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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга и кафедре кибернетики химико-технологических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор Меньшутина Наталья Васильевна, заведующий кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Абиев Руфат Шовкетович	ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры
доктор технических наук, доцент Хайрутдинов Венер Фаилевич	ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры теоретических основ теплотехники

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «28» января 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.06. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___»_____2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.06.

Кандидат технических наук, доцент Женса Андрей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 занимались разработкой технологии производства теплоизоляционного материала на основе аэрогеля и передали технологию компании ООО «Ниагара», которая выпускает данный продукт. Для получения аэрогелей необходимо проведение процесса сверхкритической сушки. Данный процесс является технологически сложным, наукоемким, энерго- и ресурсозатратным. Одной из наиболее важных задач является интенсификация процесса сверхкритической сушки с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных расходов при производстве аэрогелей.

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).

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

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, стратегия решения которых представлена на рисунке 1:

1. Исследование получения аэрогелей на основе оксида алюминия и их характеристик.
2. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 22 мл.
3. Интенсификация процесса сверхкритической сушки на установке объемом 250 мл.
4. Разработка математической модели кинетики процесса сверхкритической сушки.
5. Математическое моделирование ультразвуковых колебаний в среде сверхкритического флюида с использованием пакета программ Ansys Fluent.

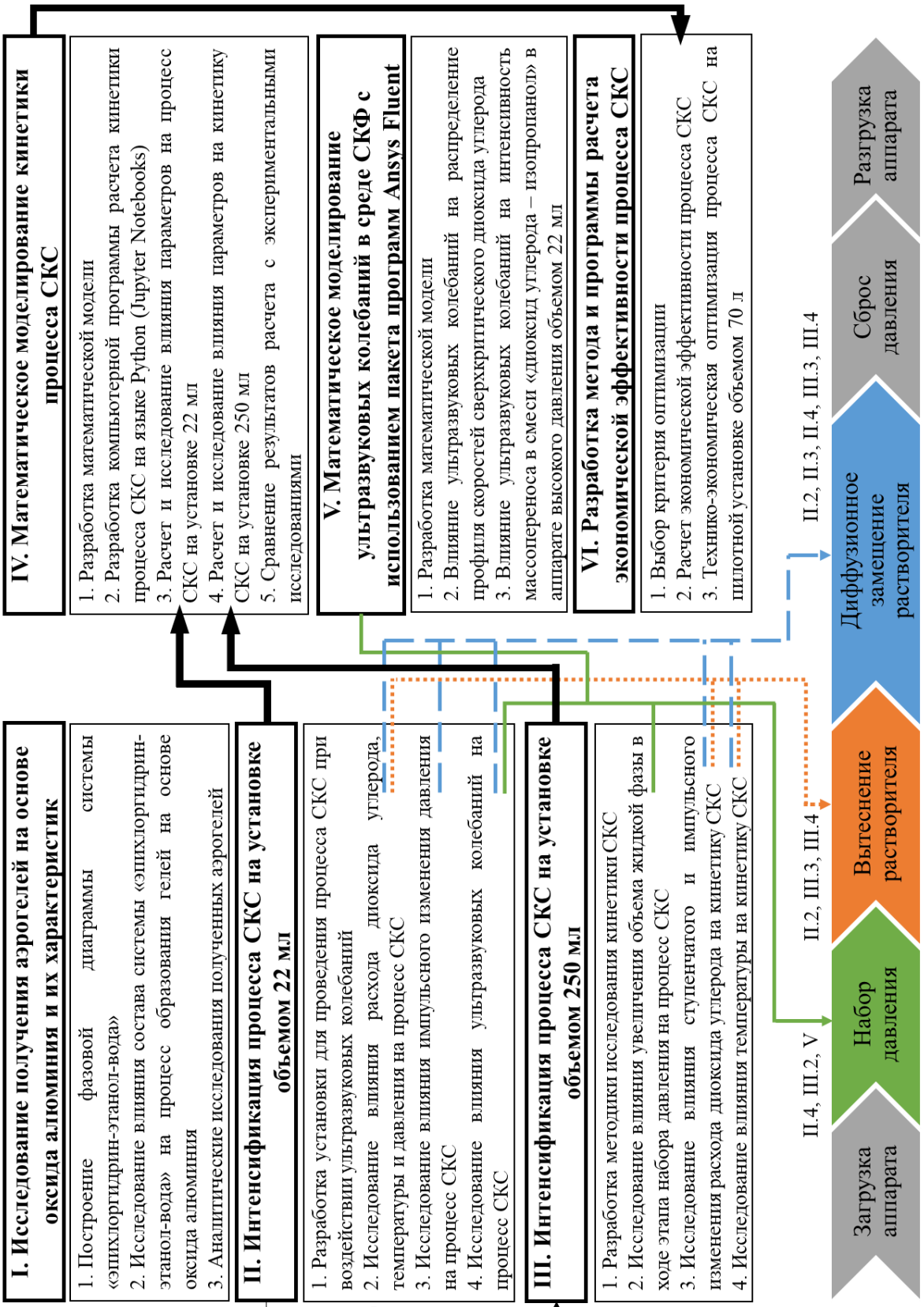


Рисунок 1 – Стратегия решения поставленных задач

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

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.

