи аппарата высокого давления. Используются либо ультразвуковые преобразователи снаружи аппарата, либо аппараты помещают в ультразвуковые ванны, заполненные водой (рисунок 1.28). Подход по использованию ультразвуковых систем снаружи аппарата высокого давления является простым в исполнении. Однако, ультразвуковая энергия рассеивается при прохождении через стенки аппарата высокого давления, поэтому мощность ультразвуковой системы должна быть выше, чем в первом подходе.

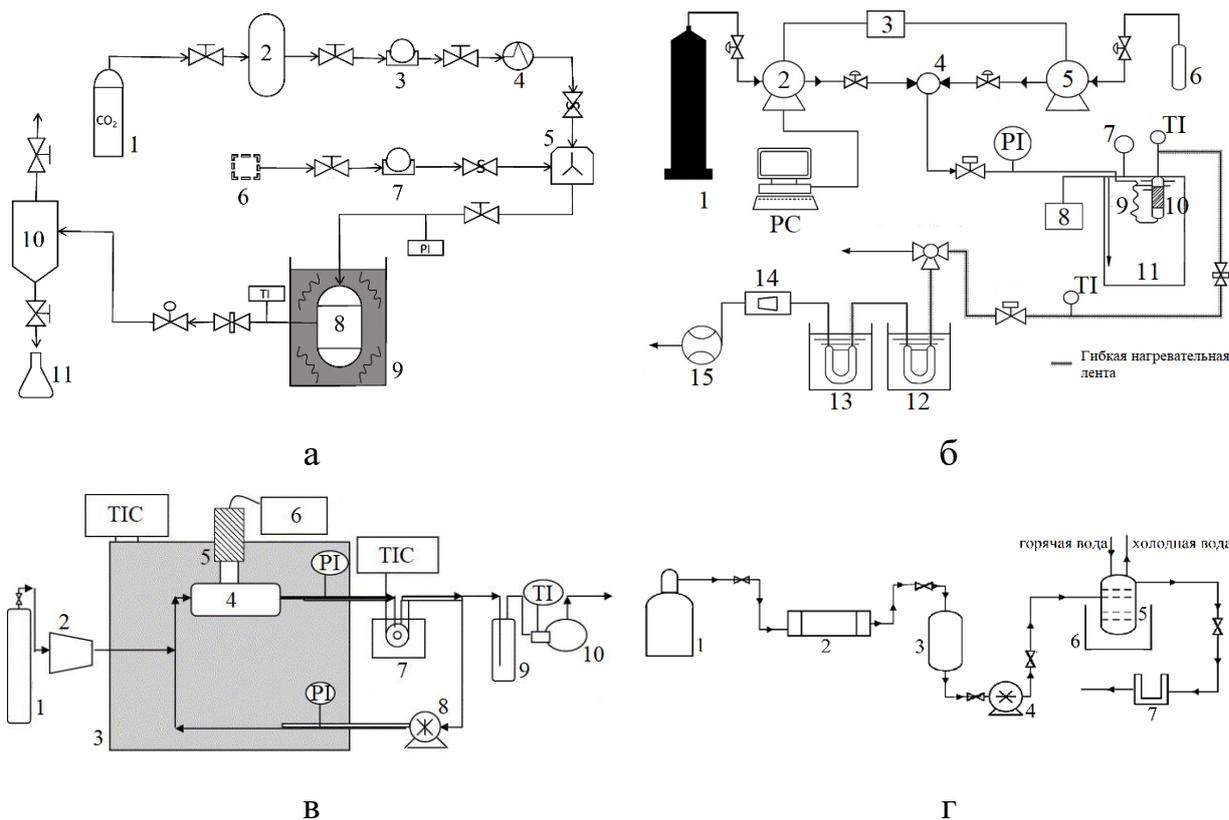


Рисунок 1.28 – Принципиальные схемы установок для сверхкритических процессов с ультразвуковой системой снаружи аппарата: а) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – система охлаждения, 3, 7 – насосы, 4 – система нагрева, 5 – смеситель, 6 – емкость соразтворителя, 8 – аппарат высокого давления (30 мл), 9 – ультразвуковая ванна, 10 – сепаратор, 11 – сборный сосуд [120]; б) 1 – баллон диоксида углерода, 2, 5 – насосы, 3 – циркуляционная ванна, 4 – смеситель, 6 – емкость соразтворителя, 7 – ртутный термометр, 8 – циркуляционный нагреватель, 9 – нагревательный змеевик, 10 – аппарат высокого давления (43 мл), 11 – ультразвуковая ванна, 12, 13 – ловушки, 14 – ротаметр, 15 – барабанный газовый счетчик [121]; в) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – насос, 3 – водяная баня, 4 – аппарат высокого давления (150 мл), 5 – ультразвуковой преобразователь, 6 – источник питания, 7 – спектрофотометр УФ-видимой области, 8 – насос, 9 – сборный сосуд, 10 – газовый расходомер [108] ; г) 1 – баллон диоксида углерода, 2 – система охлаждения, 3 – накопитель диоксида углерода, 4 – насос, 5 – аппарат высокого давления (141 мл), 6 – ультразвуковая ванна, 7 – ловушка [122]

Основные параметры ультразвуковой системы являются частота ($\nu_{уз}$, Гц) и мощность ($P_{уз}$, Вт). Так как ультразвуковые волны распространяются в определенном объеме, то показательной характеристикой всей системы является плотность мощности, данный показатель будет использован при выборе мощности ультразвуковой системы:

$$\rho_P = \frac{P_{ув}}{V_{ап}} \quad (1.22)$$

В таблице 1.5 представлены характеристики ультразвуковых систем, используемых в процессе сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья.

Таблица 1.5 – Характеристики ультразвуковых систем, применяемых в сверхкритической экстракции

№	Частота, кГц	Мощность, Вт	Объем аппарата, л	Расположение источника УВ	Плотность мощности, Вт/л	Р, бар	Т, К	Источник
1	20	100	5	Внутри аппарата	20	280	328	[111]
2	20	0-450	1	Внутри аппарата	0-450	150-320	318-338	[117]
3	20	0-110	1	Внутри аппарата	0-110	до 320	до 358	[118]
4	20	0-800	0.3	Внутри аппарата	0-2667	120-290	311-326	[110,112–114]
5	25, 33	0-400	1	Внутри аппарата	0-400	до 350	до 328	[119]
6	30	60	0.157	Внутри аппарата	382	до 700	до 343	[115,123]
7	20	0-500	0.15	Снаружи аппарата	0-3333	160	313	[108]
8	40	185	0.043	Снаружи аппарата	4302	162-300	318-348	[116,121,124–126]
9	40	185	0.152	Снаружи аппарата	1217	90-250	305-320	[127]
10	40	0-300	0.03	Снаружи аппарата	0-10000	до 350	313-333	[120]
11	37, 80	310	0.141	Снаружи аппарата	2199	150-210	318-338	[122]

Во многих работах экспериментальные исследования проводились при частотах 20-40 кГц. При данных частотах повышается интенсивность явлений массопереноса (пункт 1.5.2), возникающих при ультразвуковом воздействии в среде сверхкритического флюида. Следует отметить, что в физиотерапии глубина проникновения ультразвуковых колебаний в человеческие ткани зависит от

частоты. Чем больше частота колебаний, тем меньше глубина проникновения. При частоте 1600-3000 кГц ультразвук проникает на глубину 1-1.5 см, 800-900 кГц – 4-5 см, 20-45 кГц – 8-14 см. Плотность мощности в литературных источниках варьируется в широком диапазоне от 0 до 2667 Вт/л в случае погружения ультразвукового излучателя внутрь аппарата высокого давления и 0 до 10000 Вт/л в случае использования ультразвуковой системы снаружи аппарата. Во втором случае используются более мощные ультразвуковые системы из-за того, что при прохождении волн через стенки аппарата часть энергии рассеивается.

1.6 Постановка задачи исследования

Цель работы – теоретические и экспериментальные исследования энерго- и ресурсосбережения, интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей. Для осуществления заданной цели были поставлены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рисунке 1.29:

1. Исследование получения аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристик:

- построение фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» при температуре 298 К и атмосферном давлении;
- исследование влияния состава трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» на процесс образования гелей на основе оксида алюминия;
- исследование влияния состава трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» на образование структуры аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристик.

2. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл:

- разработка установки объемом 22 мл для проведения процесса сверхкритической сушки при воздействии ультразвуковых колебаний;
- исследование влияния расхода диоксида углерода, температуры и давления на процесс сверхкритической сушки;

- исследование влияния импульсного изменения давления на процесс сверхкритической сушки;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на процесс сверхкритической сушки.

3. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл:

- разработка экспериментальной методики исследования кинетики процесса сверхкритической сушки;
- исследование влияния увеличения объема жидкой фазы в ходе этапа набора давления на процесс сверхкритической сушки;
- исследование влияния ступенчатого и импульсного изменения расхода диоксида углерода на кинетику процесса сверхкритической сушки;
- исследование влияния температуры на кинетику процесса сверхкритической сушки.

4. Математическое моделирование кинетики процесса сверхкритической сушки:

- разработка математической модели кинетики процесса сверхкритической сушки;
- разработка компьютерной программы расчета кинетики процесса сверхкритической сушки на языке Python (Jupyter Notebooks);
- расчет и исследование влияния расхода диоксида углерода, температуры и давления на процесс сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл;
- расчет и исследование влияния ступенчатого, импульсного изменения расхода диоксида углерода и температуры на кинетику процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл;
- сравнение результатов расчета с экспериментальными.

5. Математическое моделирование ультразвуковых колебаний в среде сверхкритического флюида с использованием пакета программ Ansys Fluent:

- разработка математического описания гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на распределение скоростей сверхкритического диоксида углерода в аппарате;
- исследование влияния ультразвуковых колебаний на интенсивность массопереноса в смеси «диоксид углерода – изопропанол» в аппарате высокого давления объемом 22 мл.

6. Разработка метода и программы расчета экономической эффективности процесса сверхкритической сушки:

- выбор критерия оптимизации;
- расчет экономической эффективности процесса сверхкритической сушки;
- технико-экономическая оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л.

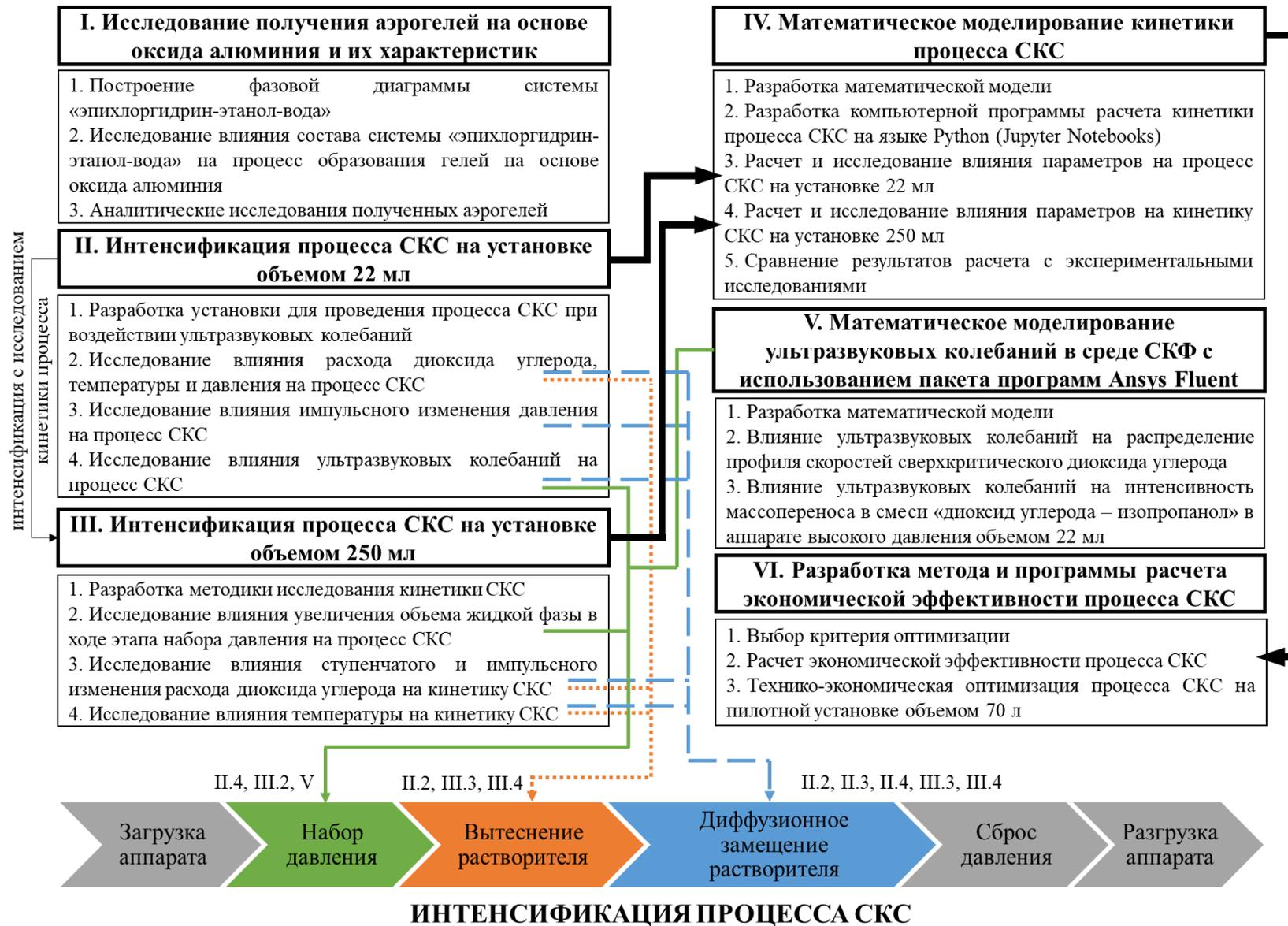


Рисунок 1.29 – Стратегия решения поставленных задач

Глава 2 Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей на основе оксида алюминия и диоксида кремния

2.1 Процесс получения аэрогелей на основе оксида алюминия

В ходе получения аэрогелей на основе оксида алюминия могут быть выделены следующие этапы: получение гелей, подготовка к сверхкритической сушке, процесс сверхкритической сушки (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Схематическое представление процесса получения монолитов аэрогелей на основе оксида алюминия

Получение гелей

Для получения гелей использовали следующие реактивы: гексагидрат хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$, «Компонент-Реактив») являлся источником алюминия; дистиллированная вода, этанол (95%, «Ferane») и изопропанол ($\geq 99.8\%$, «РусХим») использовались в качестве растворителей; эпихлоргидрин («Biochem Chemopharma») – инициатор золь-гель процесса.

Первым этапом получения гелей является получение раствора хлорида алюминия. Для этого гексагидрат хлорида алюминия смешивали с этанолом и водой на магнитной мешалке в течение 150 мин. Далее для проведения этапа гелеобразования к полученному раствору добавляли эпихлоргидрин и смесь перемешивали в течение 30 мин. Затем смесь переливали в пластиковые цилиндрические формы для гелирования. Реакционную смесь выдерживали в формах в течение 24 ч. Сформированный гель помещали в этанол на 24 ч для проведения старения. В ходе старения происходит завершение образования структуры геля и отмывка геля от непрореагировавших веществ. Объемное соотношение гелей к этанолу составляло 1:4.

При растворении хлорида алюминия в воде происходит гидролиз катионов

алюминия и образуются аква комплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Далее при добавлении эпихлоргидрина в раствор образуются комплекс алюминия с гидрокси- и аквалигандами $[Al(H_2O)_{(6-n)}(OH)_n]^{(3-n)+}$. При этом происходит протонирование кислорода в цикле эпихлоргидрина и эпихлоргидрин взаимодействует с анионами хлора в растворе с раскрытием цикла. Комплексы $[Al(H_2O)_{(6-n)}(OH)_n]^{(3-n)+}$ взаимодействуют друг с другом и образуют конденсированную твердую фазу – гель. Далее представлена схема реакций конденсации при получении гелей на основе оксида алюминия (рисунок 2.2).

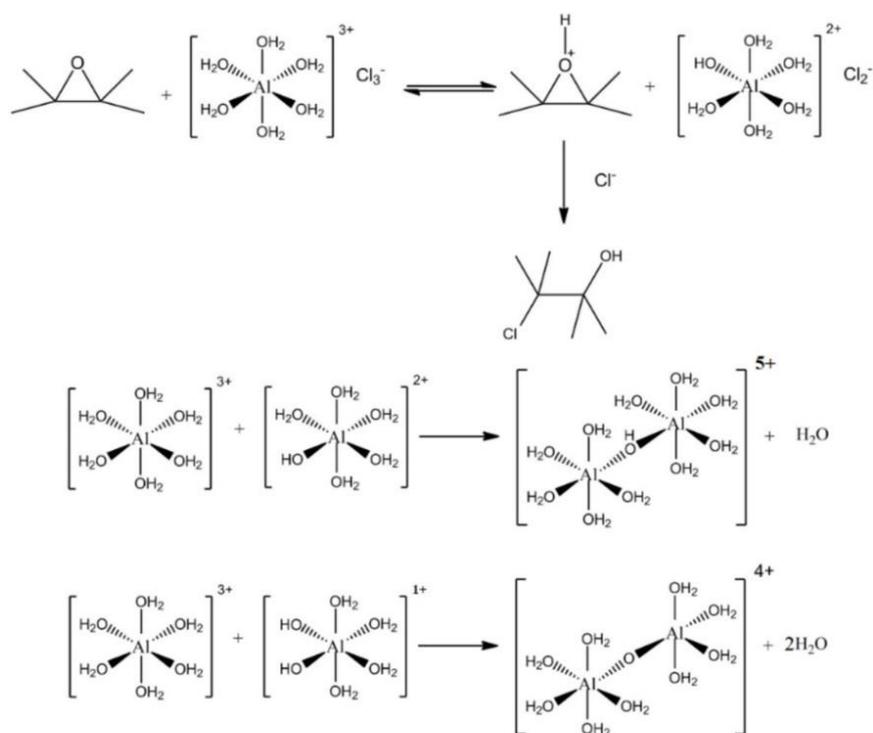


Рисунок 2.2 – Схема реакций взаимодействия гидролизованного хлорида алюминия с эпихлоргидрином

Реакции конденсации комплексов алюминия могут протекать по двум механизмам: оляция и оксоляция. Оляция приводит к образованию гидроксисвязей Al-OH-Al между двумя атомами алюминия. Оксоляция приводит к образованию оксо-связей Al-O-Al между двумя атомами алюминия. Соотношение таких связей и конечная структура гелей по представленным механизмам зависит от количества используемой воды. Поэтому в данной работе проводилось изучение влияния количества воды и ее соотношения с этанолом на процесс гелеобразования и конечные характеристики аэрогелей (пункт 2.3).

Подготовка к сверхкритической сушке

Содержание воды является недопустимым для проведения процесса сверхкритической сушки, так как вода не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода. В ходе получения гелей использовали воду и 95% этанол, поэтому необходимо проводить этап замены растворителя. Растворитель должен образовывать гомогенную смесь со сверхкритическим диоксидом углерода. В данной работе в качестве такого растворителя использовали изопропанол. Замену растворителя на изопропанол проводили 4 раза через каждые 24 ч. Объемное соотношение гелей к изопропанолу составляло 1:4.

Сверхкритическая сушка

Процесс сверхкритической сушки проводился в специальном оборудовании высокого давления. Технологические схемы и изображения оборудования для проведения процесса сверхкритической сушки представлены в пункте 3.1. Проведение процесса сверхкритической сушки можно разделить на следующие этапы: загрузка геля в аппарат и его герметизация, набор давления и повышение температуры, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, сброс давления, выгрузка аэрогеля из аппарата. Схема проведения процесса сверхкритической сушки представлена на рисунке 2.3.

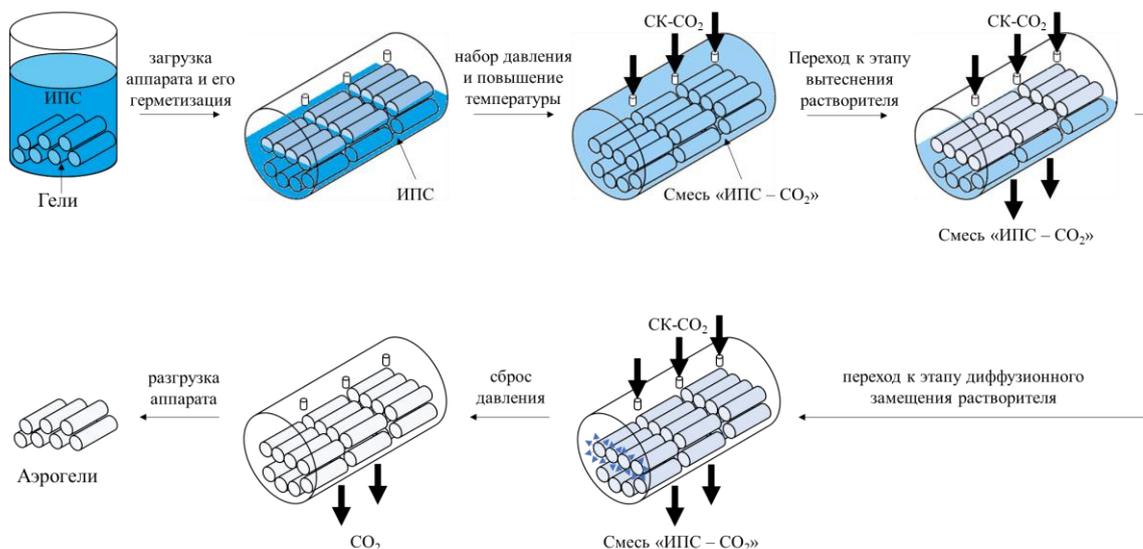


Рисунок 2.3 – Схема проведения процесса сверхкритической сушки гелей в среде сверхкритического диоксида углерода

Процесс сверхкритической сушки гелей на основе оксида алюминия проводили в аппарате высокого давления объемом 250 мл. До начала процесса гели в изопропанол помещали в аппарат, аппарат герметизировали. Затем в аппарат подавали диоксид углерода и устанавливали параметры ведения процесса: 313 К и 120 бар. Далее через аппарат высокого давления подавали сверхкритический диоксид углерода. В начале процесса проходит этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. Скорость вытеснения в первую очередь определяется интенсивностью конвективного массопереноса в свободном объеме аппарата, то есть расходом сверхкритического диоксида углерода. Затем проходит этап диффузионного замещения растворителя внутри пор гелей на сверхкритический диоксид углерода, его длительность определяется скоростью диффузии растворителя из пор гелей, которая, в свою очередь, зависит от температуры и давления. На этапах вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя расход диоксида углерода поддерживали на уровне 500 г/ч, продолжительность этапов при таком расходе 1 ч и 6 ч, соответственно. После окончания этапа диффузионного замещения в аппарате изотермически понижали давление до атмосферного со скоростью не более 4 бар/мин. Далее сушка считается оконченной и аэрогели извлекались из аппарата высокого давления.

2.2 Исследование трехкомпонентной системы

«эпихлоргидрин – этанол – вода»

Для всестороннего изучения процесса получения аэрогелей на основе оксида алюминия необходимо в первую очередь исследовать фазовое равновесие трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода», которая образуется в ходе получения гелей. Трехкомпонентная система «эпихлоргидрин – этанол – вода» образует гетерогенную область из-за ограниченной смешиваемости воды и эпихлоридрина. Для определения гетерогенной и гомогенной областей трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» экспериментально была определена бинодальная кривая. Эксперимент проводили следующим

образом. В термостатированной стеклянной колбе объемом 10 мл при температуре 298 К готовили гомогенную смесь «эпихлоргидрин – этанол – вода». Начальный состав смеси (точка А на рисунке 2.4) определяли с использованием аналитических весов PA214C (OHAUS Corp., USA). Затем к исходной смеси при перемешивании добавляли воду с помощью механического пипеточного дозатора с шагом 10 мкл. Воду добавляли до момента разделения раствора. Разделение раствора определяли визуально, так как оно сопровождалось опалесценцией. Значение количества воды, необходимое для разделения раствора, фиксировали, тем самым определяли точку на бинадальной кривой (точка Б на рисунке 2.4). Затем, в полученный раствор продолжали добавлять воду до момента исчезновения границы раздела фаз. Таким образом, определяли следующую точку на бинадальной кривой (точка В на рисунке 2.4).

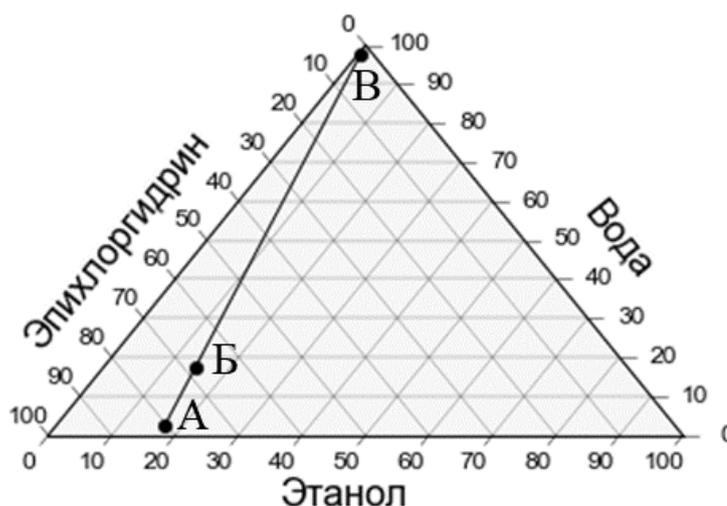


Рисунок 2.4 – Построение бинадальной кривой трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода»: А – начальный состав системы (гомогенная область), Б – точка разделения системы на фазы, В – точка возврата системы в гомогенную область

Аналогично было проведено еще 3 серии экспериментов с различным начальным составом смеси «эпихлоргидрин – этанол – вода» (рисунок 2.5).

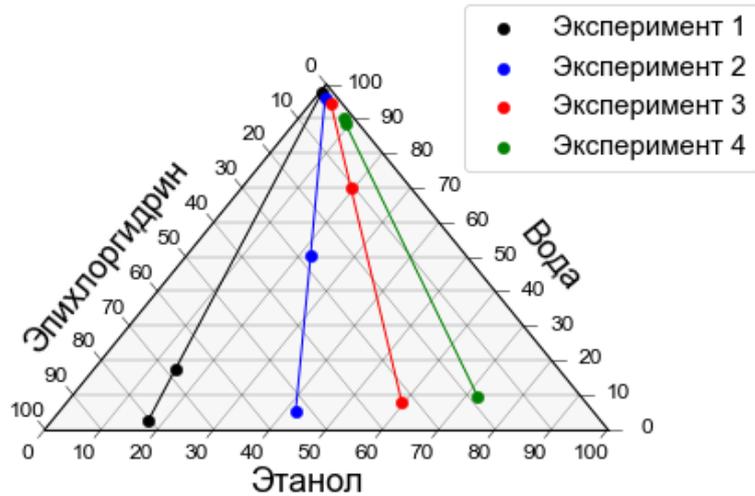


Рисунок 2.5 – Построение бинодальной кривой трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода»

Кроме того, экспериментально были определены точки растворимости двухкомпонентной смеси «эпихлоргидрин – вода» при температуре 298 К. Для определения использовали аналогичный способ, что и для определения точек на бинодальной кривой трехкомпонентной смеси. В эпихлоргидрин при перемешивании добавляли воду до разделения раствора (точка А на рисунке 2.6), а затем до момента исчезновения границы раздела фаз (точка Б на рисунке 2.6).

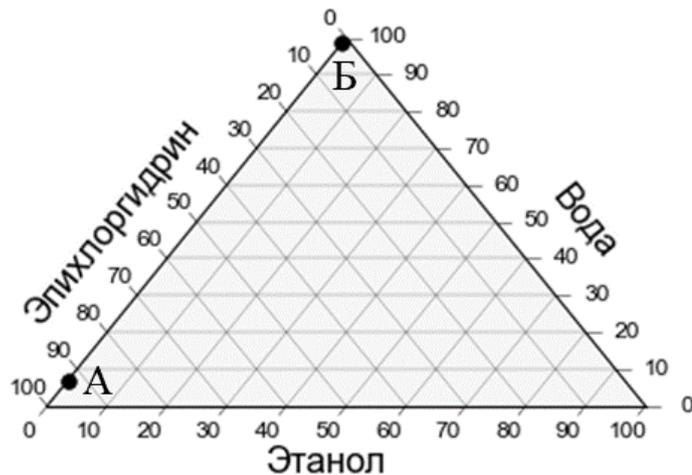


Рисунок 2.6 – Определение точек растворимости системы «эпихлоргидрин – вода»: А – точка разделения системы на фазы, Б – точка возврата системы в гомогенную область

Таким образом, экспериментально были определены гомогенная и гетерогенная области трехкомпонентной смеси «эпихлоргидрин – этанол – вода».

Полученная в ходе экспериментальных исследований фазовая диаграмма трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» при температуре 298 К и атмосферном давлении представлена на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» при температуре 298 К и атмосферном давлении

Полученная фазовая диаграмма является типичной для системы, когда два из трех компонентов ограниченно смешиваются между собой. В результате образуется гетерогенная область. Очевидно, что проведение процесса гелеобразования и получение конечного материала со стабильными характеристиками возможно только в гомогенной области. Таким образом, полученные данные о фазовом равновесии в изучаемой системе позволяют определить область допустимых составов исходных компонентов при получении гелей на основе оксида алюминия.

2.3 Исследование процессов гелеобразования при получении аэрогелей на основе оксида алюминия

В рамках работы исследовалось влияние количества и состава растворителя на процесс гелеобразования. Состав растворителя, время гелеобразования и усадка гелей в процессе гелеобразования (L_r) образцов представлены в таблице 2.1.

$$L_r = \frac{d_\phi - d_r}{d_\phi} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где d_ϕ – диаметр форм для гелирования, м; d_r – диаметр геля после гелеобразования, м.

Таблица 2.1 – Влияние количества и состава растворителя на процесс получения гелей на основе оксида алюминия

Образец	Этанол, моль	Вода, моль	Мольное соотн. вода:этанол	Время гелеобразования, мин	L_2 , %
Al-5-20	5	20	4:1	60	-
Al-10-70	10	70	7:1	600	-
Al-15-45	15	45	3:1	270	-
Al-20-10	20	10	0.5:1	90	31.5
Al-20-15	20	15	0.75:1	130	10.2
Al-20-20	20	20	1:1	160	10.5
Al-20-25	20	25	1.25:1	210	10.7
Al-20-30	20	30	1.5:1	235	13.2
Al-20-35	20	35	1.75:1	290	15.7
Al-20-40	20	40	2:1	330	19.6
Al-20-45	20	45	2.25:1	380	25.5
Al-20-50	20	50	2.5:1	460	30.7
Al-25-10	25	10	0.4:1	160	33.0
Al-25-15	25	15	0.6:1	200	17.5
Al-25-20	25	20	0.8:1	250	18.8
Al-25-25	25	25	1:1	280	19.7
Al-25-30	25	30	1.2:1	305	21.0
Al-25-35	25	35	1.4:1	345	21.8
Al-25-40	25	40	1.6:1	390	23.4
Al-25-45	25	45	1.8:1	470	27.1
Al-25-50	25	50	2:1	550	32.4
Al-30-5	30	5	0.17:1	170	50.1

Для всех образцов соотношение гексагидрата хлорида алюминия к эпихлоргидрину было постоянным и составляло 1:10, поэтому в таблице эти данные не приводятся. Например, для образцов Al-10-70 мольное соотношение гексагидрат хлорида алюминия : эпихлоргидрин : этанол : вода составило 1:10:10:70, для Al-25-40 – 1:10:25:40.

При получении гелей на основе оксида алюминия были исследованы такие составы растворителя, при которых система «эпихлоргидрин – этанол – вода» образует гетерогенную смесь (образцы Al-5-20 и Al-10-70 – точки А и Б на рисунке 2.8, соответственно) и соответствует составу на бинодальной кривой (образец Al-15-45, точка В на рисунке 2.8).

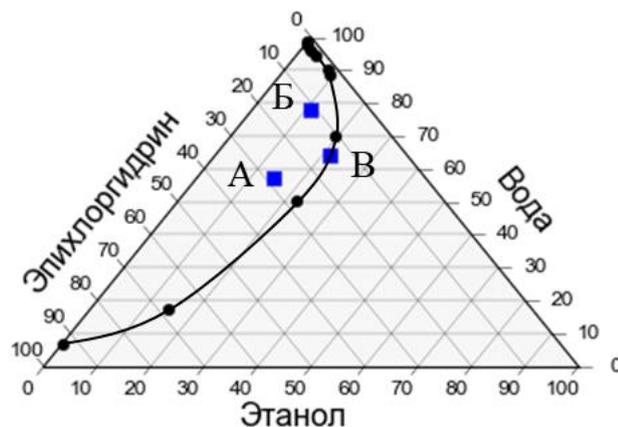


Рисунок 2.8 – Состав исходных компонентов на фазовой диаграмме системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» для гелей: А – образец А1-5-20, Б – образец А1-10-70, В – образец А1-15-45

В случае образцов А1-5-20, А1-10-70 и А1-15-45 после добавления эпихлоргидрина в раствор гексагидрата хлорида алюминия происходит разделение на фазы и получаемые гели не образуют общую структуру и не держат форму. Измерение усадки образцов в данном случае не представлялось возможным.

Далее при получении гелей на основе оксида алюминия были исследованы такие составы растворителя, при которых система «эпихлоргидрин – этанол – вода» образует гомогенную смесь. В рамках работы были получены две серии таких образцов (рисунок 2.9).

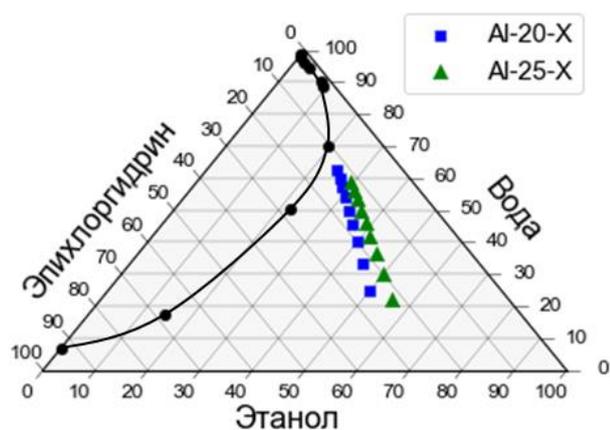


Рисунок 2.9 – Состав исходных компонентов на фазовой диаграмме системы «эпихлоргидрин – этанол – вода» для гелей серий А1-20-Х и А1-25-Х

Для удобства образцы первой серии обозначены А1-20-Х, второй серии А1-25-Х, где Х – количество воды, которое варьировалось в диапазоне 10-50 моль.

Как можно заметить из полученных данных (таблица 2.1) увеличение количества, как воды, так и этанола, приводит к увеличению времени гелеобразования. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении количества растворителя снижается концентрация соли алюминия. Это, в свою очередь, приводит к снижению частоты столкновений частиц золя и вероятности их агрегации с образованием единой структуры геля. Если сравнить образцы с одинаковым суммарным количеством растворителей, но разным мольным соотношением вода:этанол (например, пары образцов Al-20-25, Al-25-20 или Al-20-30, Al-25-25), то видно, что при преобладании воды время гелеобразования в данных парах образцов меньше. Данный эффект может быть вызван более высокой скоростью реакции гидролиза катионов алюминия в растворе с большей концентрацией воды. Важно отметить также целостность получаемых гелей и их усадку, которая возникает в ходе гелеобразования. Образцы Al-20-10 и Al-25-10 растрескались и дали значительную усадку (>30 %). Дополнительно были получены гели с меньшим содержанием воды (образцы Al-30-5). Образцы Al-30-5 разрушились и имели усадку >50 %. Возникновение значительной усадки и трещин в ходе гелеобразования указанных образцов может быть связано с недостатком воды для гидролиза катионов алюминия. Аналогичные результаты по влиянию воды на процесс гелеобразования были получены в работе [11]. Образцы Al-20-45, Al-20-50, Al-25-45, Al-25-50 растрескались и имели усадку >25 %. Растрескивание этих образцов связано с большим разбавлением соли алюминия, в результате чего образуется менее прочная структура подверженная усадке и разрушению.

Таким образом, показано, что соотношение используемых растворителей оказывают существенное влияние на время гелеобразования и целостность получаемых гелей. На основании проведенных исследований были выбраны образцы, которые не трескались и не разрушались в процессе гелеобразования: Al-20-X и Al-25-X с содержанием воды в диапазоне 15-40 моль.

Далее для получения аэрогелей гели были высушены с использованием процесса сверхкритической сушки, представленном в пункте 2.1 (рисунок 2.3), и исследованы их структурные характеристики.

2.4 Исследование физико-химических и структурных характеристик аэрогелей на основе оксида алюминия

Полученные в работе аэрогели исследовались с применением аналитических методов для установления макроскопических и структурных характеристик и выявления их зависимости от параметров получения.

Структурные характеристики аэрогелей были исследованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics Instrument Corp., США). Перед анализом образцы дегазировали при температуре 358 К и давлении не более 0.5 мм рт. ст. (0.00067 бар) в течение 12 ч для удаления адсорбированной влаги. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) определяли по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам, средний диаметр пор ($D_{пор}$) и объем пор ($V_{БДХ}$) по методу Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ). Исследования проведены с помощью оборудования Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Для определения кажущейся плотности ($\rho_{каж}$) и усадки (L_a) аэрогелей измеряли их массу, а также линейные размеры – высоту и диаметр. Определение массы осуществлялось с использованием аналитических весов PA214C (OHAUS Corp., USA) с точностью до 0.0001 г. Для определения размеров использовался штангенциркуль с точностью до 0.1 мм. Каждое измерение повторялось не менее трех раз, конечное значение размера рассчитывалось как среднее среди всех измерений. На основании полученных данных определялась кажущаяся плотность полученных аэрогелей:

$$\rho_{каж} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (2.2)$$

где m_i – масса i -го образца, г; V_i – объем i -го образца, см³.

Линейную усадку образцов определяли по следующему уравнению:

$$L_a = \frac{d_{\phi} - d_a}{d_{\phi}} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где d_a – средний диаметр аэрогеля, м.

С применением метода гелиевой пикнометрии определялась истинная плотность ($\rho_{ист}$) полученного материала. Для этого использовался прибор AccuPyc 1340, Micromeritics Instrument Corp., USA. Исследования проведены с помощью оборудования Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Пористость аэрогелей определялась с использованием данных о их кажущейся и истинной плотности по уравнению:

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_{каж}}{\rho_{ист}}\right) \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Общий объем пор рассчитывали по формуле:

$$V_{пор} = \frac{\phi}{\rho_{ист}} \quad (2.5)$$

Доля пор по методу БДХ среди всех пор рассчитывалась по формуле:

$$\phi_{БДХ} = \frac{V_{БДХ}}{V_{пор}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (STEM) на оборудовании Titan 80-300 (FEI, США). Для определения химического состава образцов использовали рентгено-флуоресцентный элементный анализ (сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy. JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Titan 80-300 оснащен автоэмиссионной пушкой Шоттки, корректором сферической абберации (зондовый корректор Cs) и системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX, США). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 300 кВ в режиме высокого разрешения HR-ТЕМ. Детектор высокоуглового кольцевого темного поля (Fischione, США) использовался для получения Z-контрастных изображений HAADF-STEM. Образцы помещали на медную сетку с углеродным покрытием. Анализ изображений выполняли путем постобработки микрофотографий с помощью программ Digital Micrograph (Gatan, США) и TIA (FEI, США). Исследования проведены в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

В результате проведения азотной порометрии были получены изотермы адсорбции/десорбции азота в полученных образцах аэрогелей на основе оксида алюминия, которые представлены далее (рисунки 2.10, 2.11).

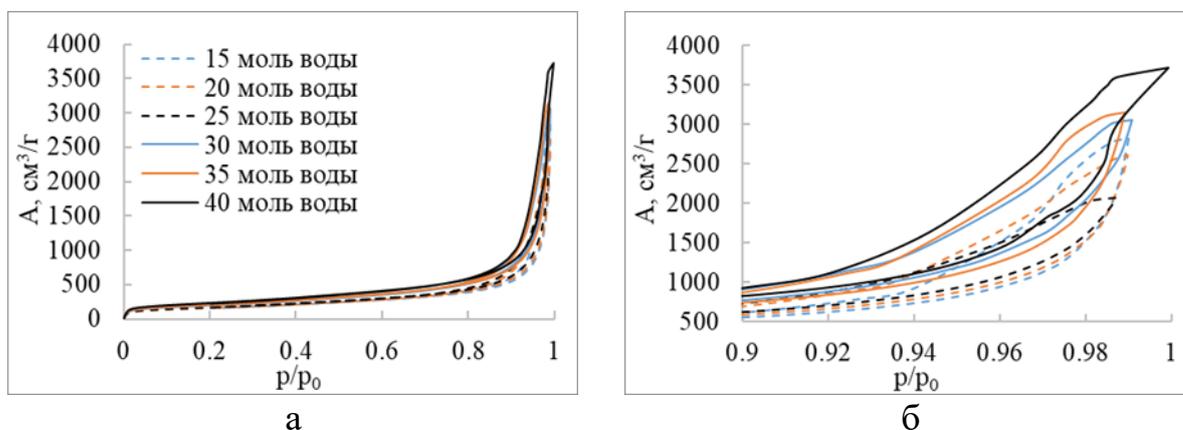


Рисунок 2.10 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для образцов серии Al-20-X: а) в диапазоне p/p_0 0-1.0; б) в диапазоне p/p_0 0.9-1.0

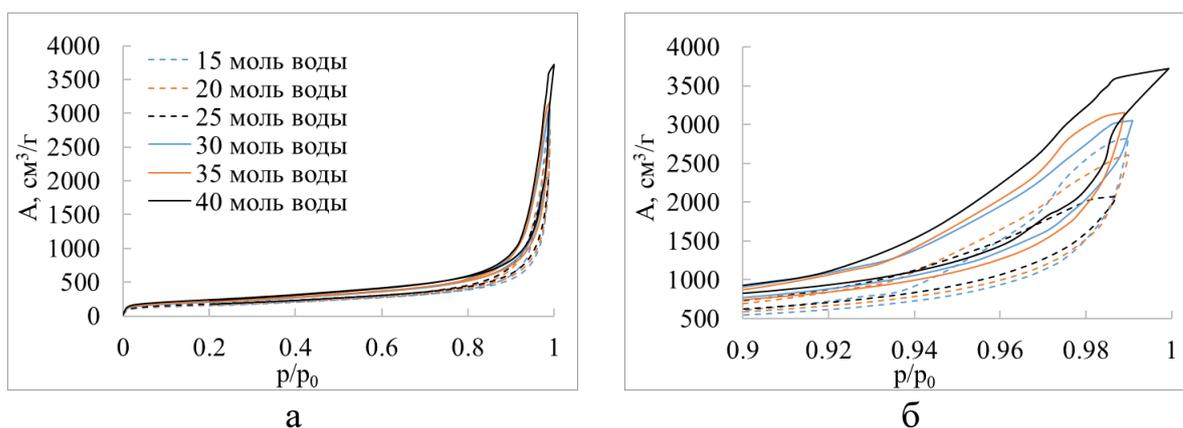


Рисунок 2.11 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для образцов серии Al-25-X: а) в диапазоне p/p_0 0-1.0; б) в диапазоне p/p_0 0.9-1.0

Представленные изотермы относятся к изотермам IV типа согласно классификации IUPAC [128], что характеризует аэрогели на основе оксида алюминия как мезопористые материалы с трехмерной структурой. Из данных адсорбции/десорбции азота видно, что при увеличении количества воды в процессе получения гелей для обеих серий образцов сначала происходит уменьшение количества адсорбированного азота, а затем увеличение. Полученные изотермы имеют петли гистерезиса схожие с типом H1 и H3 согласно IUPAC. H1 характеризуются параллельными и почти вертикальными ветвями петель гистерезиса, а петли гистерезиса H3 не выравниваются при давлениях p/p_0 близких

к 1. Как сообщается в [129] петли гистерезиса типа Н1 часто встречаются у пористых материалов с цилиндрическими порами, структура которых состоит из агломератов сферических частиц. Петли гистерезиса типа Н3 характерны для материалов, структура которых состоит из частиц в форме пластин, образующих щелевидные поры. Таким образом, на основании данных азотной порометрии можно предположить, что структура полученных аэрогелей может состоять либо из сферических частиц, либо из частиц в форме пластин.

Данные азотной порометрии были использованы для определения структурных характеристик полученных материалов. На рисунках 2.12, 2.13 представлены дифференциальные кривые распределения пор по размерам аэрогелей на основе оксида алюминия, полученные после обработки данных с помощью метода БДХ, который позволяет определять поры в диапазоне от 1.7 до 300 нм.

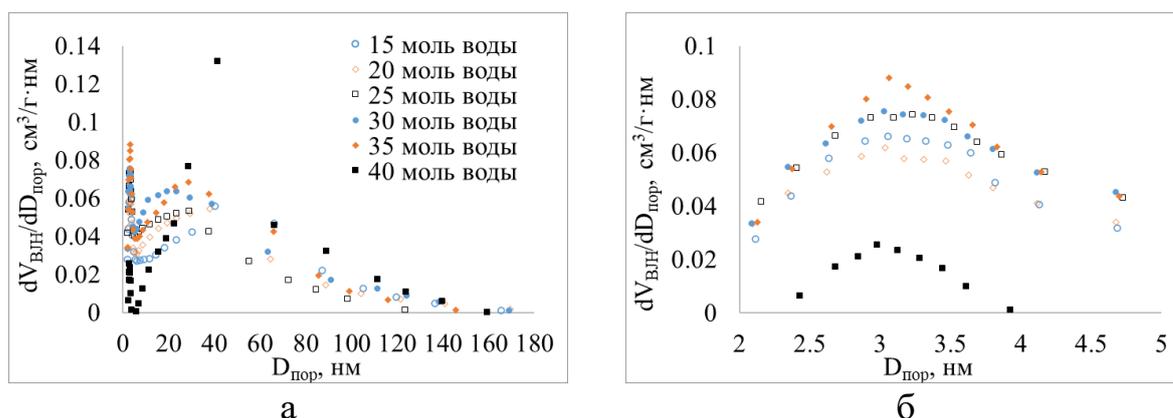


Рисунок 2.12 – Кривые распределения пор по размерам для образцов серии А1-20-Х: а) в диапазоне 0-180 нм; б) в диапазоне 2-5 нм

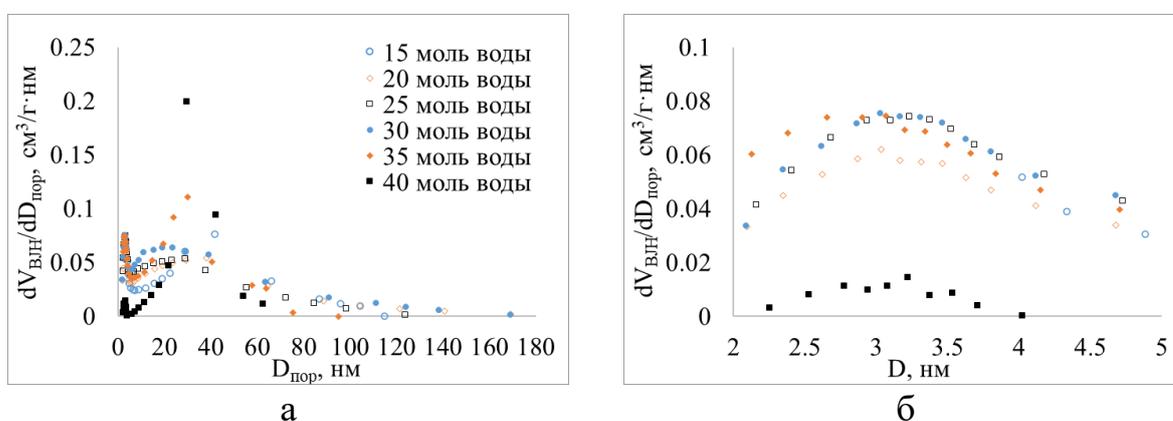


Рисунок 2.13 – Кривые распределения пор по размерам для образцов серии А1-25-Х: а) в диапазоне 0-180 нм; б) в диапазоне 2-5 нм

Кривые распределения пор по размерам имеют два четко выраженных пика. Для всех образцов первый пик находится в диапазоне диаметра пор 3-3.5 нм. Площадь под кривой первого пиком имеет малое значение, поэтому объем таких пор значительно меньше по сравнению с объемом пор, соответствующих второму пику. Вторые пики лежат в диапазоне от 20 до 50 нм.

В таблице 2.2 приведены структурные характеристики аэрогелей на основе оксида алюминия.

Таблица 2.2 – Структурные характеристики аэрогелей на основе оксида алюминия.

Образцы	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	L_a , %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{БДХ}}$, см ³ /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$\phi_{\text{БДХ}}$, %	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	ϕ
Al-20-15	0.068	16.1	579	27	4.39	14.15	31	1.801	0.96
Al-20-20	0.072	16.4	598	24	4.06	13.32	30	1.750	0.96
Al-20-25	0.066	15.8	631	18	3.23	14.57	22	1.710	0.96
Al-20-30	0.070	19.2	732	22	4.75	13.69	35	1.669	0.96
Al-20-35	0.078	22.6	764	23	4.90	12.19	40	1.596	0.95
Al-20-40	0.089	27.1	859	42	6.18	10.66	58	1.742	0.95
Al-25-15	0.094	24.5	577	31	4.17	10.19	41	2.224	0.96
Al-25-20	0.098	25.8	789	14	2.82	9.74	29	2.169	0.95
Al-25-25	0.102	27.5	671	17	3.12	9.33	33	2.128	0.95
Al-25-30	0.107	29.6	555	17	2.58	8.89	29	2.212	0.95
Al-25-35	0.110	31.5	717	19	3.78	8.58	44	1.970	0.94
Al-25-40	0.121	33.2	464	30	4.33	7.84	55	2.369	0.95

Анализ полученных данных показал, что общий объем пор значительно больше объема пор рассчитанного по изотермам десорбции азота методом БДХ. Такая разница результатов возникает в связи с тем, что для полученных образцов с помощью азотной порометрии и метода БДХ возможно охарактеризовать только поры диаметром до 300 нм. Это скорее всего свидетельствует о том, что полученные аэрогели сочетают в себе как мезо, так и макропоры. Причем доля пор размером больше 300 нм может достигать значений до 78 %.

Как видно из полученных данных, кажущаяся плотность в целом увеличивается с увеличением количества растворителя. При этом очевидно, что

увеличение количества растворителя приводит к уменьшению концентрации соли алюминия в растворе, что должно приводить к уменьшению кажущейся плотности образцов. Однако, увеличение количества растворителя также приводит к формированию менее прочных структур, имеет место разрушение структуры, и усадка образцов увеличивается, что в свою очередь приводит к повышению кажущейся плотности аэрогелей.

Так как кажущаяся плотность увеличивается и при этом пористость практически не изменяется, то общий объем пор уменьшается. При этом объем пор по методу БДХ с увеличением количества воды сначала уменьшается, а затем увеличивается, что и можно заметить из полученных данных.

Зависимость среднего диаметра пор по методу БДХ от количества растворителя представлена на рисунке 2.14. На указанном рисунке можно заметить наличие минимум при изменении количества воды.

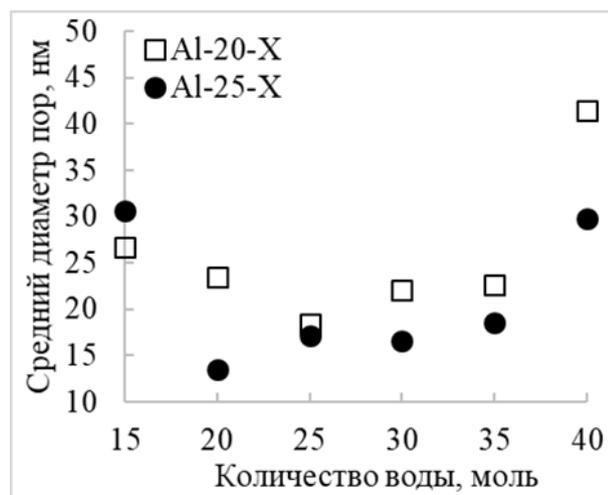


Рисунок 2.14 – Зависимость среднего диаметра пор по методу БДХ аэрогелей на основе оксида алюминия от количества растворителей

Такие тенденции в изменении характеристик образцов могут быть связаны с изменением структуры гелей в процессе реакций гидролиза и конденсации [130]. В работах [131,132] приводятся данные о том, что скорость реакции конденсации по механизму оляции выше чем по механизму оксоляции. Таким образом, структура гелей в первую очередь формируется через гидрокси-связи между атомами металлов по механизму оляции. Однако, может произойти электрофильная перегруппировка в гидрокси-связях Al-OH-Al между атомами металлов, что

приводит к их преобразованию в оксо-связи Al-O-Al. Наиболее важным является конечное соотношение гидрокси- и оксо-связей в конечной структуре материала. Указанное соотношение в первую очередь зависит от количества воды, участвующей в реакции гидролиза. Когда координационная сфера алюминия насыщена молекулами воды, то вероятнее всего конденсация приводит к образованию структуры геля, преимущественно состоящей из Al-OH-Al. В том случае, когда координационная сфера не насыщена водой, то конденсация приводит к образованию структуры геля, преимущественно состоящей из Al-O-Al. Таким образом, можно предположить, что при увеличении количества воды в процессе получения гелей происходит уменьшение оксо-связей и увеличение гидрокси-связей. Очевидно, что структурные характеристики зависят от соотношения связей, из которых построена такая структура. Таким образом, полученный в результате экспериментального исследования характерный минимум среднего диаметра пор по методу БДХ аэрогелей на основе оксида алюминия, вероятно, возникает, когда соотношение оксо- и гидрокси-связей в конечной структуре выравнивается.

Из полученных данных (таблица 2.2) видно, что площадь удельной поверхности в серии Al-20-X с повышением количества воды увеличивается, а в серии Al-25-X сложно выявить зависимость. Такая неочевидная зависимость в серии Al-25-X может получаться в следствии более сложного механизма образования структуры гелей, так как при увеличении количества этанола происходит ослабевание влияния воды на процесс гелеобразования. Кроме того, следует отметить, что с увеличением количества этанола при получении гелей происходит увеличение истинной плотности образцов.

Для более детального рассмотрения внутренней структуры полученных материалов были проведены исследования образцов методом ТЕМ/STEM. На рисунке 2.15 представлены снимки HAADF-STEM для образцов Al-20-20 (А), Al-20-40 (Б), Al-25-25 (В), Al-25-40 (Г) и снимки HR-TEM для образцов Al-20-20 (Д), Al-20-40 (Е), Al-25-25 (Ж), Al-25-40 (З).

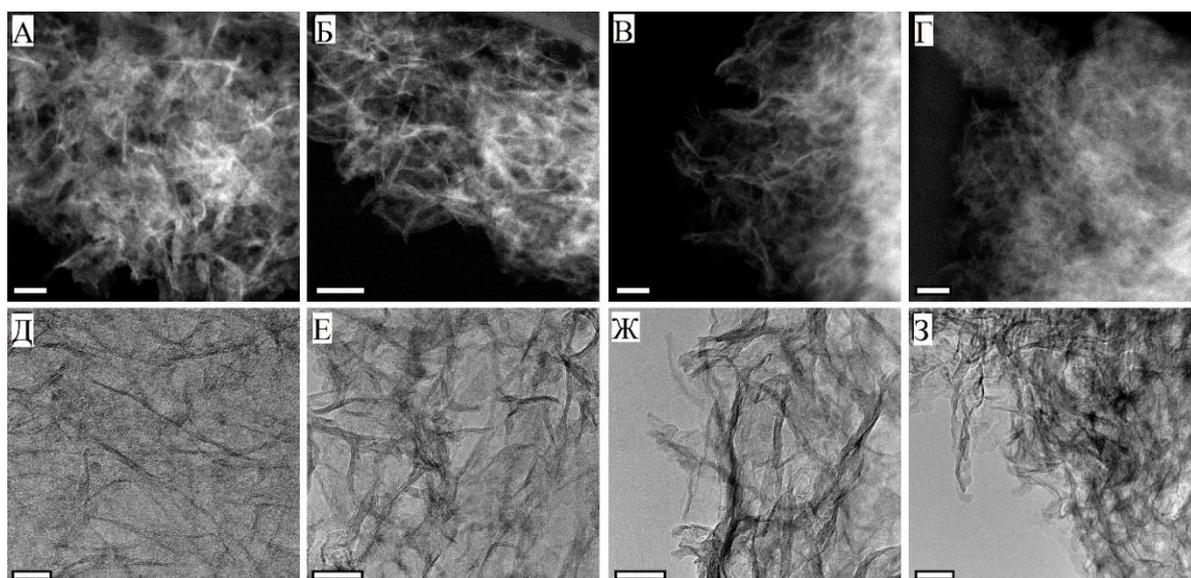


Рисунок 2.15 – Снимки TEM/STEM: А-Г – HAADF-STEM снимки образцов Al-20-20, Al-20-40, Al-25-25, Al-25-40, соответственно. Масштаб 50 нм; Д-З – HR-TEM снимки образцов Al-20-20, Al-20-40, Al-25-25, Al-25-40, соответственно. Масштаб 20 нм

Структура аэрогелей на основе оксида алюминия состоит из частиц в форме пластин (А-Г). Пластины формируют сеть, которую можно увидеть на рисунках Д-З. С использованием дифракционного контраста TEM было установлено, что толщина пластин составляет $\sim 1-3$ нм, а поперечные размеры $\sim 20-100$ нм. Структура образцов значительно не изменяется в зависимости от количества воды и этанола, используемых при получении гелей. Результаты TEM/STEM коррелируют с данными представленными в работе [11]. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что каркас аэрогелей на основе оксида алюминия в основном состоит из Al и O (таблица 2.3). Результаты характерны для всех полученных образцов.

Таблица 2.3 – Элементный состав аэрогелей на основе оксида алюминия

Образец	Элемент	Концентрация весовая, %	Концентрация атомная, %
Al-20-20	Углерод (C)	9.28	14.52
	Кислород (O)	47.99	56.37
	Алюминий (Al)	39.63	27.6
	Хлор (Cl)	2.47	1.31

Продолжение таблицы 2.3

Образец	Элемент	Концентрация весовая, %	Концентрация атомная, %
Al-20-40	Углерод (C)	4.35	7.28
	Кислород (O)	43.13	54.14
	Алюминий (Al)	50.06	37.26
	Хлор (Cl)	2.09	1.18
Al-25-25	Углерод (C)	0.87	1.47
	Кислород (O)	48.03	60.84
	Алюминий (Al)	47.88	35.97
	Хлор (Cl)	2.66	1.52
Al-25-40	Углерод (C)	6.37	10.34
	Кислород (O)	46.5	56.61
	Алюминий (Al)	43.9	31.69
	Хлор (Cl)	1.5	0.82

Полученные аэрогели обладают развитой удельной поверхностью от 464 до 859 м²/г, низкой плотностью от 0.066 до 0.121 г/см³, высокой пористостью от 94 до 96 %. Общий объем пор полученных образцов находится в пределах от 7.84 до 14.15 см³/г, а объем пор образцов по методу БДХ в пределах от 2.82 до 5.15 см³/г. Это подтверждает, что полученные аэрогели сочетают в себе как мезо, так и макропоры. При обработке результатов азотной порометрии и снимков ТЕМ/STEM было установлено, что структура, полученных аэрогелей на основе оксида алюминия, состоит из частиц в форме пластин, связанных между собой в единую сеть и образующих щелевидные поры. Такая структура образуется в результате гидролиза гексагидрата хлорида алюминия в смеси воды и этанола, и последующей конденсации, инициируемой эпихлоргидрином.

2.5 Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и их характеристики

В ходе получения аэрогелей на основе диоксида кремния могут быть выделены следующие этапы: получение геля, подготовка гелей к сверхкритической сушке, процесс сверхкритической сушки (рисунок 2.16).

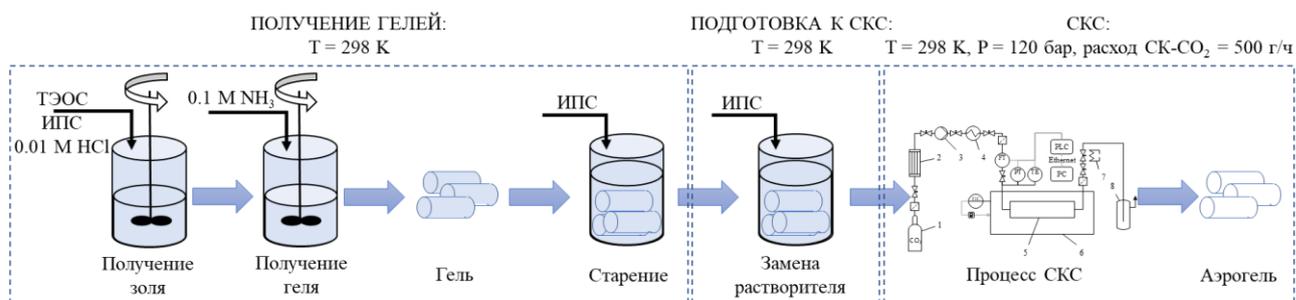


Рисунок 2.16 – Схематическое представление процесса получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния

Получение гелей

Для получения гелей использовали следующие реактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС, $\geq 99.99\%$, «ЭКОС-1») являлся прекурсором; изопропанол ($\geq 99.8\%$, «РусХим») использовали в качестве растворителя; соляная кислота (НСl, $\geq 37\%$, «ЭКОС-1») – катализатор реакции гидролиза; аммиак водный (NH₃, $\geq 25\%$, «ЭКОС-1») – катализатор реакции конденсации; дистиллированная вода использовалась для приготовления растворов катализаторов.

Гели на основе диоксида кремния получали с использованием двухстадийного золь-гель процесса. На первой стадии золь-гель процесса происходит реакция гидролиза прекурсора, где образуется золь. Для получения золя тетраэтоксисилан смешивали с изопропанолом и 0.01 М раствором соляной кислоты на магнитной мешалке в течение 30 мин. После перемешивания золь оставляли на 24 ч для завершения реакции гидролиза прекурсора. На второй стадии золь подвергается гелированию в ходе реакции конденсации. Для этого в золь добавляли 0.1 М раствор аммиака при перемешивании в течение 5 мин. Затем смесь переливали в пластиковые цилиндрические формы для гелирования. Реакционную смесь выдерживали в формах в течение 24 ч. Сформированный гель помещали в изопропанол на 24 часа для проведения стадии старения. В ходе старения происходит завершение образования структуры геля и отмывка геля от непрореагировавших веществ. Объемное соотношение гелей к изопропанолу составляло 1:4.

Мольное соотношение исходных компонентов для получения гелей

тетраэтоксисилан : изопропанол : 0.01 М соляной кислоты : 0.1 М аммиака составило 1:7:3.5:2.7.

Подготовка к сверхкритической сушке

Подготовка к сверхкритической сушке проводилась аналогично представленной в пункте 2.1. Замену растворителя на изопропанол проводили 3 раза через каждые 24 ч. Объемное соотношение гелей к изопропанолу составляло 1:4.

Сверхкритическая сушка

Процесс сверхкритической сушки проводили аналогично процессу сверхкритической сушки гелей на основе оксида алюминия (пункт 2.1).

В результате проведения азотной порометрии были получены изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида кремния. На рисунке 2.17 представлен пример одной из изотерм для образца аэрогеля на основе диоксида кремния.

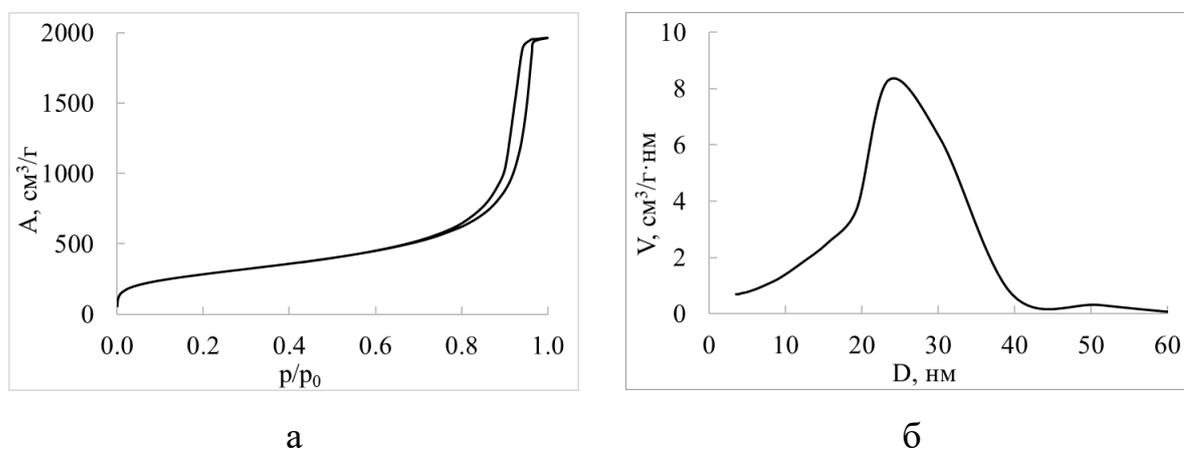


Рисунок 2.17 – Характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния:

а) изотерма адсорбции-десорбции; б) распределение пор по размерам

Представленная изотерма относится к изотерме IV типа согласно классификации IUPAC, что характеризует аэрогели на основе диоксида кремния как мезопористые материалы с трехмерной структурой. Полученная изотерма имеет петлю гистерезиса H1, что характерно для материалов с цилиндрическими порами, структура которых состоит из агломератов сферических частиц.

Аэрогели на основе диоксида кремния имеют низкую кажущуюся плотность 0.109-0.120 г/см³, развитую поверхность 831-883 м²/г, объем пор по методу БДХ 2.45-2.61 см³/г и высокую пористость 94.4-95.0 %.

В рамках работы экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки осуществлялись на монолитах аэрогелей на основе диоксида кремния.

Глава 3 Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки

3.1 Разработка установки для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии

Для исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки была разработана установка с аппаратом высокого давления объемом 22 мл. Данная установка позволяет проводить экспериментальные исследования при варьировании параметров процесса: температуры, давления, расхода диоксида углерода, а также при воздействии ультразвука. Схема установки и внешний вид приведены на рисунках 3.1, 3.2.

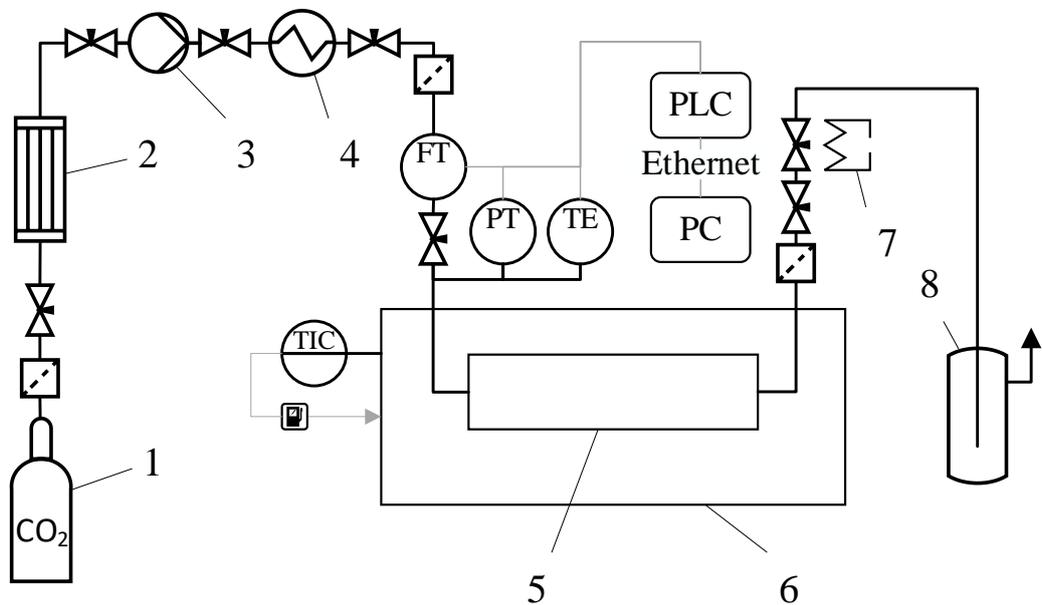


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической сушки: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 22 мл; 6 – ультразвуковая ванна; 7 – нагревательный элемент; 8 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; PLC – программируемый логический контроллер; PC – персональный компьютер; FT – Кориолисовый расходомер; TE – преобразователь термоэлектрический; PT – датчик давления



Рисунок 3.2 – Внешний вид установки для проведения сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии

Разработанная установка для проведения сверхкритических процессов с аппаратом объемом 22 мл была включена в единую технологическую схему. Общая принципиальная схема лабораторного оборудования для исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки представлена на рисунке 3.3.