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 ученых «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).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке установки для проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии, проведении экспериментальных исследований и их планировании. Автор является разработчиком математической модели и компьютерной программы расчета кинетики процесса сверхкритической сушки, компьютерной программы для оценки экономической эффективности процесса сверхкритической сушки. Автор является разработчиком математической модели описания гидродинамики, процессов тепло- и массопереноса в среде сверхкритических флюидов при ультразвуковом воздействии. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

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 K 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 печатных работ, из них 9 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получен 1 патент.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 151 наименования. Общий объем составляет 175 страниц печатного текста, включая 25 таблиц и 98 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризовано общее состояние проблемы и обоснована актуальность темы диссертационной работы. Приведены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Представлен обзор методов получения и перспективных областей применения аэрогелей на основе оксидов металлов. Рассмотрены основные этапы процесса сверхкритической сушки. Представлены технологические схемы и установки как лабораторного, так и промышленного масштаба для проведения процесса сверхкритической сушки. Рассмотрены различные режимно-технологические и аппаратурно-конструктивные методы интенсификации массообменных процессов, протекающих в среде сверхкритического флюида. Представлены установки для проведения сверхкритических процессов при ультразвуковом воздействии. Рассмотрены методы математического моделирования массообменных процессов, протекающих в среде сверхкритического флюида. На основании литературного обзора были сформулированы задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения аэрогелей на основе оксида алюминия в форме монолитов. В ходе получения аэрогелей на основе оксида алюминия могут быть выделены следующие этапы: получение гелей, подготовка к сверхкритической сушке, процесс сверхкритической сушки (рисунок 2).

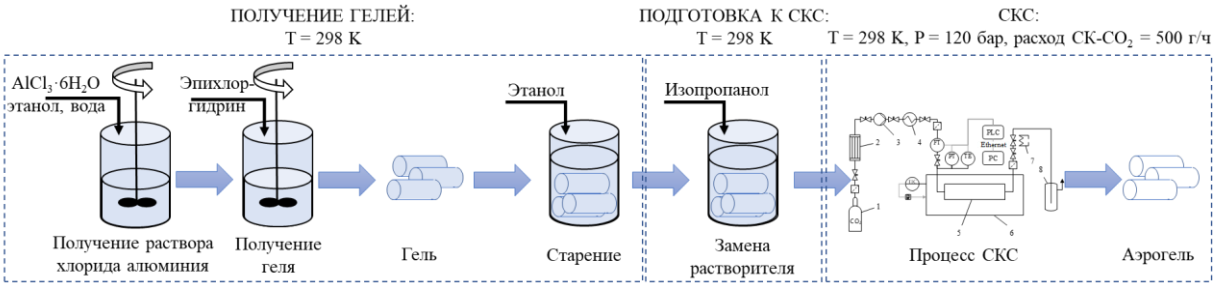


Рисунок 2 – Схематическое представление процесса получения монолитов аэрогелей на основе оксида алюминия

Получение монолитов гелей на основе оксида алюминия с использованием золь-гель метода включает следующие этапы: растворение хлорида алюминия в воде и этаноле (гидролиз); ведение в полученный раствор эпихлоргидрина для инициирования гелеобразования (конденсация); образование геля в формах; старение геля в этаноле.

В ходе получения гелей на основе оксида алюминия образуется трехкомпонентная система «эпихлоргидрин – этанол – вода», которая имеет гомогенную и гетерогенную области. В работе экспериментально была получена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы при температуре 298 K и атмосферном давлении (рисунок 3).

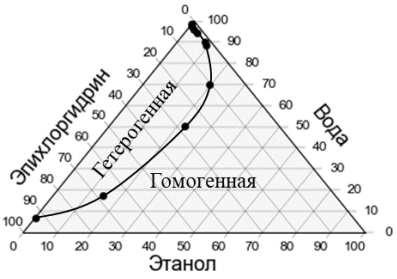


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы «эпихлоргидрин – этанол – вода»

Полученные данные о фазовом равновесии позволили определить область допустимых составов исходных компонентов при получении гелей на основе оксида алюминия. В рамках работы исследовалось влияние количества и состава растворителя на процесс гелеобразования. На основании проведенных исследований были выбраны образцы, которые не трескались и не разрушались в процессе гелеобразования.

Перед проведением сверхкритической сушки в гелях проводят замену растворителя на изопропанол. Процесс сверхкритической сушки 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. Схема проведения процесса сверхкритической сушки гелей представлена на рисунке 4.

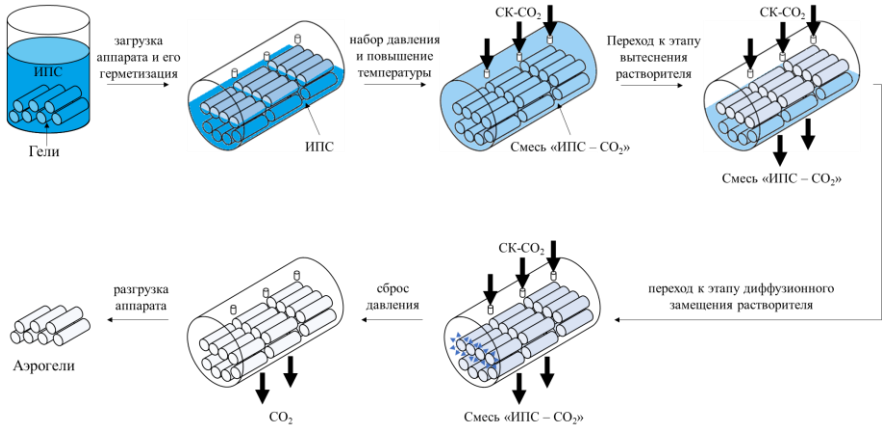


Рисунок 4 – Схема проведения процесса сверхкритической сушки гелей в среде сверхкритического диоксида углерода

Процесс сушки гелей на основе оксида алюминия проводили в аппарате высокого давления объемом 250 мл при температуре 313 K, давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч в течение 7 ч.

Далее были проведены исследования структурных характеристик аэрогелей на основе оксида алюминия (таблица 1).

Таблица 1. Структурные характеристики аэрогелей на основе оксида алюминия

Образцы	$\rho_{каж}$, г/см^3	L_a, %	$S_{уд}$, м^2/г	$D_{пор}$, нм	$V_{БДХ}$, см^3/г	$V_{пор}$, см^3/г	$\phi_{БДХ}$, %	$\rho_{ист}$, 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

где $\rho_{каж}$ – кажущаяся плотность, г/см^3; L_a – линейная усадка аэрогеля, %; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, м^2/г; $D_{пор}$ – средний диаметр пор, нм; $V_{БДХ}$ – объем пор по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ), см^3/г; $V_{пор}$ – общий объем пор, см^3/г; $\phi_{БДХ}$ – доля пор по

методу БДХ, %; $\rho_{ист}$ – истинная плотность, г/см^3; ϕ – пористость. Для всех образцов соотношение гексагидрата хлорида алюминия к эпихлоргидрину было постоянным и составляло 1:10. Далее для примера дана расшифровка образцов Al-20-15 – мольное соотношение гексагидрат хлорида алюминия : эпихлоргидрин : этанол : вода составило 1:10:20:15.