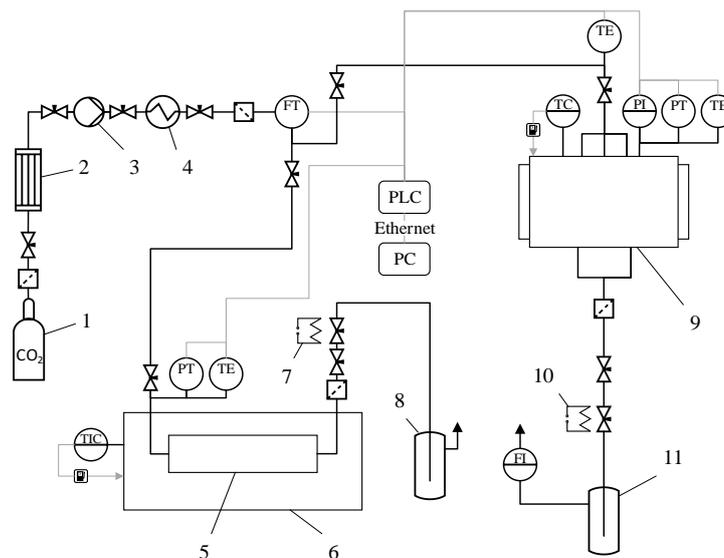


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 22 мл; 6 – ультразвуковая ванна; 7, 10 – нагревательный элемент; 8, 11 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 9 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; PLC – программируемый логический контроллер; PC – персональный компьютер; PI – манометр; PT – датчик давления; TE – преобразователь термоэлектрический; TC, TIC – регуляторы температуры; FI – ротаметр; FT – Кориолисовый расходомер

Диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 278 К для избегания образования газовой фазы. Для нагнетания давления используется насос (3) с пневматическим приводом производства компании Maximator. Предварительный подогрев диоксида углерода осуществляется в теплообменнике (4). Далее диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления (5) и/или (9). Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью серии вентилях, установленных на выходе из аппаратов высоко давления и снабженных нагревательными элементами (7, 10) для предотвращения их замерзания. На выходе из аппаратов установлены сборники растворителя с охлаждением (8, 11).

В процессе сверхкритической сушки необходимо точное регулирование параметров процесса: температуры, давления и расхода диоксида углерода. Для лабораторного оборудования сверхкритической сушки были разработаны электрическая схема подключения датчиков и система автоматизации.

Для определения массового расхода диоксида углерода установлен Кориолисовый расходомер (FT) – MINI CORI-FLOW M13 производства компании Bronkhorst. На входе в аппарат высокого давления объемом 22 мл (5) установлены: термопара (TE) и датчик давления (PT). Отличительной особенностью данной установки является возможность проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии, для этого аппарат высокого давления помещается в ультразвуковую ванну (6). Ультразвуковая ванна имеет два излучателя (УВ-излучатели) с частотой колебаний 20 кГц и суммарной мощностью 100 Вт. Кроме того, ультразвуковая ванна оснащена нагревательным элементом и регулятором температуры (TIC), что позволяет поддерживать температуру в аппарате высокого давления на заданном уровне. В аппарате высокого давления объемом 250 мл (9) установлены: термопара (TE) на входе в аппарат высокого давления; термопара (TE), датчик давления (PT) и манометр (PI) внутри аппарата высокого давления. Регулировка температуры внутри аппарата высокого давления осуществляется терморегулятором (TC), а нагрев – с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса аппарата высокого давления.

Регулирование расхода диоксида углерода производится системой вентиляей на выходе из аппарата высокого давления. Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре (FI).

Сбор данных с датчиков осуществляется программируемым логическим контроллером. Все данные с программируемого логического контроллера передаются на персональный компьютер по интерфейсу Ethernet, где данные отображаются и хранятся.

3.2 Методы интенсификации процесса сверхкритической сушки

В работах [3,4] представлены методы интенсификации химико-технологических процессов и их классификация. На основании чего была предложена общая схема методов интенсификации процесса сверхкритической сушки (рисунок 3.4).

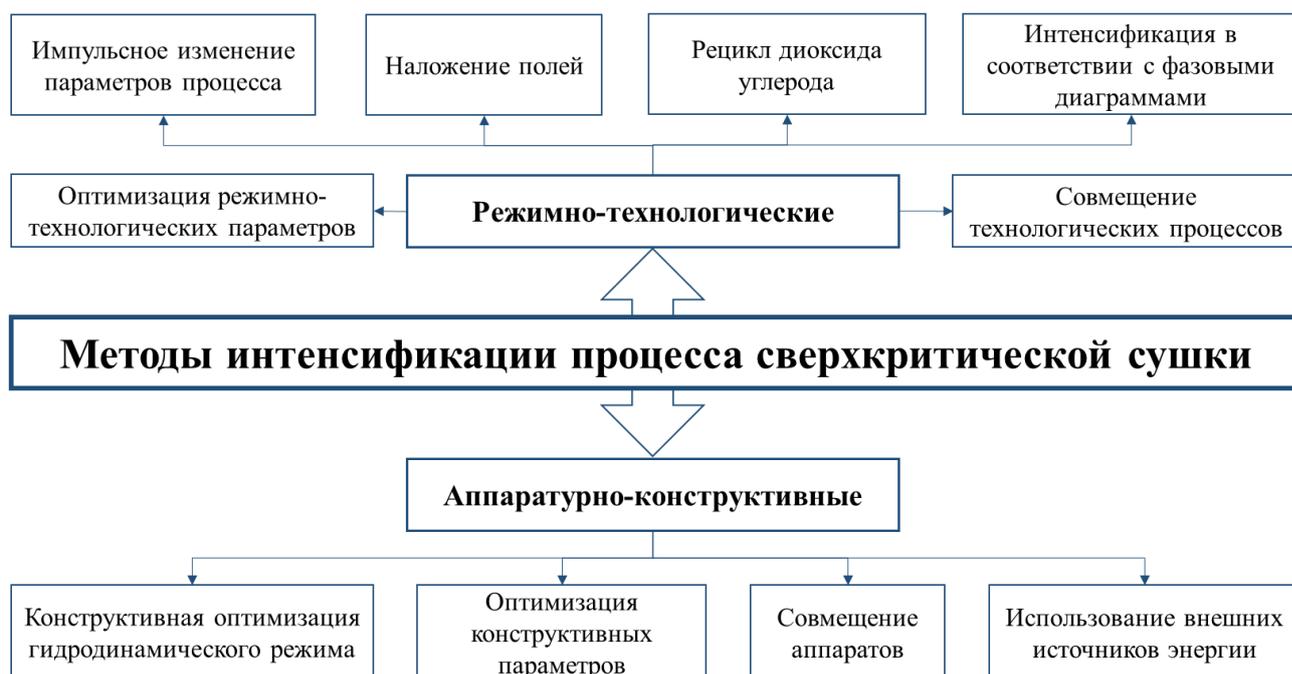


Рисунок 3.4 – Методы интенсификации процесса сверхкритической сушки

Данные методы могут быть использованы при решении задач как оптимизации существующих производств, так и для задач проектирования.

Режимно-технологические методы интенсификации

Оптимизация режимно-технологических параметров является самым явным способом интенсификации любого процесса. Так для процесса сверхкритической

сушки могут быть оптимизированы такие параметры как температура, давление, расход сушильного агента. Данные экспериментальные исследования приведены в пунктах 3.3.1 и 3.4.2.

Импульсное изменение параметров сверхкритической сушки позволяет повысить интенсивность процессов массопереноса за счет резкого изменения плотности среды при импульсном изменении давления и температуры. Импульсное изменение температуры тяжело организовать на практике за счет инертности системы. В случае температуры изменение будет не импульсным/резким, а плавным за счет большой металлоемкости конструкции установок для проведения процесса сверхкритической сушки, в частности системы нагрева диоксида углерода перед аппаратом высокого давления и самого аппарата высокого давления. В пункте 3.3.2 представлены исследования по интенсификации сверхкритической сушки путем создания импульсов давления в ходе процесса.

Метод наложения полей подразумевает применение аппаратурно-конструктивного метода – использование внешних источников энергии. Для интенсификации процесса сверхкритической экстракции используются микроволновое излучение и ультразвуковые колебания. Данные методы ранее не применялись, но могут быть использованы в процессе сверхкритической сушки. В пункте 3.3.3 приведены результаты экспериментальных исследований по применению ультразвуковых колебаний для интенсификации процесса сверхкритической сушки.

Рецикл диоксида углерода позволяет значительно сократить эксплуатационные расходы при производстве аэрогелей. Реализация рецикла диоксида углерода связана с изменениями аппаратурно-технического оформления установки. В технологическую схему установки необходимо включать компрессор для сжатия газообразного диоксида углерода и систему очистки диоксида углерода (адсорбционные колонны), вышедшего после разделения смеси «диоксид углерода – органический растворитель» в сепараторе. Рецикл диоксида углерода применяется при расчетах экономической эффективности процесса сверхкритической сушки (пункт 4.3).

Применение метода интенсификации в соответствии с фазовыми диаграммами позволяет повысить интенсивность процесса за счет использования увеличения объема жидкой фазы при смешивании газообразного диоксида углерода и жидкого изопропанола на этапе набора давления сверхкритической сушки (пункт 3.4.3).

Совмещение технологических процессов подразумевает применение аппаратурно-конструктивного метода – совмещение аппаратов. Данный метод подробно рассмотрен в диссертационной работе [133].

Аппаратурно-конструктивные методы интенсификации

Конструктивная оптимизация гидродинамического режима и оптимизация конструктивных параметров является одним из ключевых при проектировании новых установок для процесса сверхкритической сушки. В главе 3 проведена разработка установки для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии. Кроме того, рассмотрено влияние ультразвуковых колебаний на распределение скоростей сверхкритического диоксида углерода в аппарате (пункт 4.2).

Цикл сверхкритической сушки включает в себя следующие этапы: загрузка аппарата (1), набор давления (2), вытеснение растворителя из свободного объема аппарата (3), диффузионное замещение растворителя в порах геля (4), сброс давления (5), разгрузка аппарата (6) (рисунок 3.5).

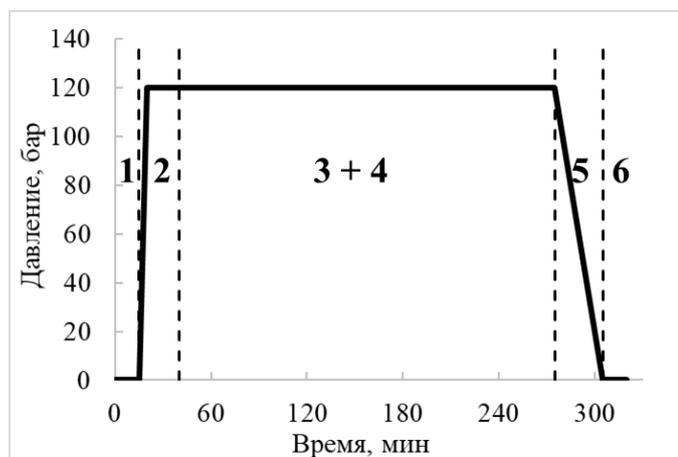


Рисунок 3.5 – Этапы процесса сверхкритической сушки на графике изменения давления

В рамках данной работы рассматривается интенсификация этапов 2-4. Продолжительность этапов 1, 5, 6 зависит от объема аппарата высокого давления и его конструкции. Для лабораторных установок с аппаратами высокого давления объемом 22 и 250 мл этап 1 занимал 15 мин, этап 5 – 30 мин, этап 6 – 15 мин. Продолжительность данных этапов в ходе экспериментальных исследований не изменялась.

3.3 Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл

3.3.1 Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением метода оптимизации режимно-технологических параметров

Продолжительность этапа 2 – набора давления при исследовании оптимизации режимно-технологических параметров была постоянной и составляла 20 мин. Исследования проводили на цилиндрическом геле на основе диоксида кремния (диаметр \times высота = 11.3 \times 32.5 мм). На рисунке 3.6 представлены результаты по исследованию влияния расхода диоксида углерода на время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки при температуре 313 К и давлении 120 бар.

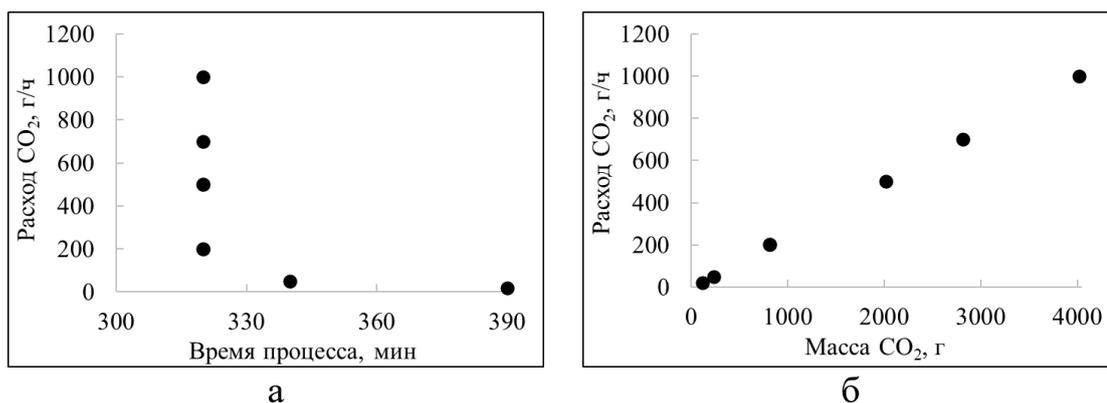


Рисунок 3.6 – Исследование влияния расхода диоксида углерода на: а) время процесса; б) потребление диоксида углерода за один цикл сушки

Расход диоксида углерода вносит основной вклад в интенсивность конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое высушиваемого материала. Таким образом, с увлечением расхода диоксида

углерода уменьшается время этапа вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. Из полученных данных видно, что время процесса сверхкритической сушки уменьшается с увеличением расхода диоксида углерода до определенного значения 200 г/ч (рисунок 3.6.а). Дальнейшее увеличение расхода диоксида углерода не приводит к изменению времени процесса, что связано с достижением максимальной интенсивности конвективного массопереноса и этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата достигает минимума по продолжительности. Кроме того, с увеличением расхода увеличивается потребление диоксида углерода за один цикл сушки (рисунок 3.6.б). Аналогичные результаты были получены в исследованиях [85].

При расходе 500 г/ч время процесса сверхкритической сушки зависит в основном от этапа диффузионного замещения растворителя, что позволяет исследовать влияние температуры и давления на лимитирующую стадию процесса сверхкритической сушки монолитов гелей. На рисунке 3.7 представлены результаты исследования влияния давления на время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки при температуре 313 К и расходе диоксида углерода 500 г/ч.

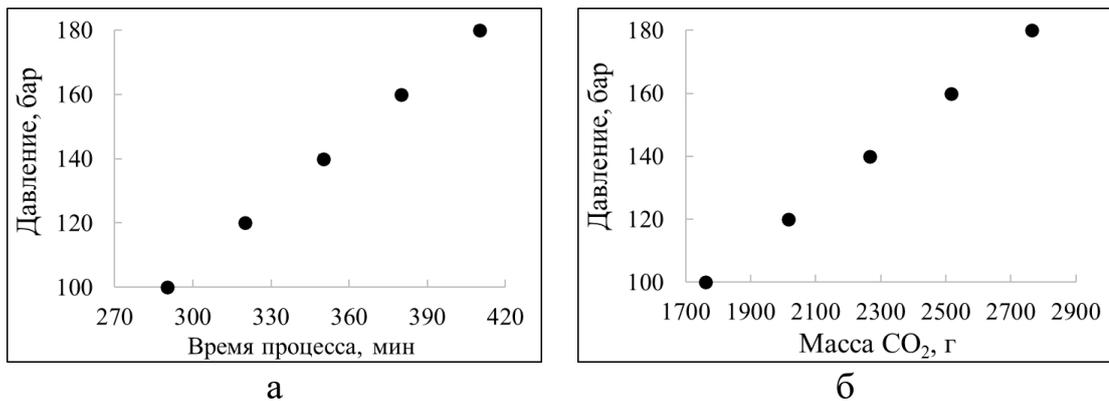


Рисунок 3.7 – Исследование влияния давления на: а) время процесса; б) потребление диоксида углерода за один цикл сушки

На рисунке 3.8 представлены результаты исследования влияния температуры на время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки при давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч.

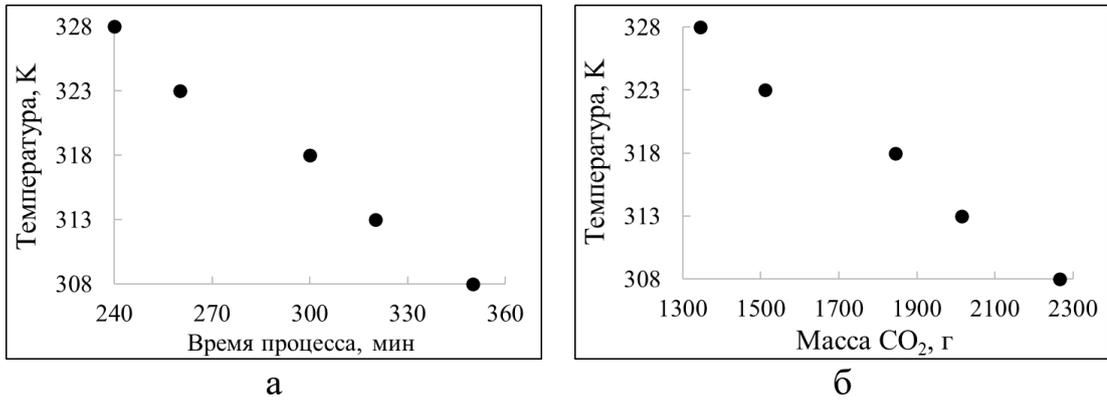


Рисунок 3.8 – Исследование влияния температуры на: а) время процесса; б) потребление диоксида углерода за один цикл сушки

Увеличение температуры и уменьшение давления приводят к уменьшению плотности диоксида углерода. В свою очередь с уменьшением плотности происходит увеличение скорости диффузии изопропанола в диоксиде углерода (рисунок 3.9). Таким образом, с увеличением температуры и уменьшением давления происходит уменьшение как времени процесса, так и потребления диоксида углерода за один цикл сушки.

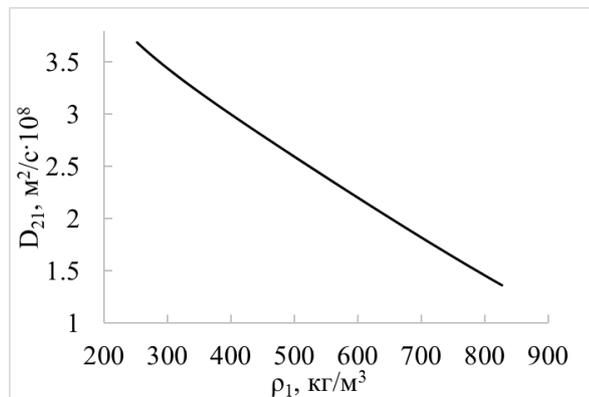


Рисунок 3.9 – Зависимость коэффициента диффузии изопропанола в диоксиде углерода от плотности диоксида углерода (расчет выполнен с помощью уравнения (4.18))

Увеличение расхода диоксида углерода приводит к сокращению времени этапа вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и не влияет на диффузионный транспорт внутри высушиваемого материала. Однако, на этапе диффузионного замещения расход диоксида углерода влияет на массоперенос от пограничного слоя геля в свободный объем аппарата и поэтому должен поддерживаться на таком уровне, чтобы обеспечивать наиболее эффективный

массоперенос в пограничном слое. Для исследуемого материала на представленной установке наиболее эффективный массоперенос в пограничном слое геля обеспечивается при расходе диоксида углерода 200 г/ч и более. Для гелей другой природы, другой формы, с другим характеристическим размером необходимо проводить дополнительные исследования для подбора такого расхода. Для сокращения этапа диффузионного замещения растворителя в порах геля необходимо проводить процесс с максимально возможной температурой и минимальным давлением. Давление должно быть не ниже критического для смеси «диоксид углерода – органический растворитель». А максимально возможная температура зависит от технических характеристик установки для проведения процесса сверхкритической сушки и температуроустойчивости высушиваемого материала.

3.3.2 Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением импульсов давления

Резкое изменение давления приводит к изменению плотности смеси «диоксид углерода – изопропанол». Увеличение давления приводит к увеличению плотности смеси, таким образом внутри геля и на его поверхности увеличивается количество диоксида углерода. Затем при понижении давления концентрация диоксида углерода уменьшается, что приводит к повышению движущей силы процесса. На рисунке 3.10 представлена зависимость плотности смеси «диоксид углерода – изопропанол» от мольной доли изопропанола при разном давлении.

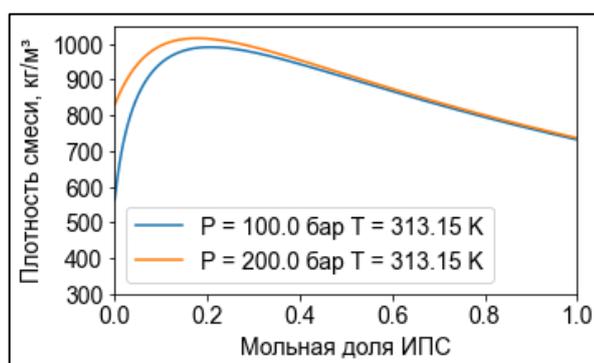


Рисунок 3.10 – Зависимость плотности смеси «диоксид углерода – изопропанол» от мольной доли изопропанола

При низкой мольной доле диоксида углерода изменение давления практически не приводит к изменению плотности смеси. Изменение плотности наблюдается при мольной доле диоксида углерода 0.7 и выше. Таким образом импульсы давления могут повысить интенсивность процесса сверхкритической сушки после удаления основной массы изопропанола, которое происходит на этапе вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. На рисунке 3.11 представлены данные изменения давления в ходе процесса сверхкритической сушки при температуре 313 К, расходе диоксида углерода 500 г/ч.

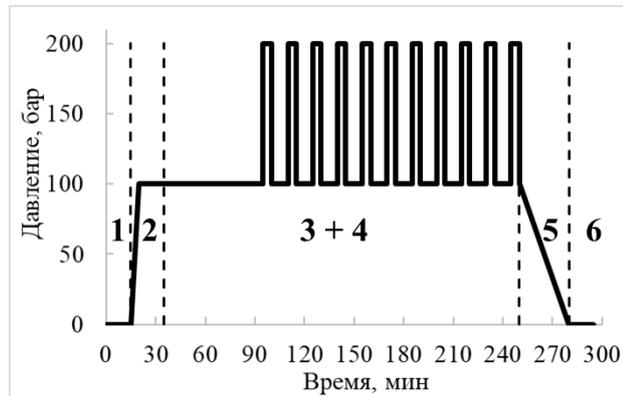


Рисунок 3.11 – Импульсное изменение давления в ходе процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата

В таблице 3.1 представлены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с импульсным изменением давления и при постоянных параметрах процесса: давление 120 бар, расход 500 г/ч, температура 313 К.

Таблица 3.1 – Сравнение сверхкритической сушки при постоянном давлении и с импульсным изменением давления

G , г/ч	T , К	P , бар	τ , мин	M_{CO_2} , г	M_{CO_2}/V_2 , г/см ³	$\Delta\tau/\tau$, %	$\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$, %
500	313	120	320	2015	618	-	-
500	313	100-200	295	1805	554	7.8	10.4

где G – массовый расход диоксида углерода, г/ч; T – температура процесса сверхкритической сушки, К; P – давление процесса сверхкритической сушки, бар; τ – продолжительность процесса; M_{CO_2} – потребление диоксида углерода за один

цикл сушки, г; M_{CO_2}/V_g – отношение потребления диоксида углерода к объему гелей, г/см³; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при импульсном изменении давления относительно процесса, проводимого при постоянных параметрах, %; $\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки процесса при импульсном изменении давления относительно процесса, проводимого при постоянных параметрах, %.

Применение импульсного изменения давления в ходе сверхкритической сушки позволяет сократить как время процесса, так и потребление диоксида углерода за один цикл сушки. Таким образом, импульсное изменение параметров процесса может использоваться как один из методов интенсификации сверхкритической сушки.

3.3.3 Интенсификация процесса сверхкритической сушки с применением ультразвуковых колебаний

Процесс проведения сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии на установке объемом 22 мл схематично представлен на рисунке 3.12.

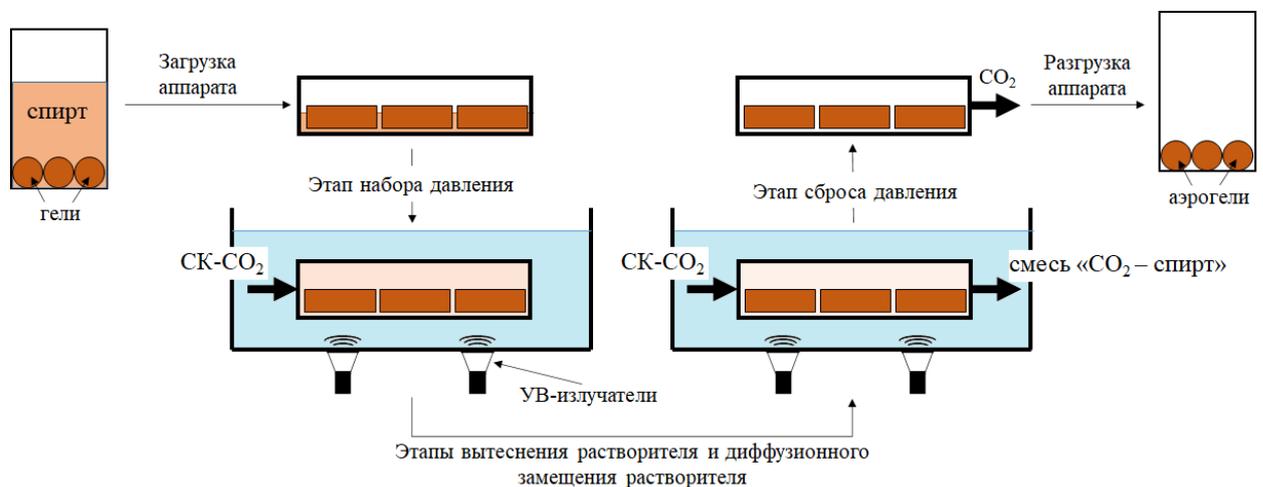


Рисунок 3.12 – Схема проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии

Проведение процесса аналогично, проведению процесса сверхкритической сушки без ультразвукового воздействия (пункт 2.1). Отличие проведения процесса с ультразвуковым воздействием заключается в том, что на этапе набора давления аппарат высокого давления помещали в ультразвуковую ванну и включали УВ-

излучатели. Ультразвуковое воздействие осуществлялось на этапах набора давления, вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля. После этапа диффузионного замещения УВ-излучатели выключали и сбрасывали давление.

В качестве источника ультразвука использовался излучатель Ланжевена, принцип действия которого основан на обратном пьезоэффекте. Ультразвуковые колебания возникают в ходе механических деформаций пьезокерамического элемента под действием электрического тока (рисунок 3.13).

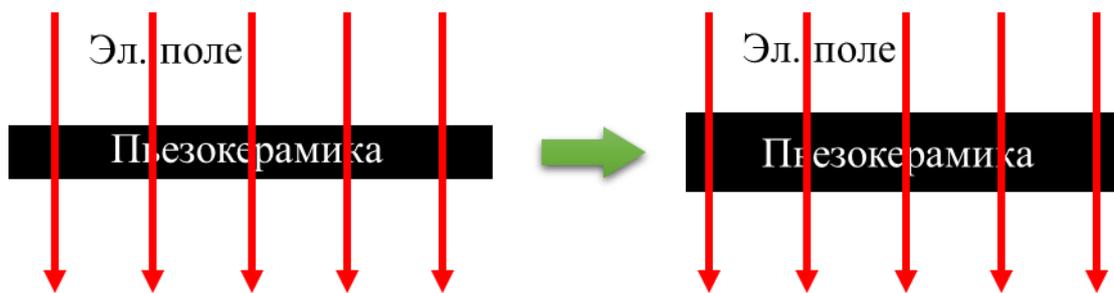


Рисунок 3.13 – Схематичное представление механических деформаций пьезокерамического элемента при наложении электрического поля (обратный пьезоэффект)

Таким образом, материал претерпевает периоды постоянного сжатия-растяжения, которые подчиняются гармоническому закону.

$$\xi(t) = \xi_{max} \sin(2\pi\nu_{y3}t) \quad (3.1)$$

Продифференцировав данное уравнение, получаем скорость движения поверхности пьезокерамического элемента.

$$u(t) = \xi_{max} 2\pi\nu_{y3} \cos(2\pi\nu_{y3}t) \quad (3.2)$$

Скорость зависит от максимальной амплитуды и частоты колебаний. Данные параметры зависят от характеристик материала пьезокерамики и параметров приложенного электрического напряжения. В данной работе рассматриваются колебания частотой 20 кГц с максимальной амплитудой 40 мкм.

Следует отметить, что амплитуда колебаний и длина ультразвуковых волн значительно превышает размер пор аэрогеля, который составляет 10-40 нм (пункты 2.4 и 2.5). Таким образом, предполагается что ультразвуковые колебания не

проникают в пористую структуру аэрогеля, то есть не оказывают влияние на диффузионный массоперенос в процессе сверхкритической сушки. Однако, ультразвуковые колебания создают конвективные потоки, которые повышают интенсивность массопереноса в свободном объеме аппарата. На этапе набора давления процесса сверхкритической сушки в аппарат с гелями подается диоксид углерода и устанавливаются параметры ведения процесса сверхкритической сушки: 313 К и 120 бар. Диоксид углерода смешивается с изопропанолом. При 313 К и 120 бар система «диоксид углерода – изопропанол» находится в гомогенном состоянии, однако, для достижения гомогенности требуется время. Процесс установления равновесия в системе на этапе набора давления может быть интенсифицирован с помощью ультразвукового воздействия.

Исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки с применением метода наложения ультразвукового поля проводились на примере монолитов гелей на основе диоксида кремния. Исследовалось влияние ультразвукового воздействия на сушку гелей при различной загрузке аппарата высокого давления.

В таблице 3.2 приведены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с ультразвуковым воздействием и без него. Эксперименты проводились при давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч.

Таблица 3.2 – Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки

№	T , К	$УВ$	\tilde{V}_{an} , %	τ , мин	M_{CO_2} , г	M_{CO_2}/V_2 , г/см ³	$\Delta\tau/\tau$, %	$\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$, %
1	313	нет	15	320	2015	618	-	-
2	313	да	15	300	1845	566	6.3	8.3
3	323	нет	15	260	1510	463	-	-
4	323	да	15	250	1425	437	3.8	5.6
5	323	нет	45	290	1755	179	-	-
6	323	да	45	270	1590	163	6.9	9.5

где $УВ$ – ультразвуковое воздействие; \tilde{V}_{an} – объемная загрузка аппарата высокого давления, %; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %; $\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один

цикл сушки процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %.

Увеличение загрузки аппарата, эксперименты 4 и 6, приводит к увеличению времени процесса сверхкритической сушки. Такие изменения связаны с повышением вклада в длительность процесса диффузионного массопереноса.

Из представленных данных в таблице 3.2 видно, что время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки при применении ультразвукового воздействия сокращается на 6.3 и 8.3 % для экспериментов 1-2 и на 3.8 и 5.6 % для экспериментов 3-4. Аналогичные результаты для экспериментов с большей загрузкой аппарата, эксперименты 5-6. В данном случае сокращение времени процесса и потребления диоксида углерода при ультразвуковом воздействии составило 6.9 и 9.5 %, соответственно.

Применение ультразвукового воздействия приводит к сокращению как времени процесса, так и потребления диоксида углерода за один цикл сушки. Следует отметить, что продолжительность процесса сушки для всех исследований при ультразвуковом воздействии сокращается на 10-20 мин относительно экспериментов без ультразвукового воздействия. Продолжительность этапа набора давления составляла 20 мин. Предполагается что ультразвуковое воздействие приводит к повышению интенсивности массопереноса на этапе набора давления. Такие изменения приводят к сокращению продолжительности этапов вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля.

3.4 Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл

3.4.1 Экспериментальное исследование кинетики процесса сверхкритической сушки

В ходе работ для подробного изучения влияния параметров на процесс исследовалась кинетика сверхкритической сушки на установке с аппаратом высокого давления объемом 250 мл. Кинетика процесса определялась следующим

образом: изопропанол, 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 изопропанола из аппарата. Чтобы снизить унос паров изопропанола с потоком диоксида углерода виалы охлаждались на бане с сухим льдом. Так как давление насыщенных паров изопропанола при температуре сухого льда (194.5 К) составляет 0.11 Па, то концентрация его паров в газовой фазе является незначительной. После проведения сверхкритической сушки с помощью влагоанализатора определяли остаточное содержание изопропанола в аэрогелях.

В ходе процесса сверхкритической сушки изопропанол извлекали на этапах 3 и 4 – вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля, поэтому кинетику определяли на этих этапах. Далее представлены данные о расходе диоксида углерода, давлении, а также кинетика процесса для стандартного проведения сверхкритической сушки (рисунок 3.14). Стандартный способ проведения процесса обозначен как эксперимент I.