Полученные аэрогели обладают развитой удельной поверхностью, низкой кажущейся плотностью и высокой пористостью. Структурные характеристики аэрогелей могут быть изменены в зависимости от параметров синтеза, что дает возможность применять данный материал в различных приложениях.

В рамках работы экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки осуществлялись на монолитах аэрогелей на основе диоксида кремния. В ходе получения аэрогелей на основе диоксида кремния могут быть выделены следующие этапы: получение геля, подготовка гелей к сверхкритической сушке, процесс сверхкритической сушки. Аэрогели на основе диоксида кремния имеют низкую кажущуюся плотность 0.109-0.120 г/см^3, развитую поверхность 831-883 м^2/г, объем пор по методу БДХ 2.50-2.61 см^3/г и высокую пористость 0.94-0.95.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию интенсификации процесса сверхкритической сушки аэрогелей на основе диоксида кремния в форме монолитов. Данные исследования проводились на установках объемом 22 и 250 мл.

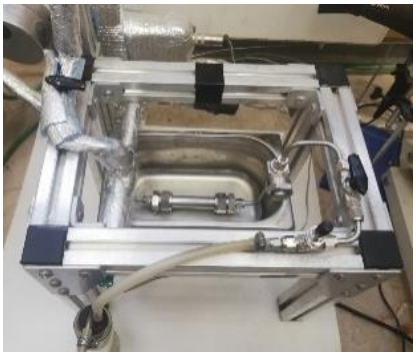


Рисунок 5 – Внешний вид установки объемом 22 мл

Для исследований интенсификации процесса была разработана установка с аппаратом высокого давления объемом 22 мл. Внешний вид установки приведен на рисунке 5. Данная установка позволяет проводить процесс сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии при температуре до 328 K, давлении до 200 бар и расходе диоксида углерода до 2000 г/ч. Разработанная установка была включена в единую технологическую схему. Общая принципиальная схема лабораторного оборудования для исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки представлена на рисунке 6.

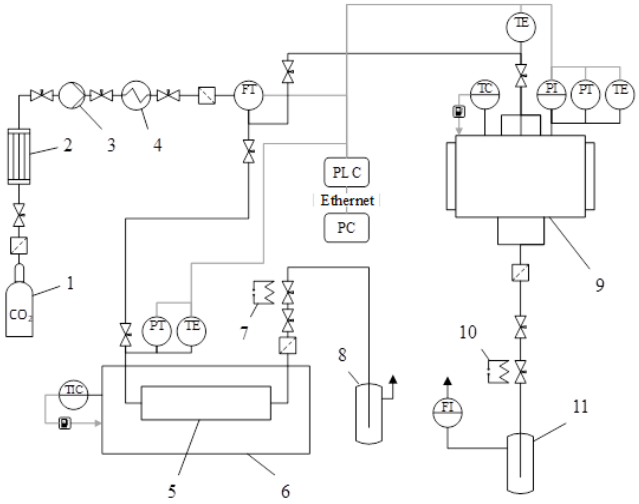


Рисунок 6 – Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон диоксид углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат 22 мл; 6 – ультразвуковая ванна; 7, 10 – нагревательный элемент; 8, 11 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 9 – аппарат 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

В работе предложена общая схема методов интенсификации процесса сверхкритической сушки (рисунок 7).

Рисунок 7 – Методы интенсификации процесса сверхкритической сушки

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

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 8).