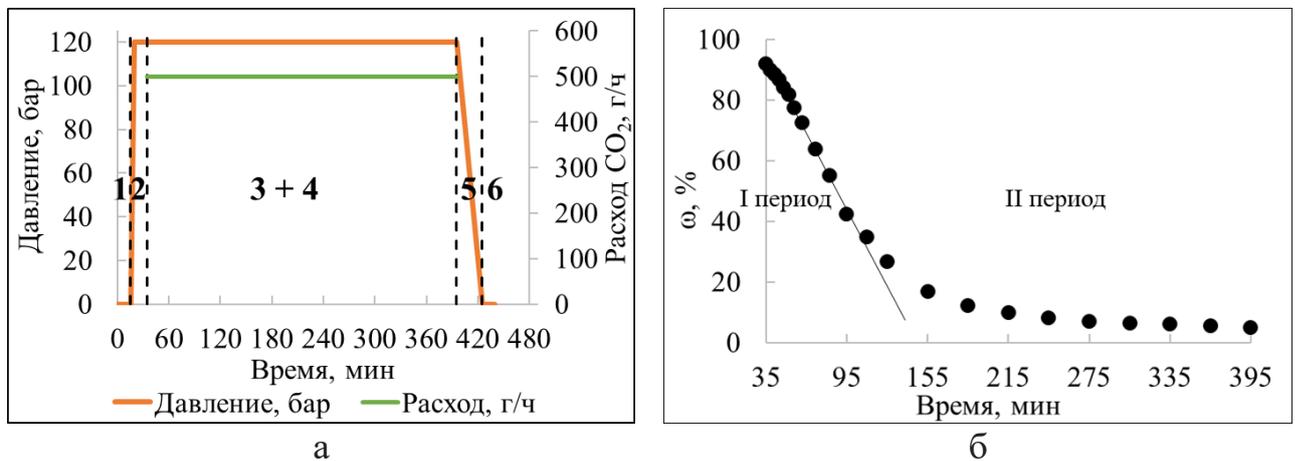


Рисунок 3.14 – Сверхкритическая сушка монолитов гелей на основе диоксида кремния при температуре 313 К и давлении 120 бар (эксперимент I): а) данные о давлении и расходе диоксида углерода: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата; б) кинетика процесса, где ω – содержание изопропанола в гелях

При рассмотрении полученной кинетики процесса (рисунок 3.14.б) сверхкритической сушки можно выделить два основных периода сушки. Первый период характеризуется постоянной скоростью сушки, когда содержание изопропанола уменьшается линейно. Именно во время первого периода происходит вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, интенсивность которого определяется конвективным транспортом. Чем выше расход сверхкритического диоксида углерода, тем более интенсивным является массоперенос на первом периоде и тем меньше времени занимает вытеснение растворителя из свободного объема аппарата. Второй период характеризуется падением скорости сушки, что соответствует этапу диффузионного замещения растворителя в порах геля. Интенсивность определяется скоростью диффузии изопропанола внутри геля к его поверхности и массопереносом изопропанола от этой поверхности в свободный объем аппарата. Диффузионный транспорт внутри геля зависит от температуры и давления процесса и не зависит от расхода диоксида углерода.

Следует отметить, что важным ограничением при интенсификации процесса сверхкритической сушки является качество полученного продукта. Качество аэрогеля в первую очередь определяется его целостностью, отсутствием трещин после сушки. Количественным показателем является остаточное содержание изопропанола внутри аэрогеля, которое не должно превышать 5 масс. %.

3.4.2 Исследования влияния параметров процесса на кинетику сверхкритической сушки

При исследовании процесса сверхкритической сушки были предложены два метода сокращения потребления диоксида углерода за один цикл сушки – импульсная и ступенчатая подача диоксида углерода. Для сокращения продолжительности процесса также предложено два метода – повышение температуры и увеличение расхода диоксида углерода (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 – Оптимизация режимно-технологических параметров процесса сушки

Результаты экспериментальных исследований интенсификации процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл сравнивались с результатами эксперимента I, представленного на рисунке 3.14. Далее представлены экспериментальные данные (рисунки 3.16-3.18) по исследованиям, направленным на сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки. Эксперименты проводились при температуре 313 К и давлении 120 бар.

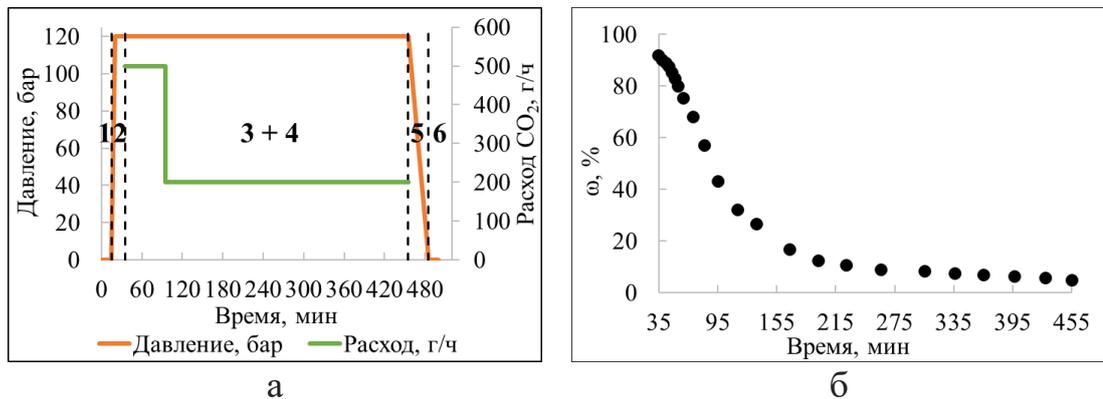


Рисунок 3.16 – Сверхкритическая сушка эксперимент II:

а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

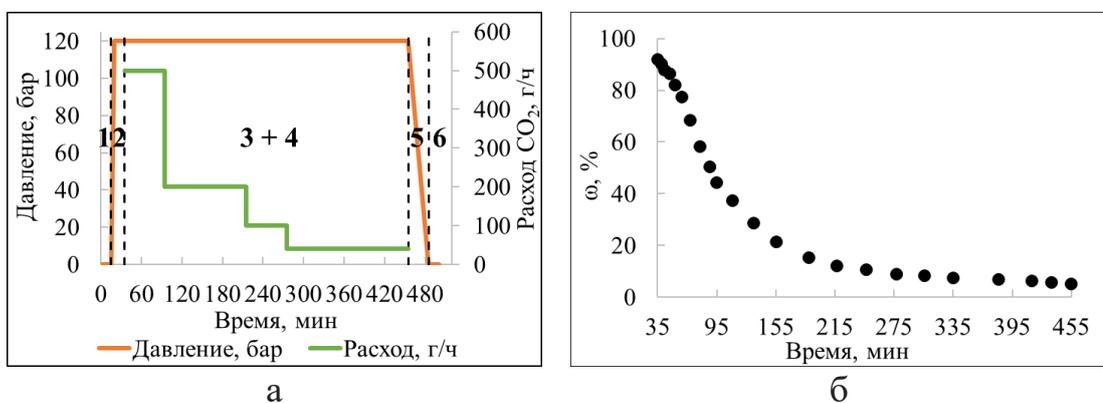


Рисунок 3.17 – Сверхкритическая сушка эксперимент III:

а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

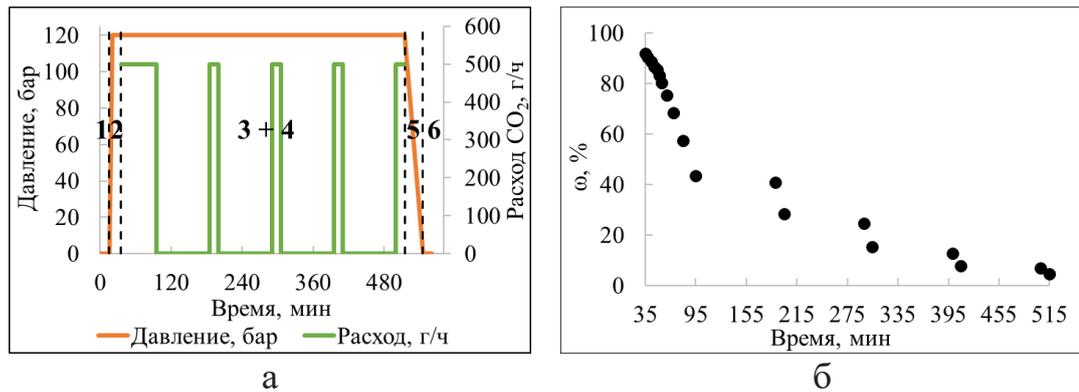


Рисунок 3.18 – Сверхкритическая сушка эксперимент IV:

а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

На рисунках 3.16-3.18 арабскими цифрами обозначены этапы процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата.

В эксперименте II (рисунок 3.16) уменьшался расход сверхкритического диоксида углерода после первого периода сушки на этапе диффузионного замещения изопропанола в порах геля на сверхкритический диоксид углерода.

В эксперименте III (рисунок 3.17) расход диоксида углерода на этапе диффузионного замещения растворителя изменялся ступенчато в соответствии с уменьшением содержания изопропанола внутри гелей в ходе процесса.

В эксперименте IV (рисунок 3.18) использовалась импульсная подача диоксида углерода. После этапа вытеснения растворителя из свободного объема аппарата перекрывалась подача диоксида углерода (период выключения), затем через определенный промежуток времени снова подавался диоксид углерода (период включения). Данная процедура повторяется несколько раз с периодом выключения 90 мин и периодом включения 15 мин. В момент, когда не осуществляется подача диоксида углерода изопропанол диффундирует из геля на поверхность и в свободный объем аппарата, и в период включения весь скопившийся спирт удаляется из аппарата.

На рисунках 3.19-3.21 представлены данные по исследованиям, направленным на сокращение времени процесса сверхкритической сушки.

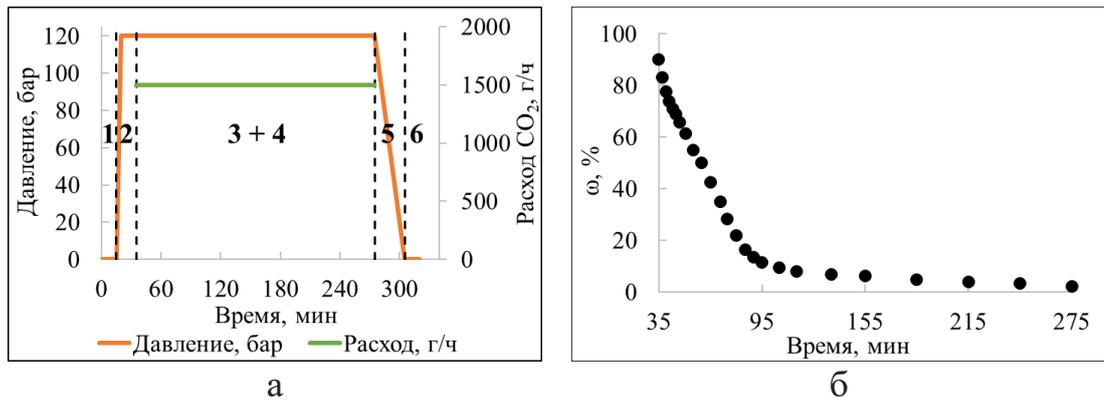


Рисунок 3.19 – Сверхкритическая сушка при температуре 313 К и давлении 120 бар эксперимент V: а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

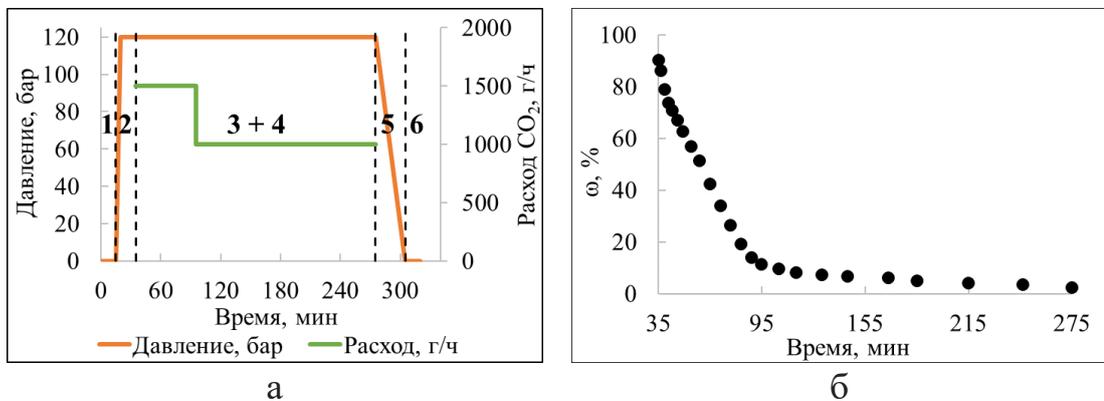


Рисунок 3.20 – Сверхкритическая сушка при температуре 313 К и давлении 120 бар эксперимент VI: а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

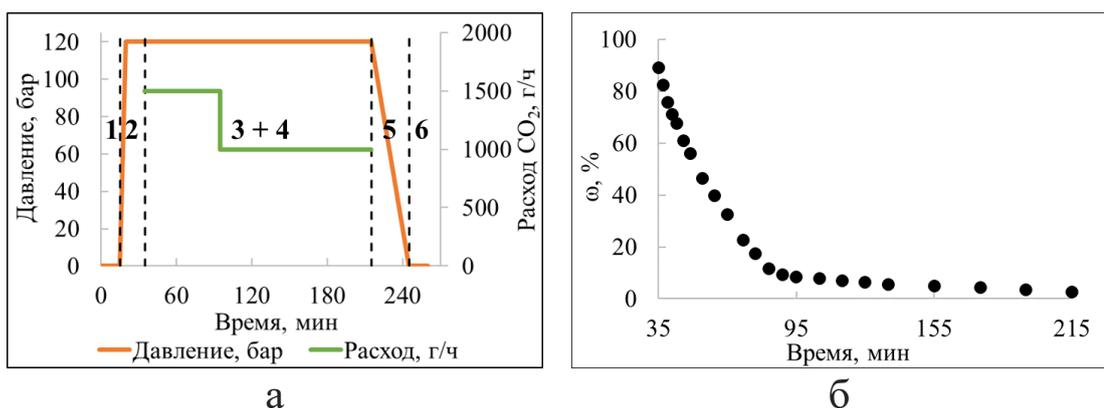


Рисунок 3.21 – Сверхкритическая сушка при температуре 323 К и давлении 120 бар эксперимент VII: а) данные о давлении и расходе диоксида углерода; б) кинетика процесса

На рисунках 3.19-3.21 арабскими цифрами обозначены этапы процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение

растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата.

Для оценки влияния метода ведения процесса сверхкритической сушки (режимно-технологических параметров, эксперименты I-VII) был использован однофакторный дисперсионный анализ.

Фактор A_ϕ – метод ведения процесса сверхкритической сушки. Дисперсия для оценки влияния фактора A_ϕ рассчитывалась по следующему уравнению:

$$s_A^2 = \frac{l}{k-1} \sum_{i=1}^k (\bar{z}_i - \bar{\bar{z}})^2 \quad (3.3)$$

$$\bar{z}_i = \frac{\sum_{j=1}^l z_{ji}}{l} \quad (3.4)$$

$$\bar{\bar{z}} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{z}_i}{k} \quad (3.5)$$

где \bar{z}_i – среднее значение показателя на i -ом уровне фактора A_ϕ , $\bar{\bar{z}}$ – среднее для всех результатов, k – количество уровней фактора, l – количество параллельных опытов (для каждого метода ведения процесса сверхкритической сушки проводилось 3 повторных наблюдения).

Степень свободы дисперсии s_A^2 :

$$f_1 = k - 1 \quad (3.6)$$

Дисперсия для оценки фактора случайности:

$$s_{\text{ош}}^2 = \frac{1}{k(l-1)} \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l z_{ij}^2 - \frac{1}{l} \sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^l z_{ij} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

Степень свободы дисперсии $s_{\text{ош}}^2$:

$$f_2 = k(l - 1) \quad (3.8)$$

Полученные в результате расчета дисперсии сравнивают по критерию Фишера:

$$F = \frac{s_A^2}{s_{\text{ош}}^2} \quad (3.9)$$

$$F_{1-p}(f_1, f_2) \quad (3.10)$$

Если $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$, то влияние фактора A_ϕ следует считать незначимым. Если $F > F_{1-p}(f_1, f_2)$, то влияние фактора A_ϕ следует считать значимым. В таком случае проводится попарное сравнение между всеми средними значениями показателя \bar{z}_i при помощи множественного рангового критерия Дункана.

Для выявления влияния метода ведения процесса СКС на кинетику сушки предложено рассматривать первый период кинетики процесса с постоянной скоростью сушки. На рисунке 3.22 представлен пример определения константы скорости первого периода СКС (β) для одного из параллельных опытов эксперимента I и эксперимента IV.

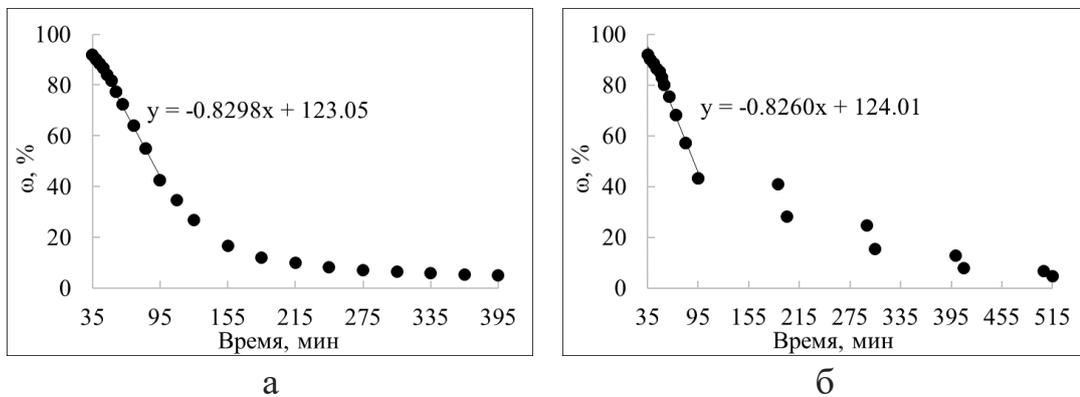


Рисунок 3.22 – Пример определения константы скорости первого периода СКС:
а) эксперимент I; б) эксперимент IV

Константы скорости первого периода СКС для всех экспериментов определялись аналогично (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Константы скорости первого периода СКС.

A_ϕ	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\bar{\beta}$	-0.8222	-0.8266	-0.8292	-0.8299	-1.3112	-1.3134	-1.7252

Далее представлены результаты расчетов дисперсий (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты расчетов дисперсий.

Источник дисперсии	Число степеней свободы	Дисперсия
A_ϕ	6	0.389
Фактор случайности	14	$5.52 \cdot 10^{-4}$

Полученные в результате расчета дисперсии сравнивали по критерию Фишера (расчет $F = 705$; табличное значение $F_{0.95}(6, 14) = 2.9$). Так как

$F > F_{0.95}(6, 14)$, то различия между константами скорости первого периода сушки различных методов ведения процесса является значимыми. Таким образом, можно сделать вывод, что метод ведения процесса СКС влияет на кинетику процесса и для сравнения экспериментов между собой можно использовать множественный ранговый критерий Дункана. Описание метода расчета с использованием критерия Дункана представлено в работе В.В. Кафарова и С.Л. Ахназаровой [5].

Нормированная ошибка среднего равна:

$$s = \sqrt{\frac{s_{0ш}^2}{l}} = 1.36 \cdot 10^{-2} \quad (3.11)$$

В таблице 3.5 приведены константы скорости первого периода СКС расположенные в порядке возрастания и соответствующие им значения рангов, взятые из таблицы значимых рангов Дункана для $f_2 = 14$ и $p = 0.05$. P_d – порядковый номер согласно таблице Дункана.

Таблица 3.5 – Константы скорости первого периода СКС и соответствующие им ранговые значения

β в порядке возрастания						
VII	VI	V	IV	III	II	I
-1.7252	-1.3134	-1.3112	-0.8299	-0.8292	-0.8266	-0.8222
P_d	2	3	4	5	6	7
Ранги (r)	3.03	3.18	3.27	3.33	3.37	3.39
$r \cdot s$	0.0411	0.0432	0.0444	0.0452	0.0457	0.0460

Далее проводили попарное сравнение констант скорости, начиная с крайних в ранжированном ряду. Разность максимального и минимального значений сравнивали с наименьшим значимым рангом $r \cdot s$ при $P_d = k$. Затем находили разность максимального и второго значений констант скорости в ранжированном ряду и сравнивали ее с наименьшим значимым рангом при $P_d = k - 1$ и т.д. Сравнение продолжали для второй по величине константы скорости, которая сравнивалась с наименьшим, и т.д., пока не были исследованы на значимость различия между всеми $k(k - 1)/2$ парами [5].

$$\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_7 = -0.8222 + 1.7252 = 0.9030 > 0.0460 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_1 - \beta_6 = -0.8222 + 1.3134 = 0.4912 > 0.0457 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_5 = 0.4890 > 0.0452 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_4 = 0.0077 < 0.0444 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_3 = 0.0069 < 0.0432 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2 = 0.0044 < 0.0411 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_7 = 0.8986 > 0.0457 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_6 = 0.4868 > 0.0452 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_5 = 0.4846 > 0.0444 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_4 = 0.0033 < 0.0432 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_2 - \bar{\beta}_3 = 0.0026 < 0.0411 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_3 - \bar{\beta}_7 = 0.8960 > 0.0452 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_3 - \bar{\beta}_6 = 0.4843 > 0.0444 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_3 - \bar{\beta}_5 = 0.4820 > 0.0432 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_3 - \bar{\beta}_4 = 0.0008 < 0.0411 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_4 - \bar{\beta}_7 = 0.8953 > 0.0444 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_4 - \bar{\beta}_6 = 0.4835 > 0.0432 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_4 - \bar{\beta}_5 = 0.4813 > 0.0411 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_5 - \bar{\beta}_7 = 0.4140 > 0.0432 - \text{различие значимо,}$$

$$\bar{\beta}_5 - \bar{\beta}_6 = 0.0022 > 0.0411 - \text{различие незначимо,}$$

$$\bar{\beta}_6 - \bar{\beta}_7 = 0.4118 > 0.0411 - \text{различие значимо.}$$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что между первым периодом сушки в экспериментах I, II, III, IV различия нет. Это связано с тем, что в этих экспериментах на первом периоде сушки все параметры процесса были одинаковыми. Далее было проведено сравнение первого периода экспериментов I, II, III, IV с первым периодом экспериментов V, VI, VII. Различия между первым периодом сушки в экспериментах I, II, III, IV и V, VI значимы, что связано с увеличением расхода диоксида углерода в экспериментах V, VI. Различия между первым периодом сушки в экспериментах I, II, III, IV и VII значимы, что связано с увеличением расхода диоксида углерода и температуры процесса в эксперименте VII. Между первым периодом сушки в экспериментах V и VI различия нет, так как

он идет при одинаковых параметрах процесса. Различия между первым периодом сушки в экспериментах V, VI и VII значимы, что связано с повышением температуры процесса.

Однофакторный дисперсионный анализ подтверждает, что изменение расхода диоксида углерода и температуры процесса в рассматриваемых диапазонах приводит к значимым изменениям интенсивности процесса СКС. Увеличение расхода диоксида углерода на этапе вытеснения растворителя из свободного объема аппарата приводит к увеличению абсолютного значения константы скорости сушки, т.е. ускорению процесса. Аналогичные изменения наблюдаются при увеличении температуры процесса.

Этап диффузионного замещения растворителя в порах геля был проанализирован по результатам потребления диоксида углерода за один цикл сушки и времени процесса.

В таблице 3.6 представлены результаты экспериментальных исследований по снижению потребления диоксида углерода за один цикл сушки: $\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки относительно эксперимента I, %.

Таблица 3.6 – Сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки

№	τ , мин	M_{CO_2} , г	$\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$, %
Эксперимент I	440	3130	-
Эксперимент II	500	1830	41.5
Эксперимент III	500	1250	60.1
Эксперимент IV	560	1145	63.4

Снижение расхода сверхкритического диоксида углерода на этапе диффузионного замещения растворителя в порах геля в экспериментах II, III привело к сокращению потребления диоксида углерода за один цикл сушки на 41.5 % и 60.1 %, соответственно, относительно эксперимента I. Применение импульсной подачи диоксида углерода в эксперименте IV также привело к значительному сокращению потребления диоксида углерода за один цикл сушки на 63.4 % относительно эксперимента I. Дополнительным эффектом при

сокращении потребления диоксида углерода за один цикл сушки является снижение нагрузки на составные части установки (насос высокого давления, нагревательные элементы, система охлаждения диоксида углерода), что приводит к уменьшению энергопотребления и увеличению срока службы.

В таблице 3.7 представлены результаты экспериментальных данных исследований по снижению времени процесса СКС: $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса сверхкритической сушки относительно эксперимента I, %.

Таблица 3.7 – Сокращение времени процесса сверхкритической сушки

№	τ , мин	M_{CO_2} , г	$\Delta\tau/\tau$, %
Эксперимент I	440	3130	-
Эксперимент V	320	6150	27.3
Эксперимент VI	320	4730	27.3
Эксперимент VII	260	3800	40.9

В эксперименте V (рисунок 3.18) с целью сокращения времени процесса был увеличен расход диоксида углерода относительно эксперимента I. При повышении расхода среднее время пребывания диоксида углерода в аппарате уменьшается тем самым увеличивается интенсивность массопереноса в свободном объеме аппарата в пограничном слое геля, что приводит к существенному сокращению времени процесса на 27.3 % относительно эксперимента I. Как было отмечено в исследованиях по сокращению потребления диоксида углерода за один цикл сушки, нет необходимости поддерживать расход диоксида углерода постоянным на протяжении всего процесса, поэтому в эксперименте VI (рисунок 3.19) на этапе диффузионного замещения растворителя в порах геля был снижен расход диоксида углерода относительно эксперимента V. В эксперименте VII (рисунок 3.20) была увеличена температура процесса с 313 К до 323 К, что позволило дополнительно сократить время сверхкритической сушки относительно эксперимента I до 40.9 %. Это связано с тем, что с повышением температуры происходит уменьшение плотности диоксида углерода и при том же массовом расходе для экспериментов VI и VII объемный расход диоксида углерода в эксперименте VII увеличивается. Увеличение объемного расхода приводит к уменьшению среднего времени

пребывания диоксида углерода в аппарате, и как отмечено выше, это увеличивает интенсивность конвективного массопереноса. Кроме того, повышение температуры приводит к увеличению скорости диффузии растворителя из пор гелей на поверхность.

Таким образом, показана возможность интенсификации процесса сверхкритической сушки при изменении расхода диоксида углерода, способа его подачи и повышении температуры. Предложенные методы оказывают прямое влияние на конвективный массоперенос в свободном объеме аппарата и пограничном слое геля. Они также влияют на диффузионный массоперенос внутри геля, изменяя движущую силу процесса – разницу концентраций внутри геля и в свободном объеме аппарата.

Метод ведения процесса сверхкритической сушки не должен влиять на качество конечного материалов. Далее приведены усредненные характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния полученных в ходе исследования возможности интенсификации процесса сверхкритической сушки (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния

№	$\rho_{каж}$, кг/м ³	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{БДХ}$, см ³ /г	ϕ , %
Эксперимент I	110	850	2.50	95.0
Эксперимент II	114	865	2.53	95.0
Эксперимент III	110	883	2.45	94.5
Эксперимент IV	120	869	2.52	94.8
Эксперимент V	115	831	2.54	94.9
Эксперимент VI	109	867	2.46	94.8
Эксперимент VII	116	870	2.61	94.4

Для оценки влияния метода ведения процесса СКС (эксперимент I-VII) на характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния использовался однофакторный дисперсионный анализ.

Однофакторный дисперсионный анализ был проведен на примере влияния метода сверхкритической сушки на площадь удельной поверхности аэрогеля (таблица 3.9); для остальных характеристик результаты анализа аналогичны. Результаты расчета дисперсий представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.9 – Площадь удельной поверхности аэрогелей на основе диоксида кремния при разных методах ведения процесса СКС

A_{ϕ}	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\bar{S}_{уд}$	850	865	883	869	831	867	870

Таблица 3.10 – Результаты расчетов дисперсий

Источник дисперсии	Число степеней свободы	Дисперсия
A_{ϕ}	6	828
Фактор случайности	14	683

Полученные в результате расчета дисперсии сравнивали по критерию Фишера (расчет $F = 1.21$; табличное значение $F_{0.95}(6, 14) = 2.9$). Так как $F < F_{0.95}(6, 14)$, то различия между площадью удельной поверхности аэрогелей при различных методах ведения процесса СКС незначимы. Таким образом, можно сделать вывод, что метод ведения процесса СКС не влияет на характеристики аэрогелей.

3.4.3 Интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами

При проведении процесса сверхкритической сушки образуется система «диоксид углерода – изопропанол». На рисунке 3.23 представлены фазовые диаграммы системы при различных температурах.

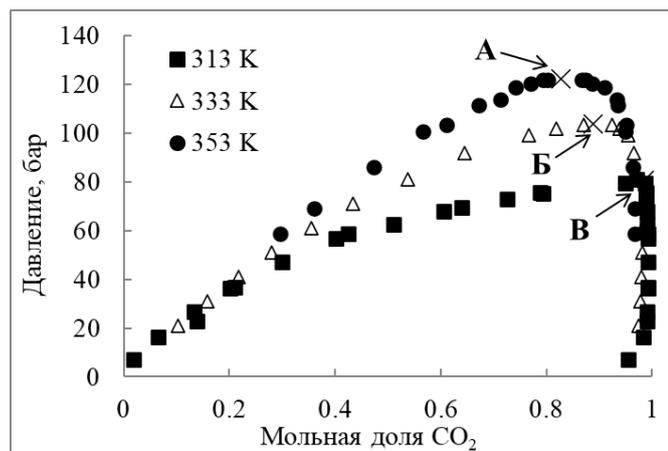


Рисунок 3.23 – Фазовые диаграммы системы «диоксид углерода – изопропанол»:

- × – критические точки системы: А – температура 313 К, давление 81 бар;
- Б – температура 333 К, давление 103.5 бар; В – температура 353 К, давление 122.1 бар

Система «диоксид углерода – изопропанол» образует гомогенную и гетерогенную области. Гетерогенная область находится под линией фазового равновесия системы. Как отмечено в пункте 1.3, при смешивании жидкого изопропанола с газообразным диоксидом углерода происходит изменение физико-химических свойств смеси, которое приводит к увеличению объема жидкой фазы системы (рисунок 3.24). Увеличение объема жидкой фазы происходит при температурах и давлениях, соответствующих гетерогенной области системы.

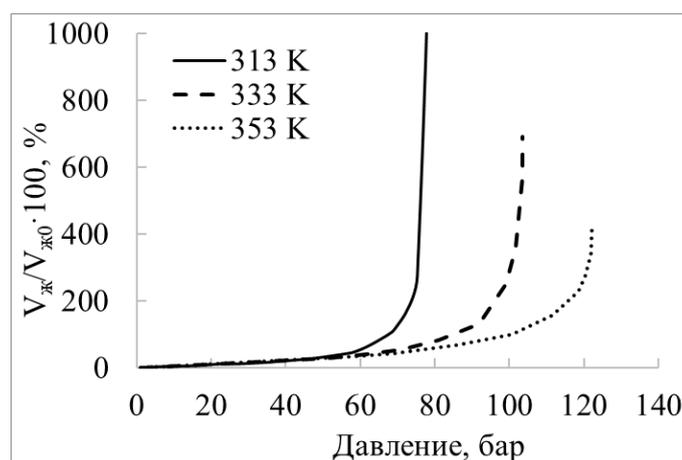


Рисунок 3.24 – Увеличение объема жидкой фазы в системе «диоксид углерода – изопропанол»

Наибольшее увеличение объема жидкой фазы достигается при меньших температурах. Например, при температуре 313 К повышение давления до 75 бар приводит к увеличению объема жидкой фазы на 260 %, а при температуре 353 К на 50 %.

На рисунке 3.25 представлены графики изменения давления в ходе процесса сверхкритической сушки. Эксперимент I (рисунок 3.25.a) – стандартное проведение процесса, когда на этапе набора в течение 5 мин повышают давление до 120 бар при температуре 313 К, затем в течение 15 мин систему выдерживают при данных параметрах. В таком случае увеличение объема жидкой фазы незначительно, диоксид углерода смешивается с изопропанолом и смесь переходит в гомогенную область.

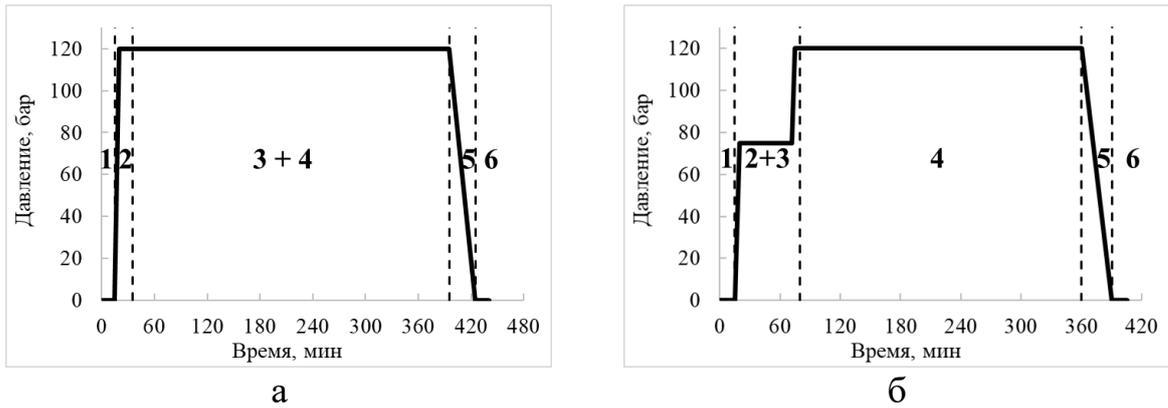


Рисунок 3.25 – Изменение давления в процессе сверхкритической сушки монолитов гелей на основе диоксида кремния: а) эксперимент I; б) процесс с извлечением изопропанола на этапе набора давления

На рисунке 3.25.б предложен способ проведения процесса сверхкритической сушки, в котором увеличение объема жидкой фазы использовалось для извлечения изопропанола на этапе набора давления. Для этого в аппарате с гелями повышали давление до 75 бар при 313 К. Происходило значительное увеличение объема жидкой фазы. Жидкая фаза, насыщенная изопропанолом, «вытекала» из гелей в свободный объем аппарата (рисунок 3.26).

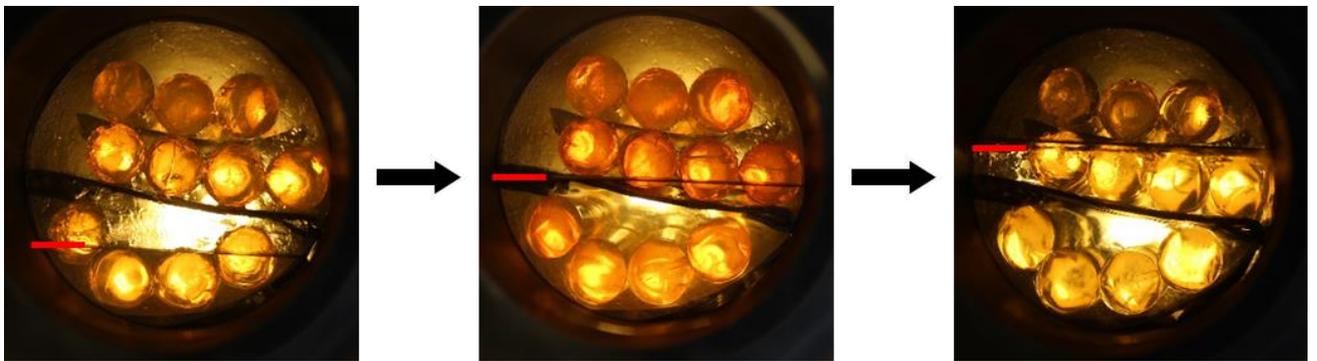


Рисунок 3.26 – Вытекание изопропанола из гелей в свободный объем аппарата при температуре 313 К и давлении 75 бар

После заполнения аппарата жидкой фазой ее сливали из аппарата, при этом давление поддерживали на уровне 75 бар. Данную процедуру повторяли дважды, так как увеличение объема жидкой фазы при давлении 75 бар и температуре 313 К превышало свободный объем аппарата. После чего в аппарате повышали давление до 120 бар и проводили сушку при расходе диоксида углерода 500 г/ч. На рисунке

3.27 приставлены кривые кинетик процесса сверхкритической сушки эксперимента I и эксперимента с извлечением изопропанола на этапе набора давления.

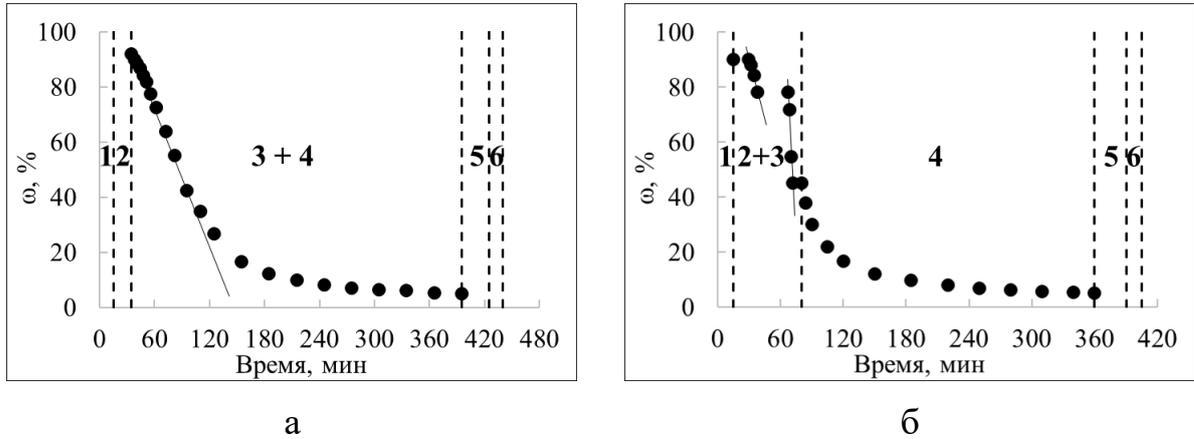


Рисунок 3.27 – Кинетика процесса сверхкритической сушки: а) эксперимент I; б) эксперимент с извлечением изопропанола на этапе набора давления

На рисунках 3.25 и 3.27 арабскими цифрами обозначены этапы процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата.

Как отмечено ранее кинетика процесса сверхкритической сушки состоит из двух периодов: постоянной скорости сушки и падающей скорости сушки. В эксперименте I данные периоды четко разделены. В эксперименте, представленном на рисунке 3.27.б, линейное уменьшение изопропанола происходило при удалении жидкой фазы из аппарата на этапе набора давления. Данный период разделен на две части, так как в ходе этапа набора давления жидкую фазу сливали дважды. На этапе набора давления было извлечено 60 масс.% изопропанола. После чего наступал период падающей скорости сушки, то есть этап диффузионного замещения растворителя в порах геля. Таким образом, этап набора давления был совмещен с этапом вытеснения растворителя из свободного объема аппарата.

Использование увеличения объема жидкой фазы для извлечения изопропанола позволило совместить этапы набора давления и вытеснения растворителя из свободного объема аппарата, что привело к сокращению потребления диоксида углерода за один цикл сушки на 10 % и времени процесса на

8 %, относительно эксперимента I. Однако, интенсификация процесса сверхкритической сушки с использованием увеличения объема жидкой фазы требует дополнительных операций, что усложняет проведение процесса. Применение данного метода интенсификации на полупромышленном или промышленном масштабе требует дополнительных исследований.

3.5 Рекомендации по интенсификации процесса сверхкритической сушки

На данный момент сложность организации и дороговизна процесса сверхкритической сушки остаются главными ограничивающими факторами широкого использования аэрогелей и материалов на их основе. Интенсификация этого процесса сделает аэрогели более доступными и тем самым расширит область их применения. В данной работе исследовалась возможность интенсификации процесса сверхкритической сушки на примере сушки аэрогелей на основе диоксида кремния.

Проведены экспериментальные исследования процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл с применением следующих методов интенсификации: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура, давление), импульсное изменение параметров процесса (давление), наложение полей (ультразвуковые колебания).

Оптимизация режимно-технологических параметров позволяет найти наиболее эффективные значения температуры, давления и расхода диоксида углерода. В ходе исследований установлено, что увеличение расхода приводит к сокращению времени этапа вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и не влияет на диффузионный транспорт внутри высушиваемого материала. Для исследуемого материала на представленной установке наиболее эффективный массоперенос обеспечивается при расходе диоксида углерода 200 г/ч и более. Для каждого высушиваемого материала необходимо проводить исследования по подбору расхода на конкретной установке. Процесс сверхкритической сушки следует проводить с максимально возможной температурой и минимальным давлением. Давление должно быть не ниже

критического для смеси «диоксид углерода – органический растворитель». Максимально возможная температура зависит от технических характеристик установки для проведения процесса сверхкритической сушки и температуроустойчивости высушиваемого материала.

Импульсное изменение давления в ходе сверхкритической сушки позволило сократить как время процесса, так и потребление диоксида углерода за один цикл сушки на 7.8 и 10.4 %, соответственно. Данный метод может быть использован на промышленном масштабе.

Для применения метода наложения полей была разработана установка с возможностью проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии. Применение ультразвукового воздействия приводит к сокращению как времени процесса, так и потребления диоксида углерода за один цикл сушки до 6.9 и 9.5 %, соответственно.

Проведены экспериментальные исследования процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл с применением следующих методов интенсификации: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами.

В ходе исследований метода оптимизации режимно-технологических параметров установлено, что использование различных способов подачи диоксида углерода на этапе диффузионного замещения растворителя позволяет снизить массу используемого диоксида углерода за один цикл сушки на 63.4 %. А увеличение расхода диоксида углерода и температуры процесса может сократить время сверхкритической сушки до 40.9 %.

Интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами позволила сократить потребление диоксида углерода за один цикл сушки на 10 % и время процесса на 8 %. Однако, данный метод требует дополнительных операций, что усложняет проведение процесса. Поэтому, его использование на полупромышленном или промышленном масштабе требует дополнительных исследований.

Использование предложенных методов интенсификации на полупромышленном и промышленном уровнях могут внести значительный вклад в снижение стоимости получаемого продукта.

Глава 4 Оптимизация процесса сверхкритической сушки с применением моделирования

4.1 Математическое описание кинетики процесса сверхкритической сушки

4.1.1 Уравнения модели

При разработке математического описания кинетики процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения:

- процесс сверхкритической сушки осуществляется при параметрах выше критических для смеси «диоксид углерода – изопропанол»;
- рассматривается сверхкритическая сушка гелей на основе диоксида кремния в форме цилиндров (рисунок 4.1);
- температура и давление по всему объему аппарата постоянны на протяжении всего процесса;
- рассматривается массоперенос внутри геля, в пограничном слое геля и в свободном объеме аппарата;
- массоперенос внутри пористого цилиндрического тела является диффузионным и описывается 2-ым законом Фика, учитывается только радиальная диффузия;
- массоперенос от пограничного слоя геля в свободный объем аппарата учитывается с помощью коэффициента массопередачи β_M ;
- массоперенос в свободном объеме аппарата описывается моделью идеального смешения;
- рассматриваются этапы вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля, продолжительность остальных этапов фиксирована.

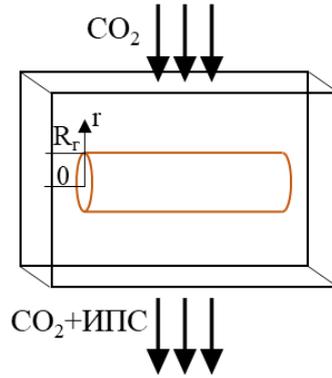


Рисунок 4.1 – Сверхкритическая сушка гелей в форме цилиндров (r – радиальная координата, $r = 0$ – центр геля, $r = R$ – радиус геля)

Математическая модель представляет собой уравнения массопереноса внутри пористого тела и массопереноса в свободном объеме аппарата.

$$\frac{\partial \rho_{см,г} y_{2,г}}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau_{пор}} \cdot \rho_{см,г} r \frac{\partial y_{2,г}}{\partial r} \right) \right] \quad (4.1)$$

$$\frac{d\rho_{см,ап} y_{2,ап}}{dt} = -\frac{\rho_{см,ап} y_{2,ап}}{\bar{t}} + \frac{N_{г} \int_{V_{г}} \frac{\partial \rho_{см,г} y_{2,г}}{\partial t} dV_{г}}{V_{св}} \quad (4.2)$$

где $\rho_{см,г}$ – плотность смеси «диоксид углерода – изопропанол» в геле, кг/м^3 ; $y_{2,г}$ – массовая доля изопропанола в геле, кг/кг ; r – радиальная координата, м ; D – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; ε – пористость геля; $\tau_{пор}$ – извилистость пор геля; $\rho_{см,ап}$ – плотность смеси «диоксид углерода – изопропанол» в свободном объеме аппарата, кг/м^3 ; $y_{2,ап}$ – массовая доля изопропанола в свободном объеме аппарата, кг/кг ; \bar{t} – среднее время пребывания диоксида углерода в аппарате, с ; $N_{г}$ – количество гелей; $v_{г}$ – объем геля, м^3 ; $V_{св}$ – свободный объем аппарата, м^3 .

При моделировании массопереноса через пористое тело учитывается пористость и извилистость пор гелей. Коэффициент молекулярной диффузии зависит от концентрации изопропанола и, следовательно, изменяется со временем. Кроме того, коэффициент молекулярной диффузии зависит от температуры и давления процесса. Данные зависимости представлены в пункте 4.1.2.

Для уравнений (4.1) и (4.2) использовались следующие начальные и граничные условия. Как указано в пункте 3.4.3 при быстром наборе давления до

120 бар происходит незначительное увеличение объема жидкой фазы. Кроме того, увеличение объема жидкой зависит от объема гелей и свободного объема аппарата. Увеличение объема жидкой фазы учитывалось при задании начальных условий – уравнение (4.3). Граничные условия в центре гелей задавались уравнением (4.4). С помощью граничного условия (4.5) учитывался массоперенос от пограничного слоя геля в свободный объем аппарата.

$$\forall r, t = 0 \quad \begin{aligned} y_{2,r}(r, 0) &= y_{2,r0} \\ y_{2,ап}(0) &= y_{2,ап0} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$r = 0, \forall t \quad \frac{\partial y_{2,r}(0, t)}{\partial r} = 0 \quad (4.4)$$

$$r = R_r, \forall t \quad -\frac{\varepsilon}{\tau_{пор}} \cdot D(x_{2,r}(R_r, t)) \cdot \rho_{см,г}(y_{2,r}(R_r, t)) \frac{\partial y_{2,r}(R_r, t)}{\partial r} = \beta_M(x_{2,ап}(t)) \cdot [y_{2,r}(R_r, t) \cdot \rho_{см,г}(y_{2,r}(R_r, t)) - y_{2,ап}(t) \cdot \rho_{см,г}(y_{2,ап}(t))] \quad (4.5)$$

где $y_{2,r0}$ – массовая доля изопропанола в гелях в начальный момент времени, кг/кг; $y_{2,ап0}$ – массовая доля изопропанола в свободном объеме аппарата в начальный момент времени, кг/кг; β_M – коэффициент массопередачи, м/с; $x_{2,r}$ – мольная доля изопропанола в геле, моль/моль; $x_{2,ап}$ – мольная доля изопропанола в свободном объеме аппарата, моль/моль.

Далее представлены дополнительные соотношения необходимые для расчета уравнений модели.

$$\beta_M = \frac{D \cdot Sh \cdot 0.805}{\pi R_r} \quad (4.6)$$

$$Sh = 0.3 + \sqrt{Sh_{лам}^2 + Sh_{турб}^2} \quad (4.7)$$

$$Sh_{лам} = 0.664 Re^{0.5} \cdot Sc^{1.5} \quad (4.8)$$

$$Sh_{турб} = \frac{0.037 Re^{0.8} \cdot Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1} \cdot (Sc^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (4.9)$$

где Sh – число Шервуда; $Sh_{лам}$ – ламинарное число Шервуда; $Sh_{турб}$ – турбулентное число Шервуда; Re – число Рейнольдса; Sc – число Шмидта.

Число Рейнольдса для цилиндрического геля и число Шмидта:

$$Re = \frac{\pi R_r U_1}{v_{ап}} \quad (4.10)$$

$$Sc = \frac{v_{ап}}{D} \quad (4.11)$$

где U_1 – скорость потока на поверхности гелей, м/с; $v_{ап}$ – кинематическая вязкость смеси «диоксид углерода – изопропанол» в свободном объеме аппарата, м²/с.

Среднее время пребывания диоксида углерода в аппарате:

$$\bar{t} = \frac{V_{св}}{v_1} \quad (4.12)$$

где v_1 – объемный расход диоксида углерода, м³/с.

Свободный объем аппарата:

$$V_{св} = V_{ап} - v_{г} \cdot N_{г} \quad (4.13)$$

где $V_{ап}$ – объем аппарата высокого давления, м³.

Следует отметить, что представленная модель может быть легко преобразована для решения задач с гелями в форме пластин и сферических частиц.

4.1.2 Физико-химические свойства диоксида углерода, изопропанола и смеси «диоксид углерода – изопропанол»

Данные необходимые для расчетов физико-химических свойств представлены в таблице 4.1 [134].

Таблица 4.1 – Свойства чистых веществ

Вещество	$V_{кр}, \frac{см^3}{моль}$	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, бар$	ψ	$M, \frac{кг}{моль}$	$Par, \frac{см^3 \cdot г^{0.25}}{с^{0.5} \cdot моль}$
Диоксид углерода	94.07	304.12	73.74	0.225	$44.01 \cdot 10^{-3}$	44.8
ИПС	220	508.3	47.62	0.665	$60.09 \cdot 10^{-3}$	164.4

где $V_{кр}$ – критический молярный объем, см³/моль; $T_{кр}$ – критическая температура, К; $P_{кр}$ – критическое давление, бар; ψ – ацентрический фактор; M – молярная масса, кг/моль; Par – парахора, $\frac{см^3 \cdot г^{0.25}}{с^{0.5} \cdot моль}$.

Молекулярный коэффициент диффузии был рассчитан с использованием эмпирической корреляции:

$$D = (D_{12}^{x_2} \cdot D_{21}^{1-x_2}) \quad (4.14)$$

Для расчета молекулярного коэффициента диффузии необходимы коэффициенты диффузии при бесконечном разбавлении изопропанола в диоксиде углерода D_{21} и диоксида углерода в изопропаноле D_{12} .

Для пересчета массовой доли изопропанола в мольную долю используется следующее соотношение:

$$x_2 = \frac{y_2 \cdot M_1}{(1 - y_2) \cdot M_2 + y_2 \cdot M_1} \quad (4.15)$$

Для расчета коэффициента диффузии D_{12} использовалось уравнение Тина–Калуса [135]. Уравнение основано на теории Стокса–Эйнштена и для учета межмолекулярного взаимодействия используется отношение молярных объемов при нормальной температуре кипения, если молекулы системы имеют сходные размеры.

$$D_{12} = 8.93 \cdot 10^{-9} \left(\frac{V_{H_1}}{V_{H_2}^2} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{Par_2}{Par_1} \right)^{0.6} \cdot \frac{T}{\eta_2} \quad (4.16)$$

где V_{H_1} и V_{H_2} – молярный объем диоксида углерода и изопропанола при нормальной температуре кипения, см³/моль; η_2 – динамическая вязкость изопропанола, Па·с.

Молярный объем веществ при нормальной температуре кипения:

$$V_n = 0.285V_{кр}^{1.048} \quad (4.17)$$

Для расчета коэффициента диффузии изопропанола в сверхкритическом диоксиде углерода использовалось уравнение Хи-Ю [136]. Данное уравнение основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя.

$$D_{21} = \left(14.882 + 5.908 \frac{T_{кр1} \cdot V_{кр1}}{1000M_1} + 2.0821 \cdot \left(\frac{T_{кр1} \cdot V_{кр1}}{1000M_1} \right)^2 \right) \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{T}{M_2}} \exp \left(- \frac{0.3887V_{кр1}}{\frac{V_1}{V_{кр1}} - 0.23V_{кр1}} \right) \quad (4.18)$$

Уравнение Хи-Ю может быть использовано в диапазоне температур $0.70 < \frac{T}{T_{кр1}} < 1.78$ и давлений $0.22 < \frac{P}{P_{кр1}} < 2.62$ для молекулярной массы органического растворителя $58.1 < M_2 < 885.4$.

Динамическая вязкость изопропанола рассчитывается с использованием эмпирического соотношения разработанного на основании экспериментальных данных [137]:

$$\eta_2 = \frac{A_1 + A_2 P}{A_3 + A_4 T + A_5 T^3 + \frac{P}{10}} \quad (4.19)$$

где A_1 - A_5 – эмпирические коэффициенты уравнения $8.0765 \cdot 10^9$ Па·с, $8.9165 \cdot 10^6$ Па·с/бар, $-2.8943 \cdot 10^{13}$, $8.9749 \cdot 10^{10}$ 1/К, $2.3002 \cdot 10^5$ 1/К³, соответственно.

Данное уравнение может быть использовано в диапазоне температур 291-353 К и при давлениях до 500 бар.

Динамическая вязкость диоксида углерода рассчитывается с использованием эмпирического соотношения разработанного на основании экспериментальных данных [138]:

$$\eta_1 = \frac{B_1 + B_2 P + B_3 P^2 + B_4 \ln T + B_5 (\ln T)^2 + B_6 (\ln T)^3}{1 + B_7 P + B_8 \ln T + B_9 (\ln T)^2} \quad (4.20)$$

где B_1 - B_9 – эмпирические коэффициенты уравнения -114.61 Па·с, $6.978 \cdot 10^{-4}$ Па·с/бар, $3.977 \cdot 10^{-7}$ Па·с/бар², 63.361 Па·с/К, -11.661 Па·с/К², $7.1426 \cdot 10^{-1}$ Па·с/К³, $6.5153 \cdot 10^{-6}$ 1/бар, $-3.5676 \cdot 10^{-1}$ 1/К, $3.1805 \cdot 10^{-2}$ 1/К², соответственно.

Данное уравнение может быть использовано для температур 300-900 К и давлений 75-1014 бар.

Кинематическая вязкость смеси рассчитывается по уравнению (4.21). Кинематическая вязкость чистых веществ по уравнению (4.22).

$$v_{см} = v_2^{1-x_2} \cdot v_1^{x_2} \quad (4.21)$$

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.22)$$

Молярный объем диоксида углерода и изопропанола рассчитывается с использованием кубического уравнения состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M(V_M + b) + b(V_M - b)}$$

$$a = 0.4572 \frac{(RT_{кр1})^2}{P_{кр1}} \left[1 + 0.3746 + 1.54226\psi - 0.2699\psi^2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кр1}}} \right) \right]^2 \quad (4.23)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_{кр1}}{P_{кр1}}$$

где a, b – эмпирические коэффициенты уравнения; V_M – молярный объем, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К). Для данного уравнения давление приводится в Па.

Плотность веществ рассчитывается по уравнению (4.24).

$$\rho = \frac{M}{V_M} \quad (4.24)$$

Для расчета плотности смеси «диоксид углерода – изопропанол» использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона совместно с правилами смешения Ван-дер-Ваальса:

$$a_{см} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad b_{см} = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (4.25)$$

где k_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия. Для смеси «диоксид углерода – изопропанол» данный коэффициент был взят из работы [139].

Следует отметить, что в модели кинетики процесса сверхкритической сушки помимо изопропанола могут быть использованы и другие органические растворители. Для каждого растворителя необходимо иметь критические параметры, ацентрический фактор и парахору, а также эмпирические коэффициенты для расчета динамической вязкости (уравнение 4.19) и плотности смеси (уравнения (4.23) и (4.25)).

4.1.3 Численный метод решения уравнений математической модели

Уравнение массопереноса внутри геля (уравнение (4.1)) решается с помощью метода конечных разностей, а именно явной разностной схемы Эйлера. Далее при рассмотрении разностных схем при обозначении концентрации изопропанола опускаем индекс «2». С учетом уравнения (4.26):

$$C = \rho_{см} y \quad (4.26)$$

где C – концентрация изопропанола, кг/м³, получим:

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot \frac{\varepsilon}{\tau_{пор}} \cdot \rho_{см,г} r \frac{\partial y_r}{\partial r} \right) \right] \quad (4.27)$$

Для j от 1 до N получим рекуррентное соотношение для расчета концентрации изопропанола внутри пористого тела:

$$C_j^{n+1} = \frac{\Delta t \cdot \varepsilon}{\tau_{\text{пор}} \cdot h \cdot r_j} \left(D_{j+\frac{1}{2}}^n \cdot r_{j+\frac{1}{2}} \cdot \rho_{j+\frac{1}{2}}^n \frac{y_{j+1}^n - y_j^n}{h} - D_{j-\frac{1}{2}}^n \cdot r_{j-\frac{1}{2}} \cdot \rho_{j-\frac{1}{2}}^n \frac{y_j^n - y_{j-1}^n}{h} \right) + C_j^n \quad (4.28)$$

$$D_{j\pm\frac{1}{2}}^n = \frac{D_{j\pm 1}^n + D_j^n}{2}, r_{j\pm\frac{1}{2}} = \frac{r_{j\pm 1} + r_j}{2}, \rho_{j\pm\frac{1}{2}}^n = \frac{\rho_{j\pm 1}^n + \rho_j^n}{2} \quad (4.29)$$

где C_j^n – концентрация изопропанола на j -ом шаге по координате и n -ом шаге по времени, кг/м³; j – счетчик шага по координате; n – счетчик шага по времени; h – шаг по координате, м; Δt – шаг по времени, с;

Условие устойчивости разностной схемы:

$$\Delta t \leq \frac{h}{2D \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{пор}}}} \quad (4.30)$$

В центре пористого тела при $j = 0$ концентрация изопропанола равна концентрации при $j = 1$:

$$y_0^{n+1} = y_1^{n+1} \quad (4.31)$$

Для расчета массопереноса в пограничном слое геля (уравнение (4.5)) при $j = N + 1$ применяется принцип замороженных коэффициентов, позволяющий использовать известные значения одной искомой функции для определения значений другой искомой функции:

$$y_{N+1}^{n+1} = \frac{\frac{\varepsilon \cdot \rho_{N+1}^n \cdot D_{N+1}^n \cdot y_N^n}{\tau_{\text{пор}} \cdot h} + \beta_M^n \cdot \rho_{\text{ан}}^n \cdot y_{\text{ан}}^n}{\frac{\varepsilon \cdot \rho_{N+1}^n \cdot D_{N+1}^n}{\tau_{\text{пор}} \cdot h} + \beta_M^n \cdot \rho_{N+1}^n} \quad (4.32)$$

С учетом уравнения (4.26) решение интегро-дифференциального уравнения (4.2) для расчета массопереноса в свободном объеме аппарата представляется в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ан}}}{dt} &= -\frac{C_{\text{ан}}}{\bar{t}} + \frac{N_{\Gamma} \int_0^R \frac{\partial C_{\Gamma}}{\partial t} \cdot \frac{dv_{\Gamma}}{dr} \cdot \varepsilon dr}{V_{\text{CB}}} \\ \frac{C_{\text{ан}}^{n+1} - C_{\text{ан}}^n}{\Delta t} &= -\frac{C_{\text{ан}}^n}{\bar{t}} + \frac{N_{\Gamma} \cdot \varepsilon \sum_j \left[\frac{(C_j^{n+1} - C_j^n) \cdot (v_j - v_{j-1})}{\Delta t \cdot h} \right]}{V_{\text{CB}}} \\ C_{\text{ан}}^{n+1} &= C_{\text{ан}}^n \left(1 - \frac{\Delta t}{\bar{t}} \right) + \frac{N_{\Gamma} \cdot \varepsilon \sum_j [(C_j^{n+1} - C_j^n) \cdot (v_j - v_{j-1})]}{V_{\text{CB}}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Начальные концентрации изопропанола в геле ($y_{г0}$) и свободном объеме аппарата ($y_{ап0}$) рассчитываются с помощью метода поиска локального минимума (метод золотого сечения) для функций:

$$f_1 = \frac{|N_{г} \cdot v_{г} \cdot \varepsilon \cdot \rho_{см}(y_{г0}) \cdot y_{г0} - m_{ИПС,г}|}{m_{ИПС,г}} \quad (4.34)$$

$$f_2 = \frac{|V_{св} \cdot \rho_{см}(y_{ап0}) \cdot y_{ап0} - m_{2,ап}|}{m_{ИПС,ап}} \quad (4.35)$$

где $m_{ИПС,г}$ – масса изопропанола в гелях в начальный момент времени, кг;
 $m_{ИПС,ап}$ – масса изопропанола в свободном объеме аппарата в начальный момент времени, кг.

Процесс сверхкритической сушки проводят в гомогенной области для смеси «диоксид углерода – изопропанол» и процесс считается законченным, когда достигается определенное значение концентрации изопропанола $x_{2,г}^{\phi}$ в смеси, находящейся внутри гелей. Мольная доля окончания процесса $x_{2,г}^{\phi}$ зависит от температуры процесса. На основании экспериментальных данных о фазовых равновесиях смеси «диоксид углерода – изопропанол» [54,73,140–144] было построено уравнение, которое используется в качестве условия окончания расчета.

$$x_{2,г}^{\phi} = E_1 + E_2 \cdot T + E_3 \cdot T^2 \quad (4.36)$$

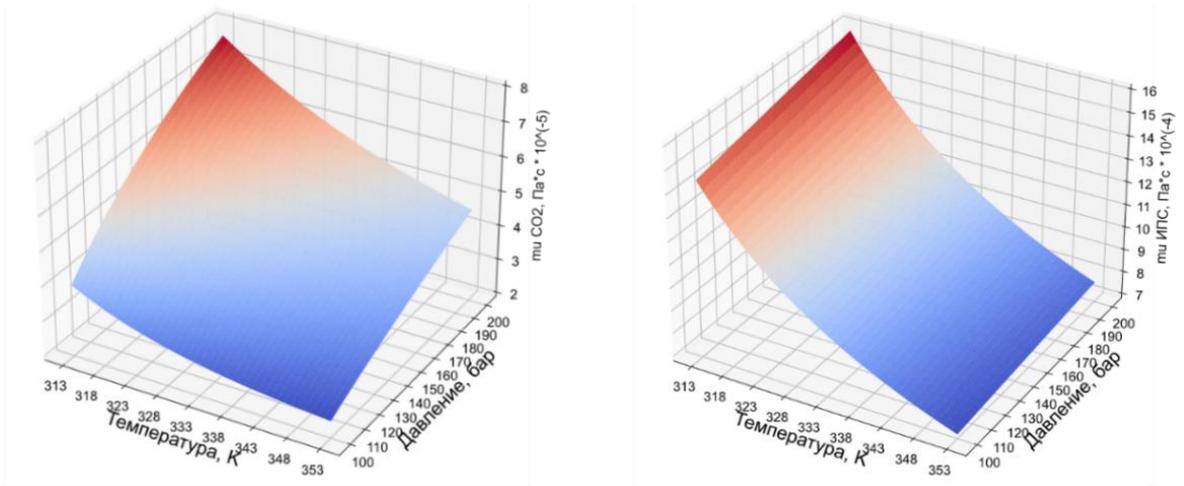
где E_1 , E_2 , E_3 – эмпирические коэффициенты уравнения 0.3881, $2.9787 \cdot 10^{-3}$ 1/К, $5.66 \cdot 10^{-6}$ 1/К², соответственно.

Данное уравнение может быть использовано для температур 293-353 К.

Реализация математической модели осуществлялась с помощью языка программирования Python с использованием Jupyter Notebook в редакторе исходного кода Visual Studio Code.

4.1.4 Результаты расчета физико-химических свойств системы

На рисунках 4.2-4.4 приведены примеры расчета свойств динамической вязкости диоксида углерода и изопропанола, коэффициентов диффузии изопропанола в диоксиде углерода и диоксида углерода в изопропаноле, плотности диоксида углерода, полученные с помощью разработанной программы.

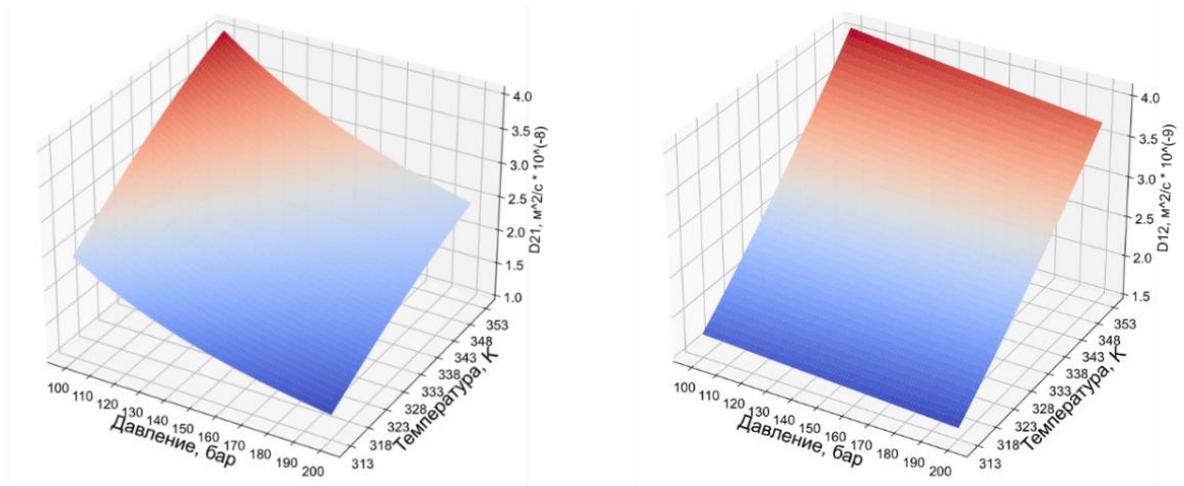


а

б

Рисунок 4.2 – Динамическая вязкость:

а) диоксида углерода; б) изопропанола



а

б

Рисунок 4.3 – Молекулярный коэффициент диффузии:

а) изопропанола в диоксиде углерода; б) диоксида углерода в изопропаноле

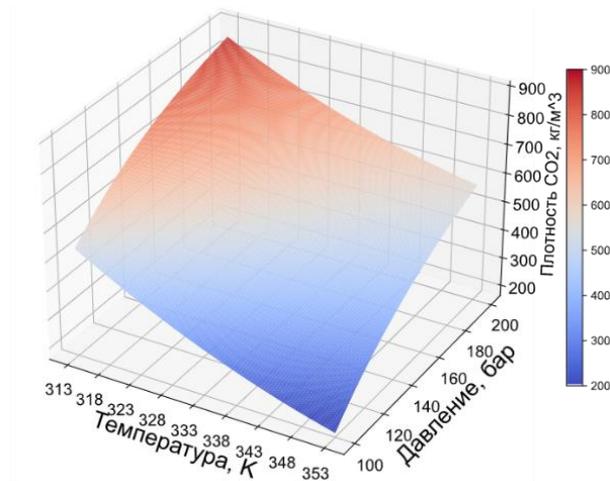


Рисунок 4.4 – Плотность диоксида углерода

Динамическая вязкость и плотность диоксида углерода увеличиваются с уменьшением температуры и увеличением давления. В свою очередь с уменьшением плотности диоксида углерода происходит увеличение скорости диффузии изопропанола в диоксиде углерода. Динамическая вязкость изопропанола практически не зависит от давления, так как при данных параметрах изопропанол является несжимаемой жидкостью, и увеличивается с уменьшением температуры. Плотность изопропанола имеет аналогичную зависимость. Представленные расчетные зависимости физико-химических свойств согласуются с экспериментальными и расчетными данными, представленными в литературе [137,138,145–147].