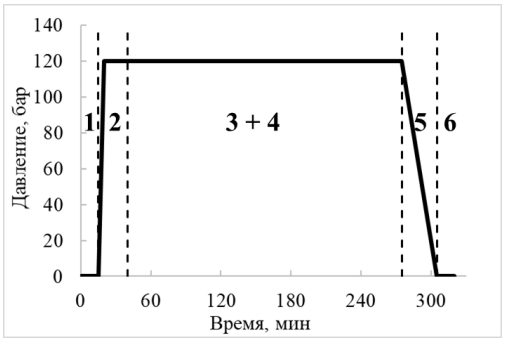
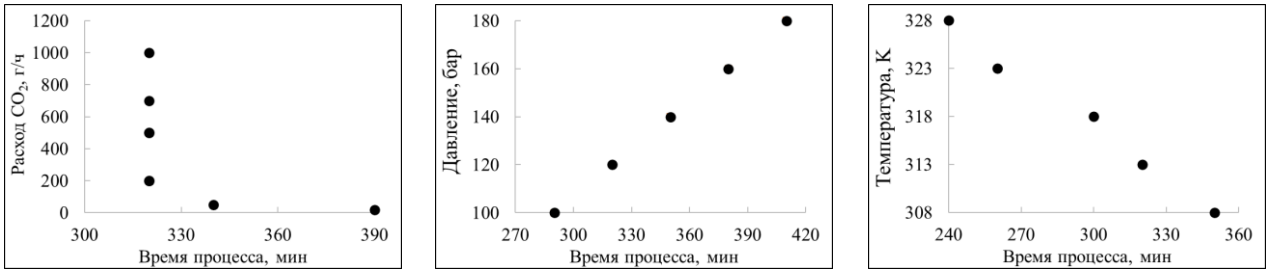


Рисунок 8 – Этапы процесса сверхкритической сушки на графике изменения давления

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.

На установке объемом 22 мл были 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). На рисунке 9 представлены исследования оптимизации режимно-технологических параметров



а б в

Рисунок 9 – Экспериментальные исследования интенсификации процесса сверхкритической сушки при оптимизации режимно-технологических параметров: а) расхода диоксида углерода; б) давления; в) температуры

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 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.

Импульсные изменения давления приводят к изменению плотности диоксид углерода. Увеличение давления приводит к увеличению плотности, 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.

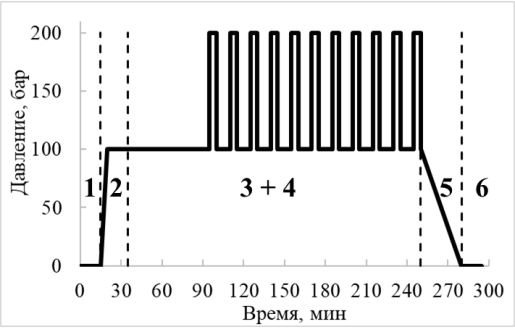


Рисунок 10 – Импульсное изменение давления в процессе сверхкритической сушки

На рисунке 10 представлены данные изменения давления в процессе сверхкритической сушки при температуре 313 K, расходе диоксида углерода 500 г/ч. Полученные результаты сверхкритической сушки с импульсным изменением давления были сравнены с сушкой при постоянных параметрах процесса: давление 120 бар, расход 500 г/ч, температура 313 K. Импульсное изменение давление позволило сократить время процесса и потребление диоксида углерода за один цикл сушки на 7.8 % и 10.4 %, соответственно.

Процесс проведения сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии схематично представлен на рисунке 11. Ультразвуковое воздействие применялось на этапах набора давления, вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя. Результаты исследований влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки при давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч представлены в таблице 2.