4.1.5 Результаты расчетов кинетики процесса сверхкритической сушки

Для проведения вычислительного эксперимента, помимо свойств смеси «диоксида углерода – изопропанол» необходимы размер гелей, их пористость, извилистость пор и кажущаяся плотность. Размеры гелей диаметр \times высота = 11.3 \times 32.5 мм, пористость 94.8 % и кажущаяся плотность 113 кг/м³, данные взяты из экспериментальных исследований. Извилистость пор определялась в ходе вычислительного эксперимента по исследованию кинетики процесса сверхкритической сушки на установке 250 мл. С помощью методов оптимизации была определена извилистость пор путем минимизации расхождения между экспериментальной и расчетной кинетической кривой эксперимента I (рисунок 4.5).

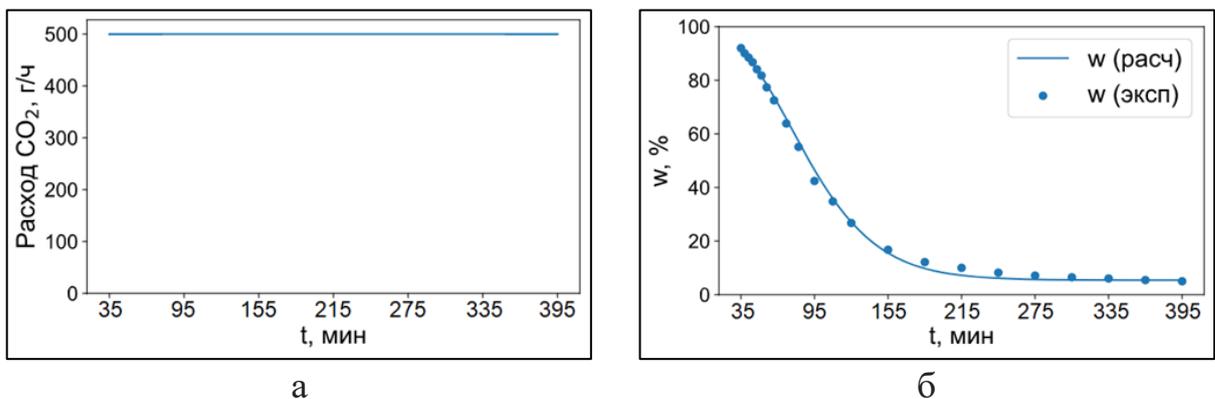


Рисунок 4.5 – Сверхкритическая сушка эксперимент I:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса

Извилистость пор составила 5.5, данное значение использовалось для дальнейших расчетов.

На рисунках 4.6-4.11 представлены экспериментальные и расчетные кривые кинетик процесса сверхкритической сушки для установки 250 мл.

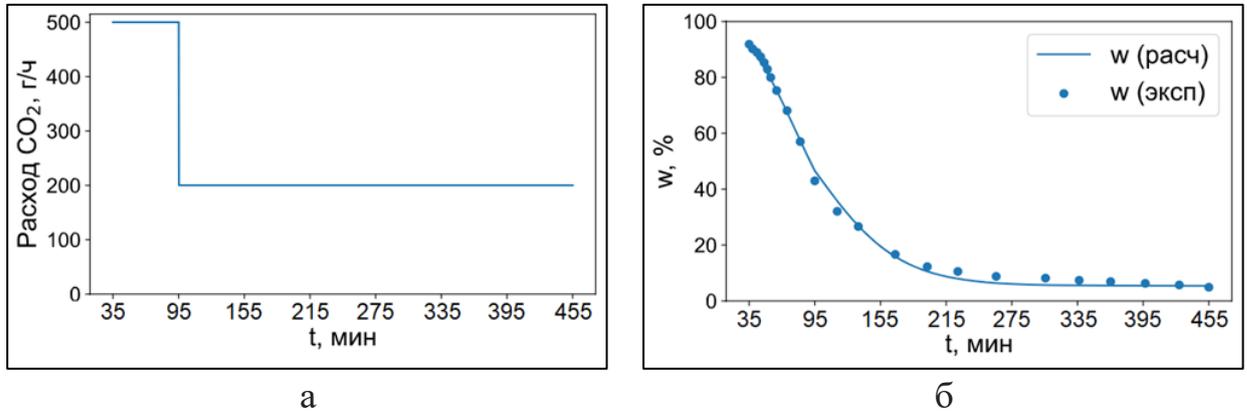


Рисунок 4.6 – Сверхкритическая сушка эксперимент II:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса

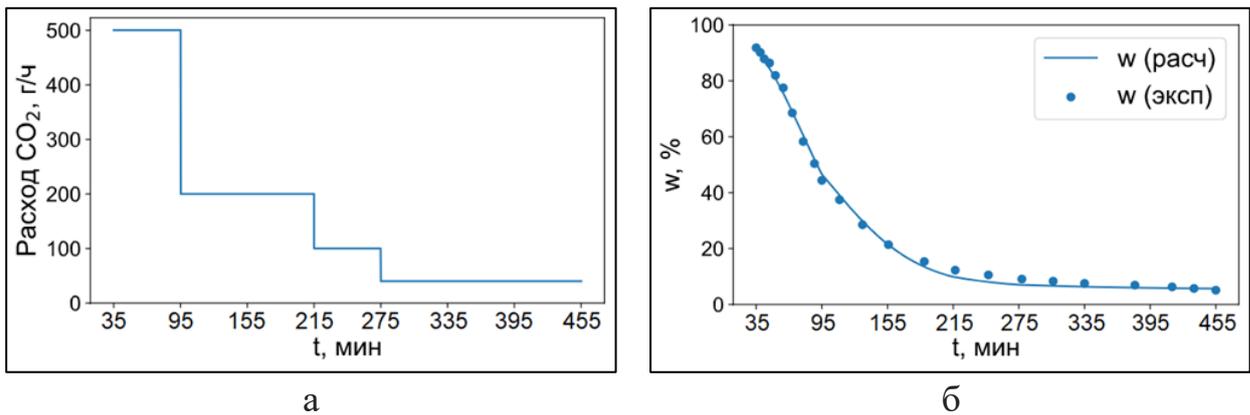


Рисунок 4.7 – Сверхкритическая сушка эксперимент III:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса

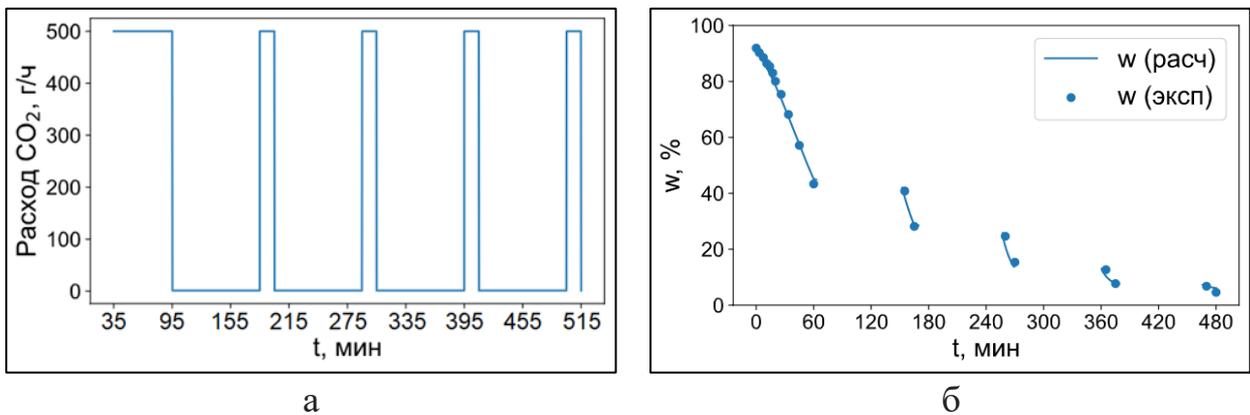
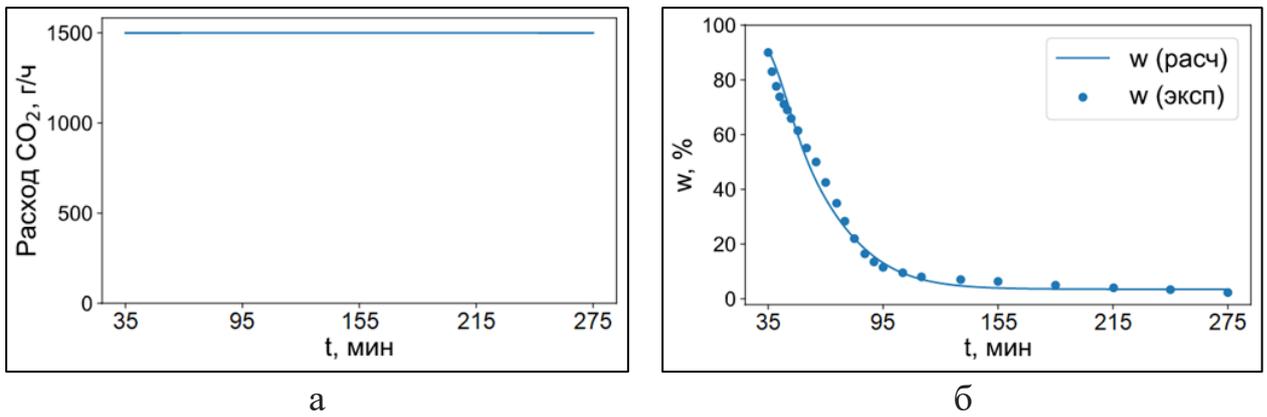


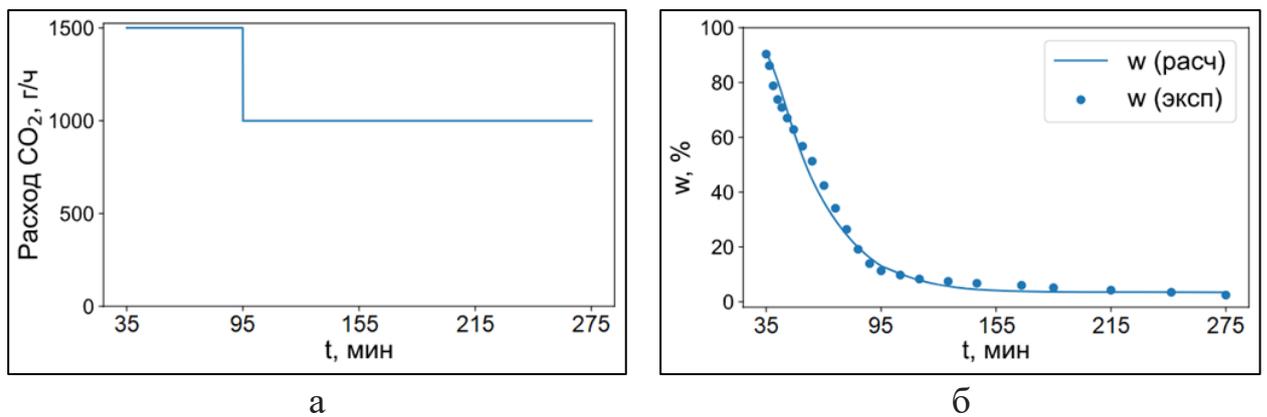
Рисунок 4.8 – Сверхкритическая сушка эксперимент IV:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса



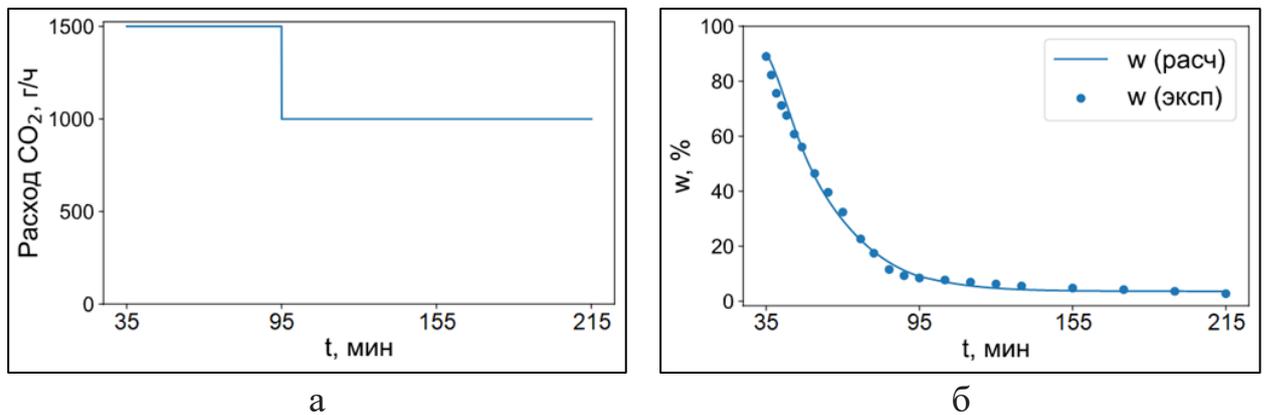
а б
 Рисунок 4.9 – Сверхкритическая сушка эксперимент V:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса



а б
 Рисунок 4.10 – Сверхкритическая сушка эксперимент VI:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса



а б
 Рисунок 4.11 – Сверхкритическая сушка эксперимент VII:

а) расход диоксида углерода; б) кинетика процесса

Далее была проведена оценка адекватности модели. Сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных кинетик процесса сверхкритической сушки на установке 250 мл проводилось с использованием коэффициента различия и коэффициента подобия [148,149].

Коэффициент различия Φ_1 показывает процент ошибки между расчетной и экспериментальной кривыми кинетик по всем временным точкам и рассчитывается по формуле:

$$\Phi_1 = \frac{\sum_{j=1}^N |\omega_{\text{эксп}_j} - \omega_{\text{теор}_j}|}{\sum_{j=1}^N \omega_{\text{эксп}_j}} \cdot 100 \quad (4.37)$$

где $\omega_{\text{эксп}_j}$ – экспериментальное значение относительного содержания изопропанола внутри гелей в момент времени j процесса СКС, %; $\omega_{\text{теор}_j}$ – рассчитанное значение относительного содержания изопропанола внутри гелей в момент времени j процесса СКС, %; N – количество сравниваемых точек.

Коэффициент подобия Φ_2 – это величина, представляющая собой логарифмическое преобразование значения суммы квадратов ошибок, рассчитанных по разности между расчетным и экспериментальными данными во всех точках времени. Коэффициент подобия рассчитывается по формуле:

$$\Phi_2 = 50 \cdot \log \left\{ \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\omega_{\text{эксп}_j} - \omega_{\text{теор}_j}|^2 \right]^{-0.5} \cdot 100 \right\} \quad (4.38)$$

Результаты расчетов коэффициентов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных кинетик для установки 250 мл

Эксперимент	Φ_1 , %	Φ_2 , %
I	3.26	86.70
II	3.62	90.26
III	3.03	95.02
IV	3.51	87.36
V	7.03	75.73
VI	7.70	79.31
VII	5.89	78.67

Коэффициент различия Φ_1 равен 0, если кинетика процесса для эксперимента и расчета идентичны. По мере увеличения различия между двумя кинетиками значение коэффициента возрастает. Коэффициент подобия Φ_2 равен 100, если кинетика процесса для эксперимента и расчета идентичны. Принято считать модель адекватной, если значение Φ_1 находится в пределах диапазона от 0 до 15,

значение Φ_2 находится в пределах диапазона от 50 до 100. Таким образом, разработанная математическая модель является адекватной.

Кроме того, было проведено сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных исследований влияния параметров СКС на установке 22 мл (таблица 4.3). Сравнение проводилось на основании продолжительности процесса СКС. Для оценки адекватности модели использовалась относительная ошибка ξ :

$$\xi = \frac{|\tau_{\text{эксп}} - \tau_{\text{расч}}|}{\tau_{\text{эксп}}} \cdot 100 \quad (4.39)$$

где $\tau_{\text{эксп}}$ – продолжительность процесса СКС, установленная в ходе экспериментальных исследований, мин; $\tau_{\text{расч}}$ – продолжительность процесса СКС, полученная в ходе расчетов, мин.

Таблица 4.3 – Сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных исследований влияния параметров СКС на установке 22 мл

T , К	P , бар	G , г/ч	$\tau_{\text{эксп}}$, мин	$\tau_{\text{расч}}$, мин	ξ , %
Исследование влияния расхода диоксида углерода					
313	120	20	390	386.2	0.97
313	120	50	340	342.5	0.74
313	120	200	320	323.6	1.13
313	120	500	320	319.8	0.06
313	120	700	320	319.0	0.31
313	120	1000	320	318.4	0.50
Исследование влияния давления					
313	100	500	290	293.6	1.24
313	120	500	320	319.8	0.06
313	140	500	350	347.5	0.71
313	160	500	380	374.3	1.50
313	180	500	410	399.0	2.68
Исследование влияния температуры					
308	120	500	350	368.4	5.26
313	120	500	320	319.8	0.06
318	120	500	300	285.2	4.93
323	120	500	260	259.8	0.08
328	120	500	240	240.4	0.17

Относительная ошибка расчетных данных не превышала 6 %, что так же подтверждает адекватность разработанной математической модели.

4.2 Математическое моделирование ультразвуковых колебаний в среде сверхкритических флюидов

В пункте 3.3.3 представлена интенсификация процесса сверхкритической сушки при использовании ультразвукового воздействия. Предполагается, что ультразвуковое воздействие повышает интенсивность массопереноса в смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления. В данном пункте с помощью методов математического моделирования рассматривается массоперенос в смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления при ультразвуковом воздействии и без него в аппарате высокого давления объемом 22 мл. Математическая модель основана на положениях механики сплошных сред. Далее представлены: математическое описание гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний; численный метод решения уравнений модели, построение геометрии исследуемой области и расчетной сетки; результаты вычислительного эксперимента.

4.2.1 Математическая модель

При разработке математического описания гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний приняты следующие допущения:

- рассматривается движение вязкой сжимаемой жидкости – смеси «диоксид углерода – изопропанол»;
- ультразвуковые колебания задаются движением среды у стенки П (рисунок 4.12) аппарата высокого давления по гармоническому закону (уравнение (3.2));
- температура стенок рабочего объема считается постоянной;
- рассматриваются две вычислительные области – свободный объем аппарата Θ и пористое тело Ω (рисунок 4.12).

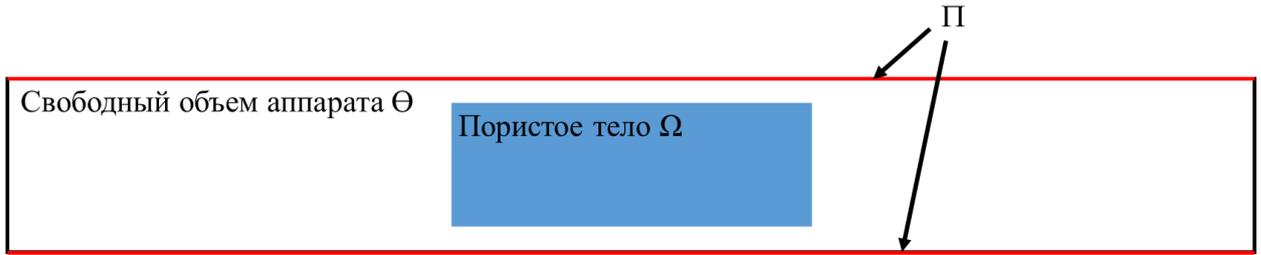


Рисунок 4.12 – Геометрия исследуемой области

Математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, которая состоит из уравнения сохранения массы, уравнения сохранения количества движения, уравнения сохранения энергии.

Система уравнений для свободного объема аппарата (Θ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + P)) = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (4.40)$$

Тензор вязких напряжений:

$$\tau^{kl} = \eta \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (4.41)$$

Система уравнений для пористого тела (Ω):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (4.42)$$

Начальные и граничные условия:

$$\vec{v}(x_{\Pi}, y_{\Pi}, t) = \xi_{max} 2\pi \nu_{y3} \cos(2\pi \nu_{y3} t) \quad (4.43)$$

$$T(x, y, t)_{t=0} = T_{нач} \quad (4.44)$$

$$\forall x, y \in \Theta Y_2(x, y, t)_{t=0} = Y_{2нач\Theta} \quad (4.45)$$

$$\forall x, y \in \Omega Y_2(x, y, t)_{t=0} = Y_{2нач\Omega} \quad (4.46)$$

$$\vec{v}(x_{ст}, y_{ст}, t) = 0 \quad (4.47)$$

$$\vec{v}(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma} \in \Theta} = 0 \quad (4.48)$$

$$T(x_{ст}, y_{ст}, t) = T_{ст} \quad (4.49)$$

$$\nabla T(x_{г}, y_{г}, t)_{\forall x_{г}, y_{г} \in \Theta} = \nabla T(x_{г}, y_{г}, t)_{\forall x_{г}, y_{г} \in \Omega} \quad (4.50)$$

$$\nabla Y_2(x_{ст}, y_{ст}, t) = 0 \quad (4.51)$$

$$\nabla Y_2(x_{г}, y_{г}, t)_{\forall x_{г}, y_{г} \in \Theta} = \nabla Y_2(x_{г}, y_{г}, t)_{\forall x_{г}, y_{г} \in \Omega} \quad (4.52)$$

где ρ – плотность смеси, кг/м³; \vec{v} – вектор скорости движения смеси, м/с; T – температура, К; P – давление, Па; Y_1 – массовая доля диоксида углерода, кг/кг; Y_2 – массовая доля изопропанола, 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; η – динамическая вязкость смеси, Па·с; индексы: ст – значения на стенках исследуемой области, за исключением стенки П; г – значения на границе между расчетными областями.

Физико-химические свойства смеси «диоксид углерода – изопропанол» зависят от ее состава. Для расчета плотности смеси использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона с правилами смещения Ван-дер-Ваальса, данные уравнения представлены в пункте 4.1.2.

4.2.2 Численный метод решения уравнений математической модели

Решение системы уравнений осуществлялось методом конечных объемов в пакете программ Ansys Fluent. Для этого необходимо выполнить следующие шаги:

- построение виртуальной модели исследуемой области – построение геометрии;
- дискретизация рассматриваемой области на ячейки – построение расчетной сетки;
- линеаризация уравнений модели;
- решение полученной системы линейных уравнений с применением метода Гаусса-Зейделя.

Задача была реализована в двухмерном пространстве. Виртуальная модель аппарата высокого давления объемом 22 мл представлена на рисунке 4.13.

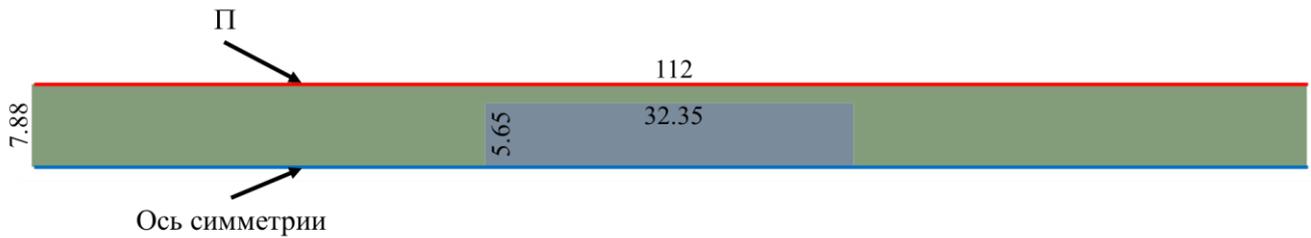


Рисунок 4.13 – Виртуальная модель исследуемой области (размеры представлены в мм)

Так как аппарат является симметричным, то была построена $\frac{1}{2}$ его часть и задана ось симметрии. В ходе вычислительного эксперимента полученное решение отображается относительно оси симметрии. Использование такого подхода позволяет значительно сократить время расчетов.

Для увеличения точности расчетов порядок размера ячеек сетки должен быть сопоставим с порядком амплитуды колебаний ультразвуковых волн (40 мкм). Геометрия исследуемой области была разделена на 23396 ячеек со средним размером $2.14 \cdot 10^{-4}$ м или 214 мкм (рисунок 4.14).

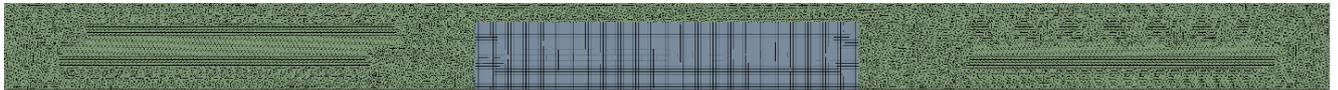


Рисунок 4.14 – Расчетная сетка

В ходе движения ультразвукового излучателя происходит изменение геометрии исследуемой области. Следовательно, изменяется размер расчетных ячеек и необходимо перестраивать сетку в ходе расчетов. Для данных задач в Ansys Fluent используется метод «динамической сетки». Для использования метода «динамической сетки» необходимо описать движение зон сетки. Движение задается с помощью пользовательской функции и соответствует гармоническому закону (уравнение (4.43)).

Полученная система линейных уравнений решается итерационно с определенным шагом по времени. Важным при проведении вычислительных экспериментов является определение шага по времени. В данной работе шаг по времени был выбран в соответствии с периодом колебаний стенки ультразвукового излучателя (рисунок 4.15).

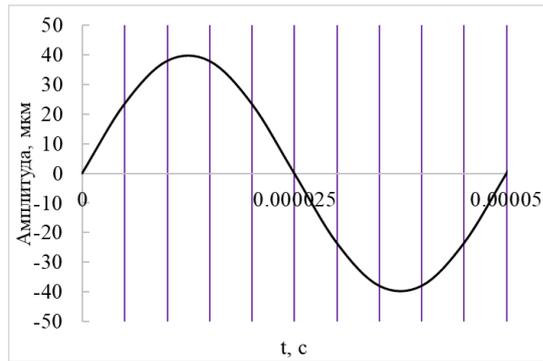


Рисунок 4.15 – Зависимость амплитуды колебаний стенки ультразвукового излучателя от времени

Для того чтобы отразить изменения положения стенки в ходе расчетов период колебаний был разбит на 10 шагов. Таким образом расчетный шаг по времени составил $5 \cdot 10^{-6}$ с. Проверка устойчивости численного решения проводилась с использованием критерия Куранта-Фридрихса-Леви – необходимое условие устойчивости (4.53). Данный критерий означает, что поток за один шаг по времени не должен продвинуться больше, чем на один шаг по координате.

$$\frac{v\Delta t}{h} < 1 \quad (4.53)$$

где Δt – расчетный шаг по времени, с; h – расчетный шаг по координате, м.

Как указано ранее, рассматриваются колебания частотой 20 кГц с максимальной амплитудой 40 мкм. Подставив эти данные в уравнение (4.43), получим максимальную скорость движения потока сверхкритического флюида 5.03 м/с. Для шагов по времени $5 \cdot 10^{-6}$ с и координате $2.14 \cdot 10^{-4}$ м при скорости потока 5.03 м/с приведенное выше условие устойчивости (уравнение (4.53)) выполняется.

4.2.3 Результаты вычислительного эксперимента

С помощью разработанной математической модели были проведены исследования влияния ультразвуковых колебаний на сверхкритический диоксид углерода. На рисунке 4.16 представлено влияние ультразвуковых колебаний на распределение профиля скоростей сверхкритического диоксида углерода внутри аппарата высокого давления.

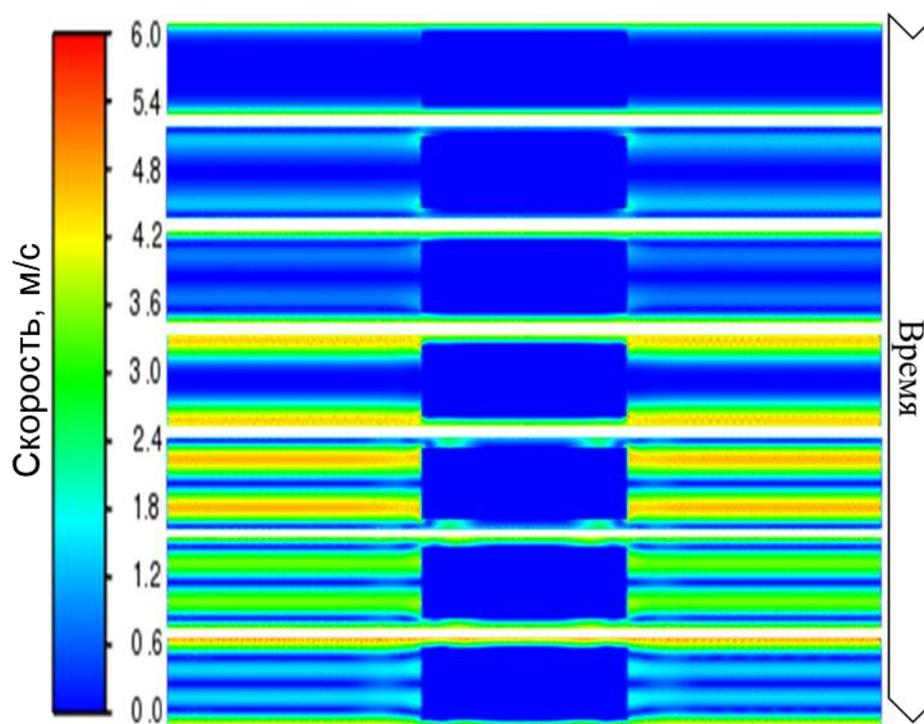


Рисунок 4.16 – Изменение профиля скорости сверхкритического диоксида углерода при воздействии ультразвуковых колебаний

Ультразвуковое воздействие приводит в движение сверхкритический диоксид углерода. Движение среды волнообразно, что соответствует периодам сжатия и растяжения пьезокерамического элемента ультразвукового излучателя.

Далее было исследовано влияние ультразвуковых колебаний на массоперенос в смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления процесса сверхкритической сушки. При задании начальных концентраций в пористом теле и свободном объеме аппарата учитывалось увеличение объема жидкой фазы при наборе давления. Начальная концентрация в пористом теле составила 0.37 кг/кг, в свободном объеме аппарата – 0.13 кг/кг. Для установления возможности интенсификации перемешивания смеси «диоксид углерода – изопропанол» при использовании ультразвукового воздействия был проведен аналогичный вычислительный эксперимент без ультразвукового воздействия. На рисунке 4.17 представлены профили распределения концентрации изопропанола в системе без ультразвукового воздействия, когда перемешивание происходит самопроизвольно. На рисунке 4.18 представлены профили распределения концентрации изопропанола в системе при ультразвуковом воздействии.

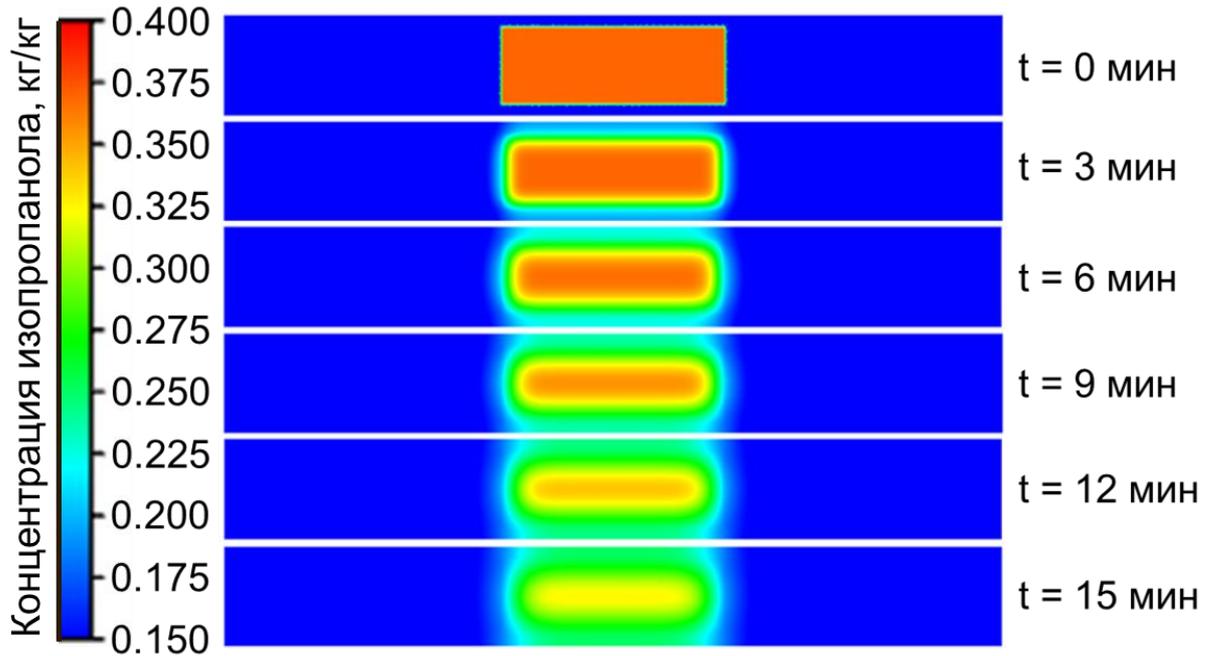


Рисунок 4.17 – Профили концентрации изопропанола на этапе набора давления без ультразвукового воздействия

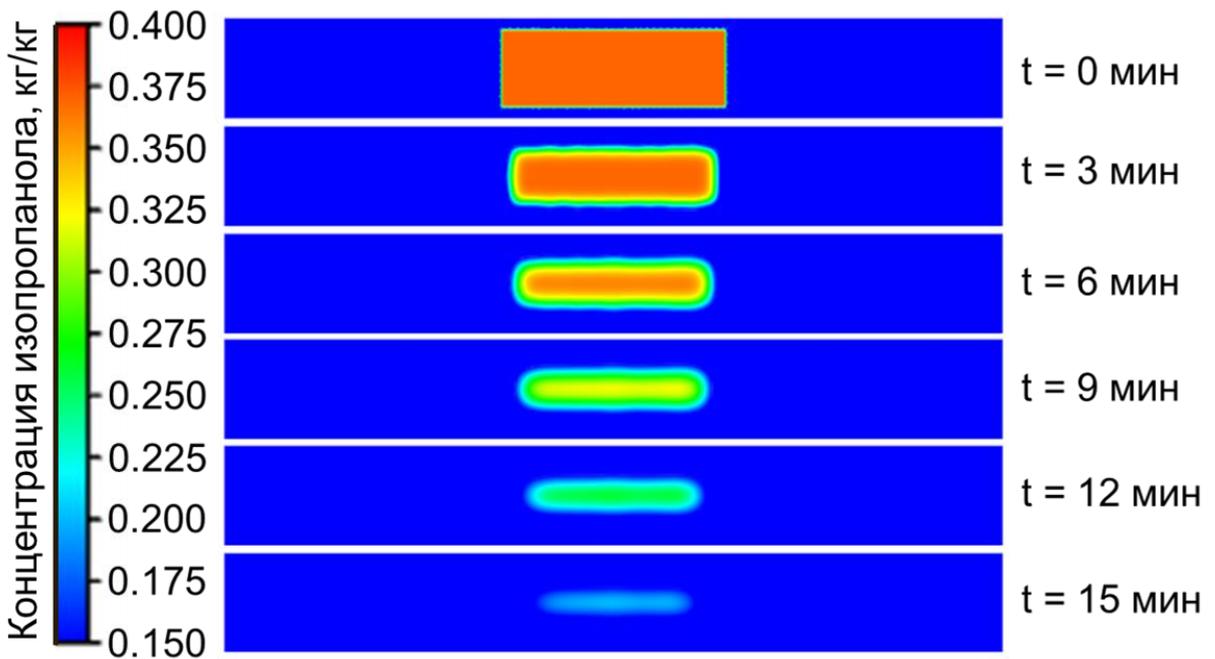


Рисунок 4.18 – Профили концентрации изопропанола на этапе набора давления при ультразвуковом воздействии

Время расчета составляло 15 мин так как продолжительность этапа набора давления в ходе экспериментальных исследований – 20 мин, из которых в течении 5 мин производился набор давления до 120 бар, а в течение последующих 15 мин происходило установление равновесия в системе. Из представленных профилей

концентраций можно сделать вывод о том, что ультразвуковые колебания повышают интенсивность массопереноса смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления процесса сверхкритической сушки.

Полученные в ходе вычислительного эксперимента значения концентраций изопропанола в геле и в свободном объеме аппарата были использованы в качестве начальных условий для расчета времени процесса сверхкритической сушки по модели, представленной в пункте 4.1. В таблице 4.4 представлены результаты расчетного и экспериментального времени процесса сверхкритической сушки.

Таблица 4.4 – Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки

№	T , К	P , бар	G , г/ч	UB	$\tau_{\text{эксп}}$, мин	$\tau_{\text{расч}}$, мин	ξ , %
1	313	120	500	нет	320	316.7	1.03
2	313	120	500	да	300	296.1	1.30

Проведенные вычислительные эксперименты подтверждают результаты экспериментальных исследований по интенсификации процесса сверхкритической сушки с помощью ультразвукового воздействия (пункт 3.3.3). Ультразвуковые колебания могут быть использованы для интенсификации этапа набора давления процесса сверхкритической сушки.

4.3 Оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке

На основании приведенной в пункте 4.1 модели по описанию кинетики процесса сверхкритической сушки был разработан программный комплекс, направленный на оптимизацию режимно-технологических параметров процесса сверхкритической сушки. В работе рассматривается оптимизация пилотной установки сверхкритической сушки объемом 70 л, которая используется компанией ООО «Ниагара» для производства высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля. В качестве критерия

оптимизации был выбран технико-экономический показатель – себестоимость аэрогеля.

С помощью математической модели расчета кинетики сверхкритической сушки производится расчет времени процесса в зависимости от температуры, давления, расхода диоксида углерода, объемной загрузки аппарата высокого давления (количество гелей). Время процесса используется для расчета производительности установки сверхкритической сушки 70 л. Таким образом, математическая модель используется для расчета себестоимости аэрогеля.

4.3.1 Пилотная установка сверхкритической сушки объемом 70 л

На рисунке 4.19 представлена схема пилотной установки с аппаратом высокого давления объемом 70 л для проведения процесса сверхкритической сушки.

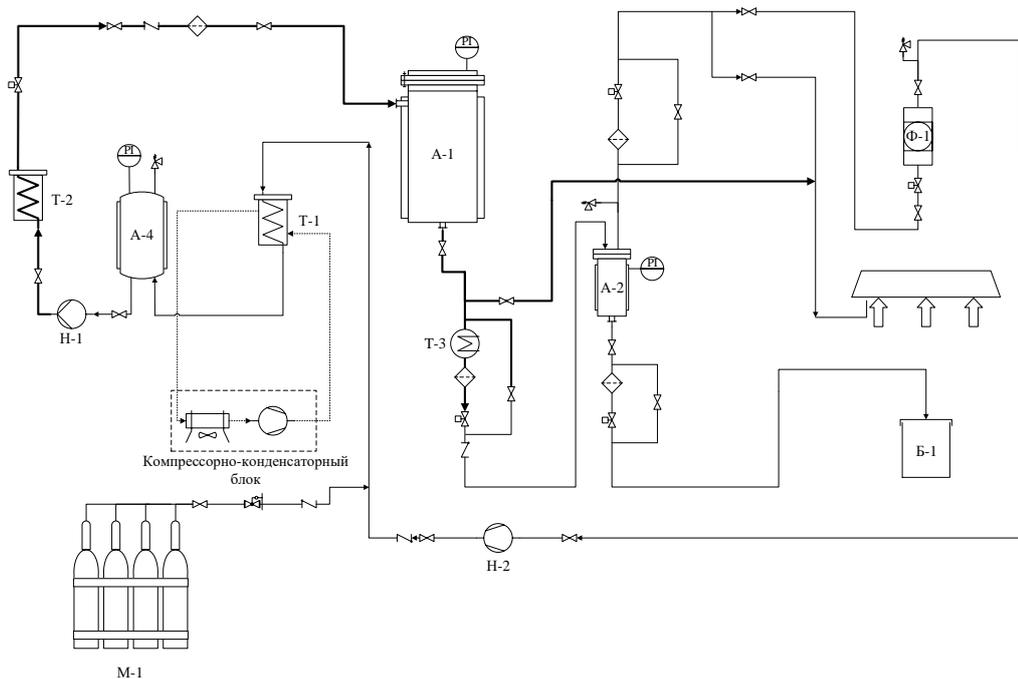


Рисунок 4.19 – Технологическая схема пилотной установки для проведения процесса сверхкритической сушки: М-1 – моноблок диоксида углерода; А-4 – промежуточная емкость; А-1 – аппарат высокого давления объемом 70 л; А-2 – сепаратор; Б-1 – емкость для хранения изопропанола; К-1 – компрессор; Н-1 – насос высокого давления; Т-1 – конденсатор; Т-2, Т-3 – теплообменники; Б-1 – накопительная емкость жидкой фазы; Ф-1 – адсорбционные колонны

Процесс сверхкритической сушки на пилотной установке проводится аналогично как на лабораторной установке. Пилотная установка отличается от лабораторной наличием рекуперации диоксида углерода. Для этого установка оснащена адсорбционными колоннами Ф-1 для очистки диоксида углерода от остаточного содержания в газовой фазе изопропанола. После адсорбционных колонн диоксид углерода поступает в компрессор Н-2, где происходит адиабатическое сжатие среды и диоксид углерода поступает в систему для повторного использования.

4.3.2 Расчет себестоимости

В расчет себестоимости аэрогелей включены затраты на сырье для получения геля, затраты на потребление диоксида углерода, затраты на электроэнергию и постоянные расходы.

$$s_{\text{пр}} = \frac{1}{B} (S_c + S_{CO_2} + S_{\text{э}} + S_{\text{п}}) \quad (4.54)$$

где $s_{\text{пр}}$ – себестоимость аэрогеля приведенная на объем, руб/л; B – производительность установки по аэрогелю, л/год; S_c – затраты на сырье для получения геля приведенные в год, руб/год; S_{CO_2} – затраты на диоксид углерода приведенные в год, руб/год; $S_{\text{э}}$ – затраты на электроэнергию приведенные в год, руб/год; $S_{\text{п}}$ – затраты на постоянные расходы приведенные в год, руб/год.

Расходы на получение геля зависят от стоимости химических реактивов. Для получения геля использовалось следующее мольное соотношение исходных компонентов ТЭОС : ИПС : 0.01 М соляная кислота : 0.1 М аммиак = 1 : 7 : 3.5 : 2.7. Кроме того, при расчете затрат на сырье необходимо учитывать потребление ИПС на этап подготовки к сверхкритической сушке – замены растворителя. Провидится 4 стадии замены, объем ИПС для замены равен 4 объемам геля. ИПС после замены подвергается очистке, таким образом потребление ИПС на замену растворителя рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{зипс}} = V_{\text{г}} \cdot 4 \cdot 4 \cdot (1 - k_{\text{ипс}}) \quad (4.55)$$

где $V_{\text{зипс}}$ – объем изопропанола для стадии замены растворителя, м^3 ; $V_{\text{г}}$ – объем гелей за один цикл СКС, м^3 ; $k_{\text{ипс}}$ – коэффициент рекуперации спирта после стадии замены растворителя, 0.9.

При получении геля происходит его усадка 5 об.%, что учитывается при расчете стоимости 1 л геля (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Затраты на сырье при получении геля

Реактив	Нормативный документ	Цена за 1 кг, руб	s_c , руб/л
ТЭОС	14-5 СТП ТУ КОМП 2-312-11	170.4	45.24
ИПС	ГОСТ 9805-84	232.0	283.35
Соляная кислота	ГОСТ 3118-77	110.0	$9.24 \cdot 10^{-3}$
Аммиак	ГОСТ 3760-79	107.8	$4.57 \cdot 10^{-2}$
Итого:			328.65

Для расчета затрат на получение геля приведенных в год использовалась следующая формула:

$$S_c = s_c \cdot V \quad (4.56)$$

Производительность установки по аэрогелю:

$$V = V_{\text{г}} \cdot (1 - k_a) \cdot N_{\text{скс}} \quad (4.57)$$

где k_a – коэффициент объемной усадки аэрогеля в процессе СКС, 0.05; $N_{\text{скс}}$ – количество циклов СКС в год.

Количество циклов СКС в год:

$$N_{\text{скс}} = \frac{T_{\text{год}}}{\tau} \quad (4.58)$$

где $T_{\text{год}}$ – количество рабочих часов в год, с учетом 3-х сменного режима работы 247 дней в году, составляет 5928 ч; τ – время процесса СКС, ч.

Постоянные расходы $S_{\text{п}}$ не зависят от объема выпускаемой продукции V и обусловлены объемом капитальных вложений Φ , стоимостью капитального и профилактического ремонтов, уровнем заработной платы персонала (оклады).

$$S_{\text{п}} = S_a + S_p + S_z \quad (4.59)$$

где S_a – амортизационные отчисления, руб/год; S_p – профилактический ремонт, руб/год; S_z – заработная плата, руб/год.

Амортизационные отчисления определяются нормой амортизации H_a , где учитываются затраты на капитальный ремонт Z_p на весь срок службы основных фондов C_Φ и ликвидационная стоимость основных фондов Z_l .

$$H_a = \frac{\Phi + Z_p + Z_l}{\Phi \cdot C_\Phi} 100\% \quad (4.60)$$

Затраты на капитальный ремонт рассчитываются по следующей формуле:

$$Z_p = \frac{\Phi}{10} C_\Phi \quad (4.61)$$

Ликвидационная стоимость зависит от особенностей оборудования.

$$S_a = \frac{\Phi H_a}{100} \quad (4.62)$$

Стоимость профилактического ремонта:

$$S_p = \Phi \cdot 0.015 \quad (4.63)$$

Затраты на диоксид углерода зависят от режима работы установки. На установке осуществляется рекуперация диоксида углерода, поэтому затраты на диоксид углерода рассчитываются по формуле:

$$S_{CO_2} = M_{CO_2} \cdot N_{СКС} \cdot c_{CO_2} \cdot (1 - k_{CO_2}) \quad (4.64)$$

$$s_{CO_2} = \frac{S_{CO_2}}{B} \quad (4.65)$$

где M_{CO_2} – потребление диоксида углерода за один цикл сушки, кг; c_{CO_2} – стоимость 1 кг диоксида углерода, 27.78 руб/кг; k_{CO_2} – коэффициент рекуперации диоксида углерода, 0.85; s_{CO_2} – затраты диоксида углерода приведенные на объем материала, руб/л.

Для расчета энергопотребления установки СКС используется P-h диаграмма диоксида углерода. Процесс сверхкритической сушки на установке 70 л проводят при расходе диоксида углерода 150 кг/ч, температуре 313 К, давлении 120 бар. Для примера рабочий цикл установки представлен на P-h диаграмме при данных параметрах (рисунок 4.20).

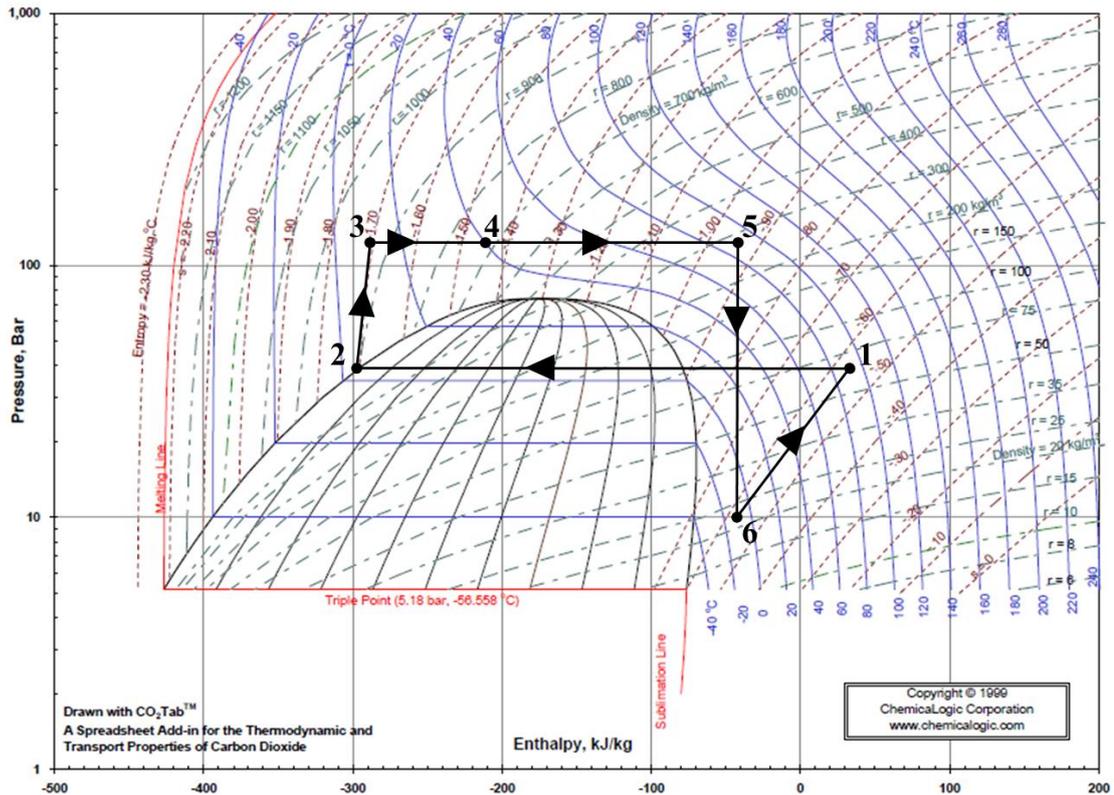


Рисунок 4.20 – Рабочий цикл установки СКС на P-h диаграмме диоксида углерода

Точка 1 диаграммы соответствует состоянию системы на выходе из компрессора Н-2 при давлении 40 бар и температуре 367 К. Поток среды поступает через теплообменник (Т-1) в промежуточную емкость (А-4), где происходит конденсация диоксида углерода и переход системы в точку 2 (40 бар, 278 К). Для перехода в точку 3 (120 бар, 285 К) осуществляется адиабатическое сжатие с помощью насоса (Н-1). В теплообменнике (Т-2) происходит нагрев среды и ее переход в сверхкритическую область (из точки 3 в точку 4 диаграммы). Точка 4 (120 бар, 313 К) диаграммы соответствует состоянию системы в аппарате А-1. При указанных параметрах происходит сверхкритическая сушка исходного материала, она является основной точкой рабочего цикла. Для разделения смеси «диоксид углерода – изопропанол» необходим сброс давления. Для того, чтобы предотвратить образование низких температур перед дросселированием осуществляется нагрев среды с помощью теплообменника (Т-3), выходящей из аппарата (А-1), и происходит переход из точки 4 в точку 5 (120 бар, 363 К) диаграммы. Далее в ходе дросселирования осуществляется переход системы из точки 5 в точку 6 диаграммы. В точке 6 при давлении 10 бар происходит отделение

изопропанола в сепараторе (А-2), газообразный диоксид углерода проходит через фильтр для отделения остаточного количества изопропанола. В таблице 4.6 представлены параметры среды в каждой точке рабочего цикла установки.

Таблица 4.6 – Параметры рабочих точек процесса в соответствии с P-h диаграммой

Точка на P-h диаграмме	Оборудование на технологической схеме	P, бар	T, К	Энтальпия (h), кДж/кг
1	Выход компрессора Н-2	40	367	34.00
2	Емкость А-4	40	278	-293.85
3	Нагнетающая линия насоса Н-1	120	285	-286.15
4	Выход теплообменника Т-2, Аппарат А-1	120	313	-210.77
5	Выход нагревательного элемента Т-3	120	363	-41.54
6	Сепаратор А-2	10	263	-41.54

Далее будут рассмотрены условия перехода между точками рабочего цикла установки.

Переход 1-2

Охлаждение среды в теплообменнике Т-1. При этом происходит снижение температуры с 367 до 278 К, диоксид углерода конденсируется и переходит в жидкое состояние. Изменение энтальпии составляет 327.85 кДж/кг. При производительности установки 150 кг/ч, необходимый поток тепла в теплообменнике составляет 49176.9 кДж/ч, или мощность теплообменника составляет 13.66 кВт. С учетом КПД теплообменника 85 % мощность составляет 16.07 кВт.

Переход 2-3

Адиабатическое сжатие жидкого диоксида углерода с помощью насоса Н-1 для повышения давления среды с 40 до 120 бар. При этом происходит незначительный нагрев среды с 278 до 285 К, изменение энтальпии составляет 7.70 кДж/кг. При производительности установки 150 кг/ч, необходимая мощность насоса составляет 0.32 кВт. С учетом КПД 35 % мощность насоса составляет 0.92 кВт.

Переход 3-4

Нагрев среды в теплообменнике Т-2. При этом происходит увеличение температуры с 285 до 313 К, диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние. Изменение энтальпии составляет 75.38 кДж/кг. При производительности установки 150 кг/ч, необходимый поток тепла в теплообменнике составляет 11 307.7 кДж/ч, или мощность теплообменника составляет 3.14 кВт. С учетом КПД теплообменника 85 % мощность составляет 3.70 кВт.

Переход 4-5

Нагрев среды с помощью нагревательного элемента Т-3. При этом происходит увеличение температуры с 313 до 363 К. Изменение энтальпии составляет 169.23 кДж/кг. При производительности установки 150 кг/ч, необходимый поток тепла в нагревательном элементе составляет 25 384.6 кДж/ч, или мощность нагревательного элемента составляет 7.05 кВт. С учетом КПД теплообменника 85 % мощность составляет 8.30 кВт.

Переход 5-6

Дросселирование, в ходе которого происходит изоэнтальпийное расширение среды. При этом давление снижается со 120 до 10 бар, температура падает с 363 до 263 К. Диоксид углерода при таких условиях находится в газообразном состоянии, изопропанол образует жидкую фазу, которая отделяется в сепараторе А-3.

Переход 6-1

Адиабатическое сжатие жидкого диоксида углерода с помощью компрессора Н-2 для повышения давления среды с 10 до 40 бар. При этом происходит нагрев среды с 263 до 367 К, изменение энтальпии составляет 76 кДж/кг. При производительности установки 150 кг/ч, необходимая мощность насоса без учета КПД насоса и потерь составляет 3.17 кВт.

Затраты на электроэнергию рассчитываются на основании потребляемой мощности установки сверхкритической сушки:

$$S_{э} = T_{\text{год}} \cdot c_{\text{вт}} \cdot P_{у} \quad (4.66)$$

$$s_э = \frac{S_э}{V} \quad (4.67)$$

где P_y – потребляемая мощность установки сверхкритической сушки, кВт; $c_{вт}$ – стоимость 1 кВт·ч составляет 6.741 руб; $s_э$ – затраты на электроэнергию приведенные на объем материала, руб/л.

4.3.3 Результаты оптимизации

Следует отметить, что на существующем производстве не осуществляется рекуперация изопропанола в ходе получения гелей. Основной вклад в себестоимость аэрогеля вносят затраты на получение геля, а именно затраты на изопропанол, которые составляют около 80 %. Поэтому первым шагом в оптимизации производства аэрогелей являлось включение в технологическую цепочку оборудования для очистки изопропанола. Данное изменение привело к увеличению капитальных затрат, но позволило значительно сократить себестоимость выпускаемой продукции (рисунок 4.21).

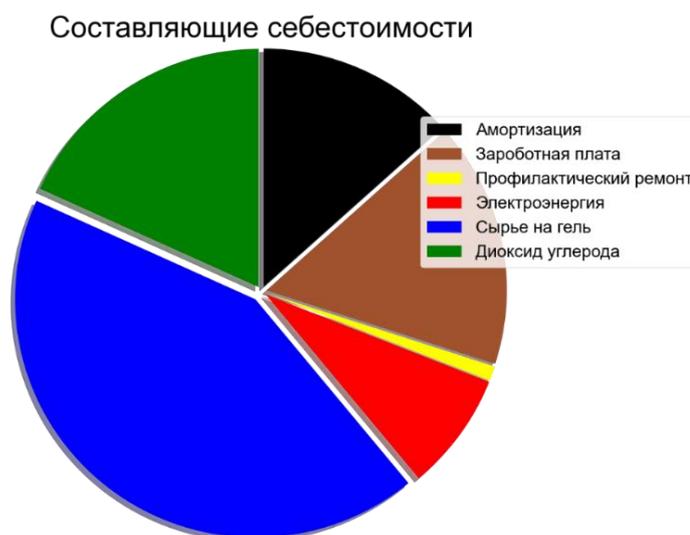


Рисунок 4.21 – Себестоимость аэрогеля при расходе диоксида углерода 150 кг/ч, давлении 120 бар, температуре 313 К и загрузке аппарата 70 об.%

Процесс сверхкритической сушки проводят при расходе диоксида углерода 150 кг/ч, температуре 313 К, давлении 120 бар, загрузке аппарата высокого давления 70 об.%. На рисунке 4.22 представлен материальный баланс производства аэрогелей с учетом рекуперации изопропанола и диоксида углерода.

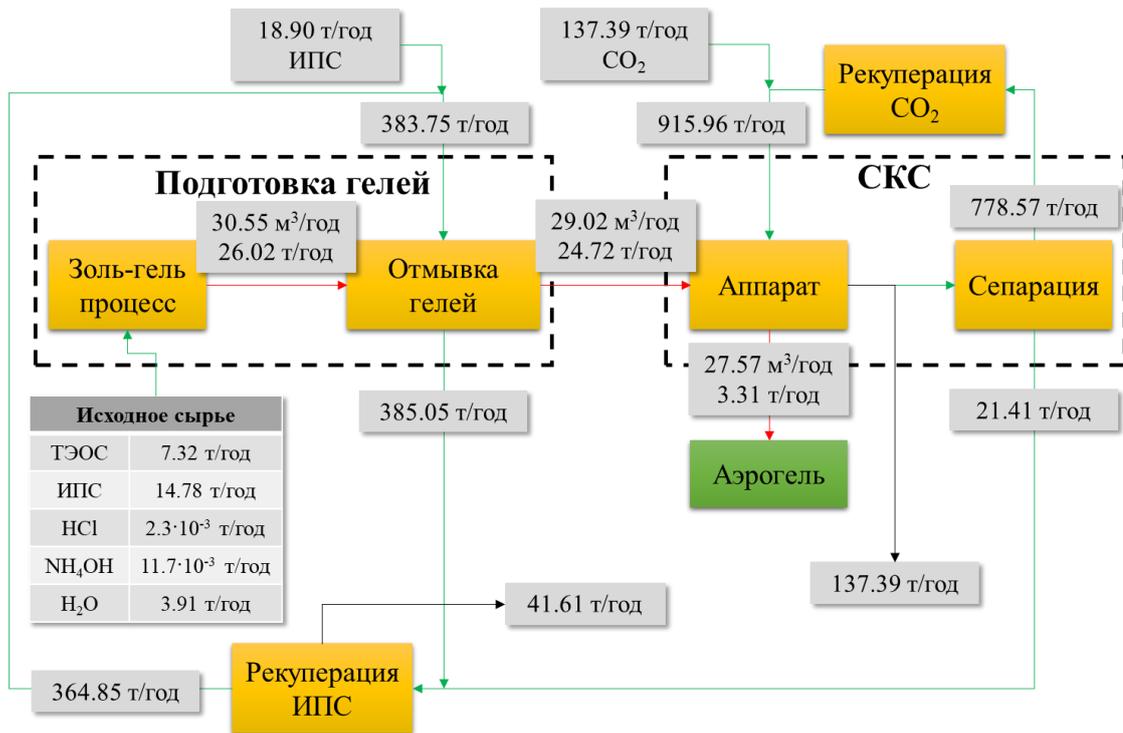


Рисунок 4.22 – Схема материального баланса производства аэрогелей на установке сверхкритической сушки 70 л

Далее проводилась оптимизация процесса сверхкритической сушки. Существующая установка позволяет проводить процесс сверхкритической сушки с давлением до 120 бар, расходом диоксида углерода до 150 кг/ч при загрузке аппарата высокого давления до 80 об.%. Расход диоксида углерода связан с производительностью насоса высокого давления и компрессора, ограничения по давлению связаны с особенностями конструкции аппарата высокого давления. Так как смесь «диоксид углерода – изопропанол» должна находиться в гомогенной области на протяжении всего процесса, то ограничения по давлению накладывают ограничения на максимально допустимую температуру процесса. Давление процесса должно поддерживаться выше критического на 10 бар для заданной температуры (уравнение (4.68)), для того чтобы при локальных/непредвиденных понижениях давления в системе не происходило разрушение высушиваемого материала.

$$P = K_1 + K_2 \cdot T + K_3 \cdot T^2 \quad (4.68)$$

где K_1, K_2, K_3 – эмпирические коэффициенты уравнения -744.56 бар, 4.211 бар/К, -0.0049 бар/К², соответственно.

Данная зависимость основана на экспериментальных данных о критических параметрах для смеси «диоксид углерода – изопропанол» [150]. Максимальная рабочая температура достигается при давлении 120 бар и составляет 339 К.

На рисунке 4.23 представлены зависимости себестоимости аэрогеля от параметров процесса сверхкритической сушки.

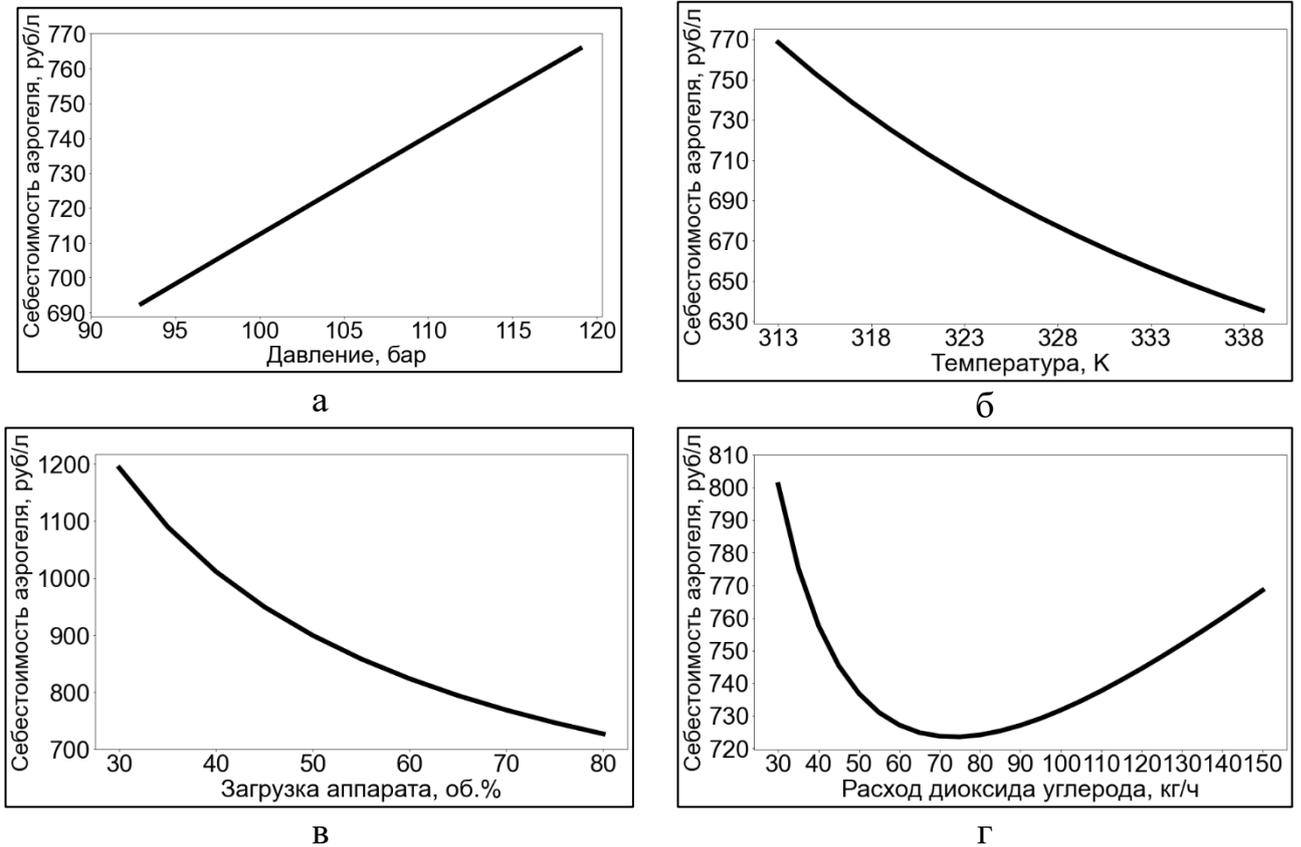


Рисунок 4.23 – Влияние параметров процесса сверхкритической сушки на

себестоимость: а) давления при $G = 150$ кг/ч, $T = 313$ К, $\tilde{V}_{an} = 70$ об.%;

б) температуры при $G = 150$ кг/ч, $P = 120$ бар, $\tilde{V}_{an} = 70$ об.%; в) загрузки аппарата

при $G = 150$ кг/ч, $T = 313$ К, $P = 120$ бар; г) расхода диоксида углерода при

$T = 313$ К, $P = 120$ бар, $\tilde{V}_{an} = 70$ об.%

Уменьшение давления и повышение температуры приводит к уменьшению себестоимости аэрогеля, что связано с уменьшением времени процесса СКС. Аналогичные результаты получены при экспериментальных исследованиях (пункт 3.3.1). Увеличение объемной загрузки аппарата приводит к сокращению себестоимости аэрогеля. Зависимость себестоимости аэрогеля от расхода диоксида углерода имеет минимум и для точного определения оптимального расхода при

варьировании других параметров процесса необходимо использовать методы оптимизации.

Для наглядной демонстрации влияния параметров процесса сверхкритической сушки на себестоимость аэрогеля на рисунке 4.24 представлена зависимость себестоимости от температуры и расхода диоксида углерода при давлении 120 бар и загрузке аппарата 70 об.%

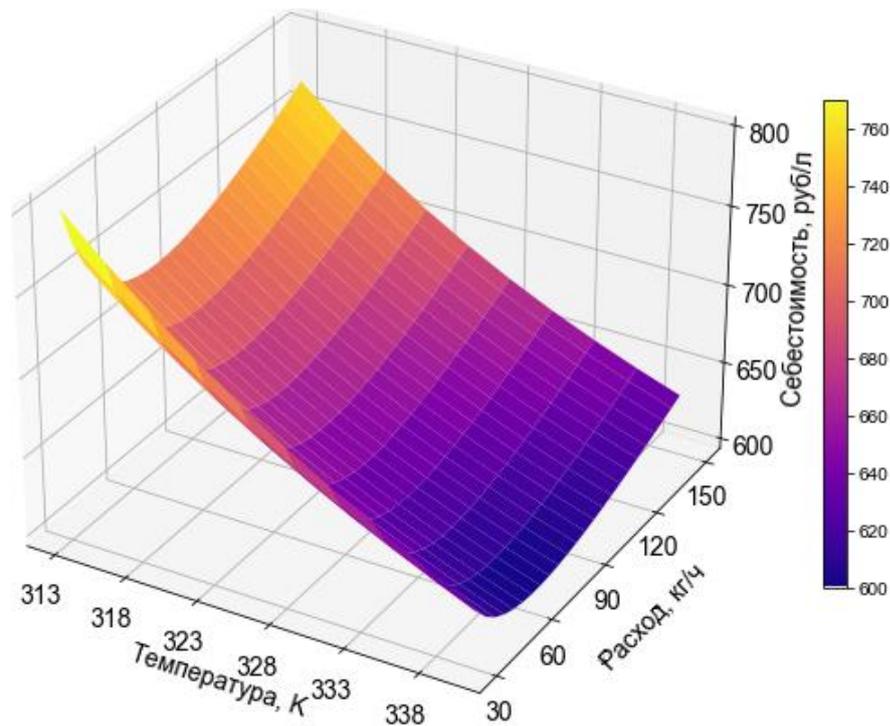


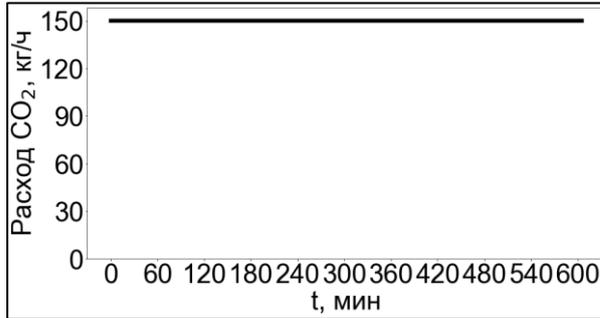
Рисунок 4.24 – Влияние температуры и расхода диоксида углерода на себестоимость аэрогеля

С помощью библиотеки SciPy для языка программирования Python была реализована оптимизация процесса сверхкритической сушки. В данной библиотеке существует пакет optimize, который включает в себя множество методов поиска локального минимума: Nelder-Mead, Powell, CG, BFGS, Newton-CG, L-BFGS-B, COBYLA, SLSQP, trust-constr, dogleg, trust-ncg, trust-krylov, trust-exact. В качестве методов оптимизации были выбраны Powell и SLSQP (Sequential Least Squares Programming – метод последовательного квадратичного программирования).