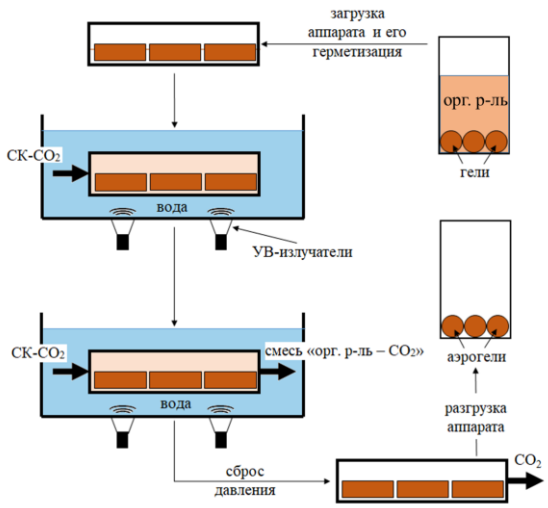


Рисунок 11 – Схема проведения процесса сверхкритической сушки при ультразвуковом воздействии

Таблица 2. Исследования влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки

№	T, K	$УВ$	$\tilde{V}_{an}$, %	τ, мин	M_{co2}, г	$\Delta\tau/\tau$, %	$\Delta M_{co2}/M_{co2}$, %
1	313	нет	15	320	2015	-	-
2	313	да	15	300	1845	6.3	8.3
3	323	нет	15	260	1510	-	-
4	323	да	15	250	1425	3.8	5.6
5	323	нет	45	290	1755	-	-
6	323	да	45	270	1590	6.9	9.5

где T – температура процесса, K; $УВ$ – ультразвуковое воздействие; $\tilde{V}_{an}$ – объемная загрузка аппарата, %; τ – время сушки, мин; M_{co2} – потребление диоксида углерода за один цикл сушки, г; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при использовании ультразвука, %; $\Delta M_{co2}/M_{co2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки при использовании ультразвука, %.

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. Предполагается что ультразвуковое воздействие приводит к повышению интенсивности массопереноса в смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления. Такие изменения приводят к сокращению продолжительности этапов вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля.

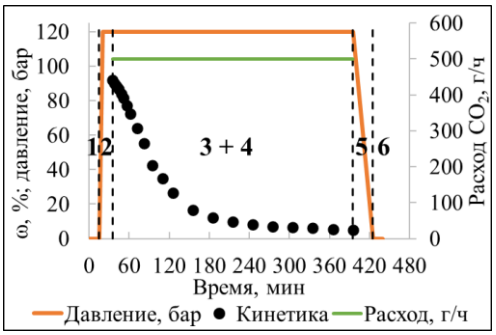


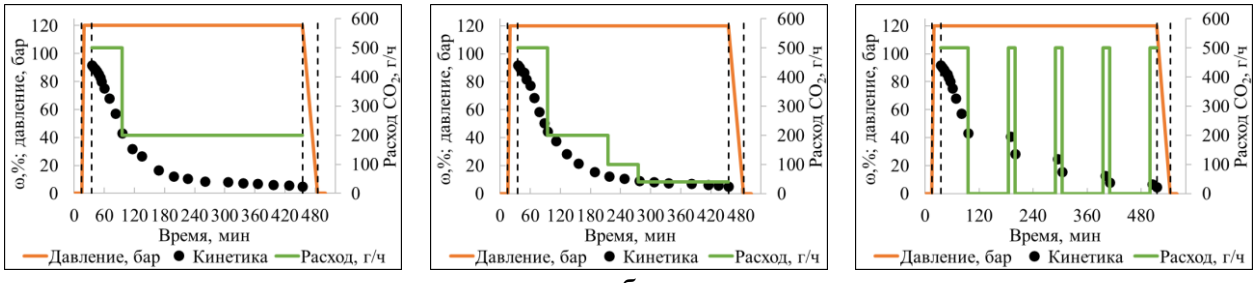
Рисунок 12 – Кинетика процесса сверхкритической сушки при температуре 313 K и давлении 120 бар (эксперимент I)

На установке объемом 250 мл были исследованы следующие методы интенсификации процесса сверхкритической сушки: оптимизация режимно-технологических параметров (расход диоксида углерода, температура), интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами. Сверхкритическая сушка на установке объемом 250 мл проводилась с исследованием кинетики (рисунок 12) процесса, что позволило определить влияние различных методов интенсификации сверхкритической сушки на отдельные этапы процесса.