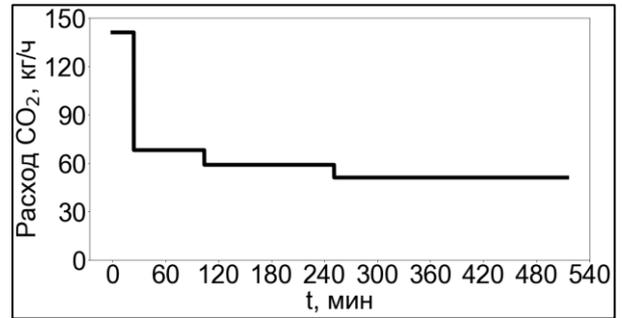
В таблице 4.7 представлены результаты расчета себестоимости аэрогеля для сверхкритической сушки, проводимой на пилотной установке 70 л. Расход диоксида углерода для данных расчетов представлен на рисунке 4.25.

Таблица 4.7 – Результаты оптимизации процесса сверхкритической сушки

Расчет	$\tilde{V}_{an}, \%$	$P, \text{ бар}$	$T, \text{ К}$	$B, \text{ л/год}$	$s_{np}, \text{ руб/л}$
Реальное производство	70	120	313	27570	768.5
Результат оптимизации	80	120	339	36968	565.3



а



б

Рисунок 4.25 – Изменение расхода диоксида углерода в процессе сверхкритической сушки: а) реальное производство; б) результат оптимизации

Расчет реального производства, представленного в таблице 4.7 соответствует параметрам процесса сверхкритической сушки, которые используются на производстве. Как указано в работах [85,151] и данном исследовании нет необходимости поддерживать расход диоксида углерода на протяжении всего процесса постоянным. Поэтому помимо оптимизации параметров процесса: температуры, давления, загрузки аппарата была проведена оптимизация ступенчатого изменения расхода, где варьировалось количество ступеней, расход диоксида углерода на каждой ступени и продолжительность каждой ступени. Результаты оптимизации представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.25.б.

Разработанные математическая модель, подход оптимизации и исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки, представленные в главе 3, позволяют снизить себестоимость продукта на существующем производстве аэрогелей на 26.4 %.

Выводы

1. Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей на основе оксида алюминия. Экспериментально были определены гомогенная и гетерогенная области трехкомпонентной смеси «эпихлоргидрин – этанол – вода» при температуре 298 К и атмосферном давлении. Предложены механизмы структурообразования аэрогелей. Установлены закономерности, влияющие на свойства гелей и аэрогелей на основе оксида алюминия. Полученные аэрогели обладают развитой удельной поверхностью от 464 до 859 м²/г, низкой плотностью от 0.066 до 0.121 г/см³, высокой пористостью от 94 до 96 %. Структурные характеристики аэрогелей могут быть изменены в зависимости от параметров синтеза, что дает возможность применять данный материал в различных приложениях.

2. Для исследований интенсификации процесса сверхкритической сушки была разработана установка с аппаратом высокого давления объемом 22 мл. Данная установка позволяет проводить процесс при ультразвуковом воздействии при температуре до 328 К, давлении до 200 бар и расходе диоксида углерода до 2000 г/ч.

3. Исследованы следующие методы интенсификации процесса сверхкритической сушки на установках 22 и 250 мл: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура, давление), импульсное изменение параметров процесса (давление), наложение полей (ультразвуковые колебания), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами. Проанализировано влияние представленных методов на следующие этапы процесса сверхкритической сушки: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах гелей. Предложенные в работе методы интенсификации могут быть использованы на установках различного масштаба.

4. Разработана математическая модель описания кинетики процесса сверхкритической сушки. В модели рассматривается массоперенос внутри геля, в пограничном слое геля и свободном объеме аппарата. Математическое описание

применимо для гелей различных типов в форме цилиндров, сфер и плоскопараллельных тел.

5. Разработана компьютерная программа расчета кинетики процесса сверхкритической сушки на языке Python (Jupyter Notebooks). Произведены расчеты по исследованию влияния параметров на процесс сверхкритической сушки на установке 22 мл, на кинетику процесса сверхкритической сушки на установке 250 мл. Математическая модель является адекватной. Разработанная компьютерная программа может быть использована для исследования процесса сверхкритической сушки различного масштаба.

6. Разработано математическое описание гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний. Для решения уравнений модели использовался пакет программ Ansys Fluent. Ультразвуковые колебания повышают интенсивность массообменных процессов. Результаты вычислительных экспериментов могут быть использованы для интенсификации этапа набора давления в ходе процесса сверхкритической сушки.

7. Разработана компьютерная программа, позволяющая производить оценку экономической эффективности процесса сверхкритической сушки. Экономическая эффективность определяется себестоимостью аэрогелей. В расчет себестоимости аэрогелей включены постоянные расходы (амортизационные отчисления, профилактический ремонт, заработная плата), затраты на сырье для получения гелей, затраты на диоксид углерода, затраты на электроэнергию. С помощью разработанной программы была произведена оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л. Разработанная компьютерная программа может быть использована как для оптимизации существующих производств, так и проектирования.

Список литературы

1. Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии. Энтروпийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва : Наука, 1988. – 367 с. – ISBN: 5-02-005879-3.
2. Кафаров В. В. Оптимизация теплообменных процессов и систем / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, Л. В. Гурьева ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва : Энергоатомиздат, 1988. – 192 с. – ISBN: 5-283-00006-0.
3. Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Н. М. Жаворонков ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2-е изд., пер. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2018. – 499 с. – ISBN: 978-5-534-06991-4.
4. Дорохов И. Н. Интеллектуальные системы и инженерное творчество в задачах интенсификации химикотехнологических процессов и производств / И. Н. Дорохов, В. В. Меньшиков ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва : Наука, 2005. – 584 с. – ISBN: 5-03-033673-4.
5. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учебное пособие / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд., пер. и доп. – Москва : Высшая школа, 1985. – 327 с. : ил.
6. Buratti C. Aerogel-based materials for building applications: Influence of granule size on thermal and acoustic performance / C. Buratti, F. Merli, E. Moretti // *Energy and Buildings*. – 2017. – Vol. 152. – P. 472–482.
7. Fabrication of novel powdery carbon aerogels with high surface areas for superior energy storage / F. Xu, J. Xu, H. Xu [et al.] // *Energy Storage Materials*. – 2017. – Vol. 7. – P. 8–16.
8. Three-dimensional $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogel films via atomic layer deposition with enhanced H_2S gas sensing performance / F. Yang, J. Zhu, X. Zou [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, № 1. – P. 1078–1085.

9. Thermodynamics of adsorption of carbon dioxide on various aerogels / M. Anas, A. G. Gönel, S. E. Bozbag, C. Erkey // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Vol. 21. – P. 82–88.
10. Super high-rate fabrication of high-purity carbon nanotube aerogels from floating catalyst method for oil spill cleaning / H. Khoshnevis, S. M. Mint, E. Yedinak [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – Vol. 693. – P. 146–151.
11. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors / T. F. Baumann, A. E. Gash, S. C. Chinn [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2005. – Vol. 17, № 2. – P. 395–401.
12. Epoxide-assisted alumina aerogels by rapid supercritical extraction / S. J. Juhl, N. J. Dunn, M. K. Carroll [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 426. – P. 141–149.
13. Poco J. F. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels / J. F. Poco, Jr J. H. Satcher, L.W. Hrubesh // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 285, № 1–3. – P. 57–63.
14. Bono M. S. Alumina aerogels prepared via rapid supercritical extraction / M. S. Bono, A. M. Anderson, M. K. Carroll // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2010. – Vol. 53, № 2. – P. 216–226.
15. Hirashima H. Application of alumina aerogels as catalysts / H. Hirashima, C. Kojima, H. Imai // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8, № 1. – P. 843–846.
16. Cobalt-alumina sol gels: Effects of heat treatment on structure and catalytic ability / R. M. Bouck, A. M. Anderson, C. Prasad [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 453. – P. 94–102.
17. Nickel-alumina composite aerogel catalysts with a high nickel load: a novel fast sol-gel synthesis procedure and screening of catalytic properties / S. Krompiec, J. Mrowiec-Białoń, K. Skutil [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 315, № 3. – P. 297–303.

18. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts / J. H. Kim, D. J. Suh, T. J. Park, K. L. Kim // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 197, № 2. – P. 191–200.
19. One-step synthesis of monolithic micro-nano yttria stabilized ZrO₂-Al₂O₃ composite aerogel / Z. Shi, H. Gao, X. Wang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 259. – P. 26–32.
20. Synthesis of monolithic aerogel-like alumina via the accumulation of mesoporous hollow microspheres / L. A. Wu, X. Qiao, S. Cui [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 202. – P. 234–240.
21. Microwave assisted synthesis of high surface area TiO₂ aerogels: A competent photoanode material for quasi-solid dye-sensitized solar cells / S. Alwin, X. S. Shajan, K. Karuppasamy, K. G. K. Warriar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 196. – P. 37–44.
22. Sol-gel synthesis of highly TiO₂ aerogel photocatalyst via high temperature supercritical drying / R. Moussaoui, K. Elghniji, M. ben Mosbah [et al.] // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2017. – Vol. 21, № 6. – P. 751–760.
23. Increasing incident photon to current efficiency of perovskite solar cells through TiO₂ aerogel-based nanostructured layers / G. K. Pinheiro, R. B. Serpa, L. V. de Souza [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 527. – P. 89–94.
24. Gao Y. P. A sol-gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels / Y. P. Gao, C. N. Sisk, L. J. Hope-Weeks // *Chemistry of materials*. – 2007. – Vol. 19, № 24. – P. 6007–6011.
25. Gash A. E. Monolithic nickel (II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion / A. E. Gash, Jr J. H. Satcher, R. L. Simpson // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 350. – P. 145–151.
26. Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: synthesis and characterization / A. E. Gash, J. H. Satcher, R. L. Simpson // *Chemistry of materials*. – 2003. – Vol. 15, № 17. – P. 3268–3275.

27. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts / A. E. Gash, T. M. Tillotson, Jr J. H. Satcher [et al.] // Chemistry of materials. – 2001. – Vol. 13, № 3. – P. 999–1007.
28. Zirconia-based aerogels via hydrolysis of salts and alkoxides: the influence of the synthesis procedures on the properties of the aerogels / H. Schäfer, S. Brandt, B. Milow [et al.] // Chemistry–An Asian Journal. – 2013. – Vol. 8, № 9. – P. 2211–2219.
29. Synthesis and characterization of monolithic Gd₂O₃ aerogels / H. D. Zhang, B. Li, Q. X. Zheng [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354, № 34. – P. 4089–4093.
30. Aegerter M. A. Aerogels handbook / M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel. – Springer Science & Business Media, 2011. – 932 p. – ISBN 978-1-4419-7477-8.
31. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors / A. E. Gash, T. M. Tillotson, Jr J. H. Satcher [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 285, № 1–3. – P. 22–28.
32. Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst / J. Yoo, Y. Bang, S. J. Han [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Vol. 410. – P. 74–80.
33. Dorcheh A. S. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization / A. S. Dorcheh, M. H. Abbasi // Journal of materials processing technology. – 2008. – Vol. 199, № 1–3. – P. 10–26.
34. Encapsulation of plant oils in porous starch microspheres / G. M. Glenn, A. P. Klameczynski, D. F. Woods [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2010. – Vol. 58, № 7. – P. 4180–4184.
35. Franks F. Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice / F. Franks // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 1998. – Vol. 45, № 3. – P. 221–229.
36. Kiran E. Supercritical fluids: fundamentals and applications / E. Kiran, P. G. Debenedetti, C. J. Peters. – Springer Science & Business Media, 2012. – Vol. 366. – 596 p. – ISBN 978-0-7923-6236-4.

37. Sun Y. P. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses: Properties, and Applications* / Y. P. Sun. – New York : Crc Press, 2002. – 600 p. – ISBN 978-0-8247-0651-7.
38. Brunner G. H. *Supercritical fluids as solvents and reaction media* / G. H. Brunner. – Elsevier Science, 2004. – 641 p. – ISBN 978-0-444-51574-2.
39. F'Oliakoff M. *Supercritical fluids: clean solvents for green chemistry* / M. F'Oliakoff, M. W. George, S. M. Howdle [et al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 1999. – Vol. 17, № 3. – P. 212–222.
40. Rogacki G. *Drying of Silica Alcolgels by Liquid and Supercritical CO₂* / G. Rogacki, P. Wawrzyniak, Z. Bartczak // *Drying technology*. – 1996. – Vol. 14, № 2. – P. 259–270.
41. *Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques* / A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte [et al.] // *Drying technology*. – 2003. – Vol. 21, № 4. – P. 593–628.
42. Tamon H. *Preparation of organic mesoporous gel by supercritical/freeze drying* / H. Tamon, H. Ishizaka // *Drying Technology*. – 1999. – Vol. 17, № 7–8. – P. 1653–1665.
43. Fricke J. *Aerogels* / J. Fricke, A. Emmerling // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75, № 8. – P. 2027–2035.
44. Kistler S. S. *Coherent expanded aerogels and jellies* / S. S. Kistler // *Nature*. – 1931. – Vol. 127, № 3211. – P. 741–741.
45. Bedilo A. F. *Synthesis of high surface area zirconia aerogels using high temperature supercritical drying* / A. F. Bedilo, K. J. Klabunde // *Nanostructured materials*. – 1997. – Vol. 8, № 2. – P. 119–135.
46. *High-temperature and low-temperature supercritical drying of aerogels-structural investigations with SAXS* / P. Wang, A. Emmerling, W. Tappert [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 1991. – Vol. 24, № 5. – P. 777–780.
47. *Development of barley and yeast β -glucan aerogels for drug delivery by supercritical fluids* / M. Salgado, F. Santos, S. Rodríguez-Rojo [et al.] // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Vol. 22. – P. 262–269.

48. A study of the hydrosilylation approach to a one-pot synthesis of silicone aerogels in supercritical CO₂ / I. V. Elmanovich, T. A. Pryakhina, V. G. Vasil'ev [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 133. – P. 512–518.
49. Supercritical processing of starch aerogels and aerogel-loaded poly (ϵ -caprolactone) scaffolds for sustained release of ketoprofen for bone regeneration / L. Goimil, M. E. Braga, A. M. Dias [et al.] // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Vol. 18. – P. 237–249.
50. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology / X. Wang, Y. Zhang, H. Jiang [et al.] // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 183. – P. 179–182.
51. Błaszczyński T. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method / T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 57. – P. 200–206.
52. Martín Á. Applications of supercritical technologies to CO₂ reduction: Catalyst development and process intensification / Á. Martín, A. Navarrete, M. D. Bermejo // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 134. – P. 141–149.
53. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties / C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – Vol. 66. – P. 297–306.
54. Secuianu C. High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide and 2-propanol at temperatures from 293.25 K to 323.15 K / C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48, № 6. – P. 1384–1386.
55. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents / A. Kordikowski, A. P. Schenk, R. M. Van Nielen, C. J. Peters // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1995. – Vol. 8, № 3. – P. 205–216.
56. Jessop P. G. Gas-expanded liquids / P. G. Jessop, B. Subramaniam // *Chemical reviews*. – 2007. – Vol. 107, № 6. – P. 2666–2694.

57. Blunt M. Carbon dioxide in enhanced oil recovery / M. Blunt, F. J. Fayers, Jr F. M. Orr // *Energy Conversion and Management*. – 1993. – Vol. 34, № 9–11. – P. 1197–1204.
58. Dissolving capacity and volume expansion of carbon dioxide in chain n-alkanes / H. A. N. Haishui, Y. U. A. N. Shiyi, L. I. Shi [et al.] // *Petroleum Exploration and Development*. – 2015. – Vol. 42, № 1. – P. 97–103.
59. Volume expansion prediction of supercritical CO₂ + crude oil / H. Han, Z. Li, X. Chen [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Vol. 439. – P. 9–17.
60. Pena-Pereira F. *The Application of Green Solvents in Separation Processes* / F. Pena-Pereira, M. Tobiszewski. – Elsevier, 2017. – 560 p. – ISBN 978-0-1280-5297-6.
61. Kariznovi M. Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol / M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 57. – P. 408–415.
62. Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels / A. N. Mustapa, A. Martin, L. M. Sanz-Moral [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 116. – P. 251–263.
63. Bhagat S. D. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process / S. D. Bhagat, A. V. Rao // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252, № 12. – P. 4289–4297.
64. A redox strategy to tailor the release properties of Fe (III)-alginate aerogels for oral drug delivery / P. Veres, D. Sebők, I. Dékány [et al.] // *Carbohydrate polymers*. – 2018. – Vol. 188. – P. 159–167.
65. Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies / Q. Zheng, Y. Tian, F. Ye [et al.] // *Trends in Food Science & Technology*. – 2020. – Vol. 99. – P. 608–620.
66. Large-area silica aerogel for use as Cherenkov radiators with high refractive index, developed by supercritical carbon dioxide drying / M. Tabata, I. Adachi, Y. Hatakeyama [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 110. – P. 183–192.

67. Lebedev A. E. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying / A. E. Lebedev, A. M. Katalevich, N. V. Menshutina // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – P. 122–132.
68. Development of high-porosity resorcinol formaldehyde aerogels with enhanced mechanical properties through improved particle necking under CO₂ supercritical conditions / M. Alshrah, M. P. Tran, P. Gong [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 485. – P. 65–74.
69. Production of liposomes loaded alginate aerogels using two supercritical CO₂ assisted techniques / P. Trucillo, S. Cardea, L. Baldino, E. Reverchon // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2020. – Vol. 39. – P. 101161.
70. Synthesis and characterisation of silica aerogel/carbon microfibers nanocomposites dried in supercritical and ambient pressure conditions / A. Śłosarczyk, M. Barełkowski, S. Niemier, P. Jakubowska // *Journal Sol-Gel Sci Technol*. – 2015. – Vol. 76, № 1. – P. 227–232.
71. Balakhonov S. V. Effect of supercritical drying parameters on the phase composition and morphology of aerogels based on vanadium oxide / S. V. Balakhonov, S. Z. Vatsadze, B. R. Churagulov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 60, № 1. – P. 9–15.
72. Dependence of volume expansion on alkyl chain length and the existence of branched methyl group of CO₂-expanded ketone systems at 40 °C / T. Aida, T. Aizawa, M. Kanakubo, H. Nanjo // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – Vol. 55, № 1. – P. 71–76.
73. Supercritical Fluid Flow Injection Method for Mapping Liquid—Vapor Critical Loci of Binary Mixtures Containing CO₂ / J. W. Ziegler, T. L. Chester, D. P. Innis [et al.] // *Innovations in Supercritical Fluids*. – 1995. – Vol. 608. – P. 93–110.
74. Galicia-Luna L. A. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures / L. A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodriguez, D. Richon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2000. – Vol. 45, № 2. – P. 265–271.

75. Secuianu C. Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state / C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geană // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2008. – Vol. 47, № 2. – P. 109–116.
76. ЛЫКОВ А. В. Теплообмен / А. В. ЛЫКОВ. – 2-е изд., пер. и доп. – Москва : Энергия, 1978. – 480 с.
77. View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms / L. M. Sanz-Moral, M. Rueda, R. Mato, Á. Martín // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – Vol. 92. – P. 24–30.
78. Scherer G. W. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: I. theory / G. W. Scherer // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1994. – Vol. 3, № 2. – P. 127–139.
79. Woignier T. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: II. Silica gels / T. Woignier, G. W. Scherer, A. Alaoui // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1994. – Vol. 3, № 2. – P. 141–150.
80. Production of alginate-based aerogel particles using supercritical drying: Experiment, comprehensive mathematical model, and optimization / T. Hatami, J. Vigano, L. H. I. Mei, J. Martinez // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2020. – Vol. 160. – P. 104791.
81. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel / J. S. Griffin, D. H. Mills, M. Cleary [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – Vol. 94. – P. 38–47.
82. Özbakır Y. Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels / Y. Özbakır, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 98. – P. 153–166.
83. Şahin İ. Investigation of kinetics of supercritical drying of alginate alcogel particles / İ. Şahin, E. Uzunlar, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 146. – P. 78–88.
84. Aerogel production by supercritical drying of organogels: Experimental study and modelling investigation of drying kinetics / M. Lazrag, C. Lemaitre, C. Castel [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 140. – P. 394–405.

85. Model development for sc-drying kinetics of aerogels: Part 2. Packed bed of spherical particles / I. Selmer, A. S. Behnecke, P. Farrell [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 147. – P. 149–161.
86. Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide / Y. Shimoyama, Y. Ogata, R. Ishibashi, Y. Iwai // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – Vol. 88, № 10. – P. 1427–1431.
87. Applied Separations : официальный сайт. – URL: <https://appliedseparations.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
88. Extratex : официальный сайт. – URL: <https://www.extratex-sfi.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
89. Waters Corporation : официальный сайт. – URL: <https://www.waters.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
90. NATECO₂ : официальный сайт. – URL: <https://www.nateco2.de/de/> (дата обращения: 25.11.2021).
91. AmAr : официальный сайт. – URL: <https://amarequip.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
92. Pat. 20110289793 USA, Int. Cl. F26B 3/02. Supercritical drying method / Н. Hayashi, Н. Tomita, Н. Okuchi, Y. Sato, Y. Kitajima; current assignee Toshiba Corp; filed 22.12.2010; pub. 01.12.2011.
93. Pat. 20140250714 USA, Int. Cl. H01L 2L/02. Supercritical drying method for semiconductor substrate and supercritical drying apparatus / L. Ji, Н. Hayashi, Н. Tomita, Н. Okuchi, Y. Sato, T. Toshima, M. Iwashita, K. Mitsuoka, G. You, Н. Ohno, T. Orii; current assignee Tokyo Electron Ltd; filed 21.05.2014; pub. 11.09.2014.
94. Aspen Aerogels : официальный сайт. – URL: <https://www.aerogel.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
95. Cabot Corporation : официальный сайт. – URL: <https://www.cabotcorp.com/> (дата обращения: 25.11.2021).
96. Active Aerogels : официальный сайт. – URL: <https://www.activeaerogels.com/> (дата обращения: 25.11.2021).

97. Joda Technology : официальный сайт. – URL: <https://www.joda-tech.com/index.html> (дата обращения: 25.11.2021).
98. Дискретно-импульсный ввод энергии в теплотехнологиях / А. А. Долинский, Б. И. Басок, С. И. Гулый [и др.] ; ИТТФ НАНУ. – Киев : [б. и.] , 1996. – 206 с.
99. Федоткин И. М. Интенсификация технологических процессов / И. М. Федоткин. – Киев : Вища школа, 1979. – 343 с.
100. Şahin İ. Investigation of the effect of gel properties on supercritical drying kinetics of ionotropic alginate gel particles / İ. Şahin, E. Uzunlar, C. Erkey // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 152. – P. 104571.
101. Supercritical Drying of Alginate Beads for the Development of Aerogel Biomaterials: Optimization of Process Parameters and Exchange Solvents / G. Della Porta, P. Del Gaudio, F. De Cicco [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52, № 34. – P. 12003–12009.
102. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review / F. Chemat, N. Rombaut, A. G. Sicaire [et al.] // Ultrasonics sonochemistry. – 2017. – Vol. 34. – P. 540–560.
103. Dolatowski Z. J. Applications of ultrasound in food technology / Z. J. Dolatowski, J. Stadnik, D. Stasiak // Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P. 88–99.
104. Leonelli C. Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry / C. Leonelli, T. J. Mason // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2010. – Vol. 49, № 9. – P. 885–900.
105. Chemat F. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction / F. Chemat, M. K. Khan // Ultrasonics sonochemistry. – 2011. – Vol. 18, № 4. – P. 813–835.
106. Dassoff E. S. Mechanisms and effects of ultrasound-assisted supercritical CO₂ extraction / E. S. Dassoff, Y. O. Li // Trends in food science & technology. – 2019. – Vol. 86. – P. 492–501.
107. Gallego-Juárez J. A. Basic principles of ultrasound / J. A. Gallego-Juárez // Ultrasound Food Process. – 2017. – Vol. 1. – P. 1–26.

108. Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger / S. Balachandran, S. E. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2006. – Vol. 13, № 6. – P. 471–479.
109. Ashokkumar M. Ultrasound assisted chemical processes / M. Ashokkumar, F. Grieser // *Reviews in Chemical Engineering*. – 1999. – Vol. 15, № 1. – P. 41–83.
110. Barrales F. M. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound / F. M. Barrales, C. A. Rezende, J. Martínez // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 104. – P. 183–192.
111. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound / E. Riera, Y. Golas, A. Blanco [et al.] // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2004. – Vol. 11, № 3–4. – P. 241–244.
112. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: global yield, kinetics and fatty acid composition / P. dos Santos, A. C. de Aguiar, J. Viganó [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 107. – P. 75–83.
113. Extraction of antioxidant compounds from blackberry (*Rubus* sp.) bagasse using supercritical CO₂ assisted by ultrasound / J. L. P. Reátegui, A. P. da Fonseca Machado, G. F. Barbero [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – Vol. 94. – P. 223–233.
114. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound / P. Santos, A. C. Aguiar, G. F. Barbero // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2015. – Vol. 22. – P. 78–88.
115. Effect of ultrasound transducer design on the acoustically-assisted supercritical fluid extraction of antioxidants from oregano / L. Santos-Zea, M. Antunes-Ricardo, J. A. Gutierrez-Urbe [et al.] // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2018. – Vol. 47. – P. 47–56.
116. Wei M. C. Isolation of triterpenic acid-rich extracts from *Hedyotis corymbosa* using ultrasound-assisted supercritical carbon dioxide extraction and determination of their fictitious solubilities / M. C. Wei, S. J. Hong, Y. C. Yang // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – Vol. 48. – P. 202–211.

117. Extraction and removal of caffeine from green tea by ultrasonic-enhanced supercritical fluid / W. Q. Tang, D. C. Li, Y. X. Lv, J. G. Jiang, // *Journal of food science*. – 2010. – Vol. 75, № 4. – P. C363–C368.
118. Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed / A. J. Hu, S. Zhao, H. Liang [et al.] // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2007. – Vol. 14, № 2. – P. 219–224.
119. Supercritical CO₂ extraction of lutein esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound / Y. Gao, B. Nagy, X. Liu [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2009. – Vol. 49, № 3. – P. 345–350.
120. Liu X. Ultrasound-assisted supercritical CO₂ extraction of cucurbitacin E from *Iberis amara* seeds / X. Liu, H. Ou, H. Gregersen // *Industrial Crops and Products*. – 2020. – Vol. 145. – P. 112093.
121. Extraction of protocatechuic acid from *Scutellaria barbata* D. Don using supercritical carbon dioxide / Y. C. Yang, M. C. Wei, T. C. Huang, S. Z. Lee // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – Vol. 81. – P. 55–66.
122. A laboratory study on extracting active ingredients from *scrophularia striata* boiss using ultrasound-assisted supercritical fluid extraction technique / N. Vaeli, B. Honarvar, N. Esfandiari, Z. A. Aboosadi // *South African Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 35. – P. 111–117.
123. Santos-Zea L. Effect of ultrasound intensification on the supercritical fluid extraction of phytochemicals from *Agave salmiana* bagasse / L. Santos-Zea, J. A. Gutiérrez-Urbe, J. Benedito // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 144. – P. 98–107.
124. Wei M. C. Kinetic studies for ultrasound-assisted supercritical carbon dioxide extraction of triterpenic acids from healthy tea ingredient *Hedyotis diffusa* and *Hedyotis corymbosa* / M. C. Wei, Y. C. Yang // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 142. – P. 316–325.
125. Yang Y. C. Development and characterization of a green procedure for apigenin extraction from *Scutellaria barbata* D. Don / Y. C. Yang, M. C. Wei // *Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 252. – P. 381–389.

126. Yang Y. C. A combined procedure of ultrasound-assisted and supercritical carbon dioxide for extraction and quantitation oleanolic and ursolic acids from *Hedyotis corymbosa* / Y. C. Yang, M. C. Wei // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – Vol. 79. – P. 7–17.
127. Wei M. C. Extraction of α -humulene-enriched oil from clove using ultrasound-assisted supercritical carbon dioxide extraction and studies of its fictitious solubility / M. C. Wei, J. Xiao J., Y. C. Yang // *Food chemistry*. – 2016. – Vol. 210. – P. 172–181.
128. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069.
129. Kruk M. Gas adsorption characterization of ordered organic– inorganic nanocomposite materials / M. Kruk, M. Jaroniec // *Chemistry of materials*. – 2001. – Vol. 13, № 10. – P. 3169–3183.
130. Colomer M. T. Mesoporous α -Fe₂O₃ membranes as proton conductors: Synthesis by microwave-assisted sol-gel route and effect of their textural characteristics on water uptake and proton conductivity / M. T. Colomer, K. Zenzinger // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 161. – P. 123–133.
131. Morphology controlled NH₄V₃O₈ microcrystals by hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, C. Täschner, T. Kolb // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42, № 14. – P. 4897–4902.
132. One-step hydrothermal preparation of (NH₄)₂V₃O₈/carbon composites and conversion to porous V₂O₅ nanoparticles as supercapacitor electrode with excellent pseudocapacitive capability / Y. Zhang, J. Zheng, Q. Wang, [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 423. – P. 728–742.
133. Ловская, Д. Д. Процессы получения органических аэрогелей на основе альгината натрия и композиций на их основе : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 / Ловская Дарья Дмитриевна ; науч. рук. Н. В. Меньшутина ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2017. – 229 с.

134. Poling B. E. Properties of gases and liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'connell. – McGraw-Hill Education, 2001. – 768 p. – ISBN 978-0-0701-1682-5.
135. Tyn M. T. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures / M. T. Tyn, W. F. Calus // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1975. – Vol. 20, № 1. – P. 106–109.
136. He C. H. New equation for infinite-dilution diffusion coefficients in supercritical and high-temperature liquid solvents / C. H. He, Y. S. Yu // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1998. – Vol. 37, № 9. – P. 3793–3798.
137. Simultaneous viscosity and density measurements and modeling of 2-alcohols at temperatures between (291 and 353) K and pressures up to 50 MPa / R. P. Mendo-Sánchez, C. A. Arroyo-Hernández, A. Pimentel-Rodas, L. A. Galicia-Luna // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 514. – P. 112559.
138. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach / E. Heidaryan, T. Hatami, M. Rahimi, J. Moghadasi, // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – Vol. 56, № 2. – P. 144–151.
139. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state / T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1998. – Vol. 12, № 3. – P. 185–221.
140. Bamberger A. High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K / A. Bamberger, G. Maurer // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2000. – Vol. 32, № 5. – P. 685–700.
141. Elizalde-Solis O. High-pressure vapor–liquid equilibria for CO₂+alkanol systems and densities of n-dodecane and n-tridecane / O. Elizalde-Solis, L. A. Galicia-Luna, L. E. Camacho-Camacho // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 259, № 1. – P. 23–32.
142. Khalil W. High-pressure vapor-liquid equilibria, liquid densities, and excess molar volumes for the carbon dioxide + 2-propanol system from (308.10 to 348.00) K / W. Khalil, C. Coquelet, D. Richon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 2032–2040.

143. High-pressure vapor-liquid equilibria of some carbon dioxide + organic binary systems / M. J. Lazzaroni, D. Bush, J. S. Brown, C. A. Eckert, // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – Vol. 50, № 1. – P. 60–65.
144. Radosz M. Vapor-liquid equilibrium for 2-propanol and carbon dioxide / M. Radosz // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1986. – Vol. 31, № 1. – P. 43–45.
145. Thermodynamics of binary mixtures 1-ethoxy-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane (HFE-7200) + 2-propanol: High pressure density, speed of sound and derivative properties / N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, J. M. García-Alonso, E. A. Montero // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2019. – Vol. 131. – P. 630–647.
146. Möller D. Determination of an effective intermolecular potential for carbon dioxide using vapour-liquid phase equilibria from NpT + test particle simulations / D. Möller, J. Fischer // *Fluid Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 100. – P. 35–61.
147. Nourozieh H. Experimental and modeling investigations of solubility and saturated liquid densities and viscosities for binary systems (methane+, ethane+, and carbon dioxide+2-propanol) / H. Nourozieh, M. Kariznovi, J. Abedi // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 65. – P. 191–197.
148. Moore J. W. Mathematical comparison of dissolution profiles / J. W. Moore, H. H. Flanner // *Pharmaceutical technology*. – 1996. – Vol. 20, № 6. – P. 64–74.
149. Comparison of free software platforms for the calculation of the 90% confidence interval of f2 similarity factor by bootstrap analysis / L. Noce, L. Gwaza, V. Mangas-Sanjuan, A. Garcia-Arieta // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2020. – Vol. 146. – P. 105259.
150. Supercritical Fluid Flow Injection Method for Mapping Liquid—Vapor Critical Loci of Binary Mixtures Containing CO₂ / J. W. Ziegler, T. L. Chester, D. P. Innis [et al.] // *Innovations in Supercritical Fluids*. – 1995. – Vol. 608. – P. 6–93.
151. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel / J. S. Griffin, D. H. Mills, M. Cleary // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – Vol. 94. – P. 38–47.