Оптимизация режимно-технологических параметров процесса сверхкритической сушки на установке 250 мл проводилась как для сокращения потребления диоксида углерода, так и сокращения времени процесса (рисунок 13).

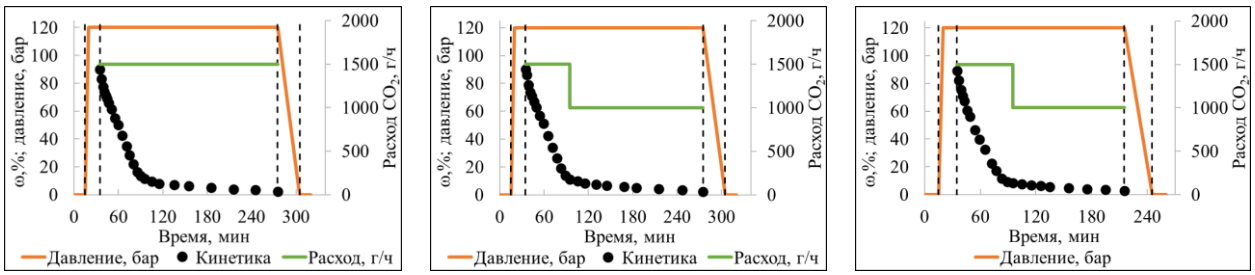
Рисунок 13 – Оптимизация режимно-технологических параметров процесса сверхкритической сушки

На рисунке 14 представлены исследования по сокращению потребления диоксида углерода в процессе сверхкритической сушки при температуре 313 K и давлении 120 бар. На рисунке 15 представлены исследования по сокращению времени процесса сверхкритической сушки при давлении 120 бар. В таблицах 3 и 4 представлены результаты исследований по сокращения потребления диоксида углерода и времени процесса сушки.



а б в

Рисунок 14 – Различные режимы подачи диоксида углерода в процессе сверхкритической сушки: а), б) ступенчатое изменение расхода диоксида углерода (эксперимент II, III); в) импульсное изменение расхода (эксперимент IV)



а б в

Рисунок 15 – Различные режимы проведения сверхкритической сушки для сокращения времени процесса: а) увеличение расхода диоксида углерода при 313 K (эксперимент V); б) ступенчатое изменение расхода при 313 K (эксперимент VI); в) ступенчатое изменение расхода при 323 K (эксперимент VII)

Таблица 3. Сокращение потребления диоксида углерода

Эксп.	τ, мин	M_{co2}, г	$\Delta M_{co2}/M_{co2}$, %
I	440	3130	-
II	500	1830	41.5
III	500	1250	60.1
IV	560	1145	63.4

Таблица 4. Сокращение времени процесса

Эксп.	τ, мин	M_{co2}, г	$\Delta\tau/\tau$, %
I	440	3130	-
V	320	6150	27.3
VI	320	4730	27.3
VII	260	3800	40.9

В ходе экспериментальных исследований установлено, что использование различных способов подачи диоксида углерода на этапе диффузионного замещения растворителя позволяет снизить потребление диоксида углерода за один цикл сушки на 63.4 %. Увеличение расхода диоксида углерода и температуры процесса может сократить время процесса на 40.9 %.

Интенсификация в соответствии с фазовыми диаграммами использовалась для интенсификации этапа набора давления процесса сверхкритической сушки. При повышении давления газообразный диоксид углерода смешивается с жидким изопропанолом, находящимся в свободном объеме аппарата и в порах геля. Происходит изменение физико-химических свойств смеси, которое приводит к увеличению объема жидкой фазы системы (рисунок 16).

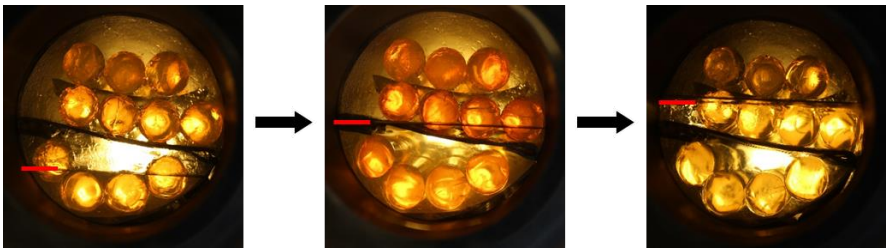


Рисунок 16 – Увеличение объема жидкой фазы системы «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления при температуре 313 K и давлении 75 бар

С помощью увеличения объема жидкой фазы в ходе экспериментальных исследований на этапе набора давления было извлечено 60 масс.% изопропанола. Это позволило сократить потребление диоксида углерода за один цикл сушки на 10 % и время процесса на 8 %, относительно эксперимента I (рисунок 12) без использования увеличения объема жидкой фазы.

Четвертая глава посвящена математическому моделированию массообменных процессов, протекающих в среде сверхкритического флюида, и оптимизации процесса сверхкритической сушки.

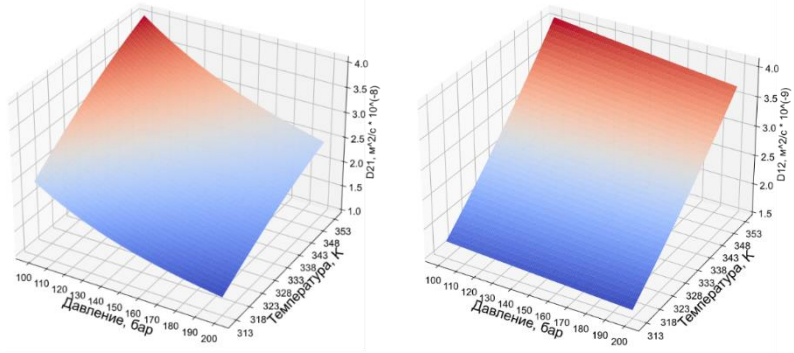
В первой части главы представлена математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки. Рассматривается сверхкритическая сушка гелей на основе диоксида кремния в форме цилиндров, содержащих в порах изопропанол (рисунок 17). Математическая модель описывает этапы процесса сверхкритической сушки, в ходе которых проводится удаление растворителя из гелей, а именно: вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля.

В модели кинетики рассматривается массоперенос внутри геля, в пограничном слое геля и свободном объеме аппарата. Массоперенос внутри пористого цилиндрического тела является диффузионным и описывается 2-м законом Фика (уравнение 1). Массоперенос в свободном объеме аппарата описывается моделью идеального смешения (уравнение 2). Уравнения модели кинетики дополнены начальными и граничными условиями. Кроме того, для расчета физико-химических свойств диоксида углерода, изопропанола и смеси «диоксид углерода – изопропанол» используются дополнительные соотношения.

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

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

Модель кинетики может быть использована для гелей различных типов в форме цилиндров, сфер и плоскопараллельных тел. Разработана компьютерная программа расчета кинетики процесса сверхкритической сушки на языке Python (Jupyter Notebooks). Данная программа позволяет проводить расчет физико-химических свойств изопропанола и диоксида углерода (рисунок 17).



а б

Рисунок 17 – Молекулярный коэффициент диффузии: а) изопропанола в диоксиде углерода; б) диоксида углерода в изопропаноле

Компьютерная программа была использована для расчетов времени процесса сверхкритической сушки при варьировании параметров температуры, давления и расхода диоксида углерода на установке 22 мл, а также при исследовании кинетики процесса на установке 250 мл (пример представлен на рисунке 18). Сравнение расчетных и экспериментальных данных времени процесса для установки 22 мл проводилось по относительной ошибке, значение которой не превышало 6 %. Сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных кинетик процесса сверхкритической сушки на установке 250 мл проводилось с использованием коэффициента различия Φ_1 (уравнение 4) и коэффициента подобия Φ_2 (уравнение 5). Для всех экспериментов I-VII коэффициент различия Φ_1 был меньше 8 %, а коэффициент подобия Φ_2 больше 75 %, что подтверждает отсутствие значительных различий между результатами расчетов и экспериментальными данными. Таким образом, разработанная математическая модель является адекватной.

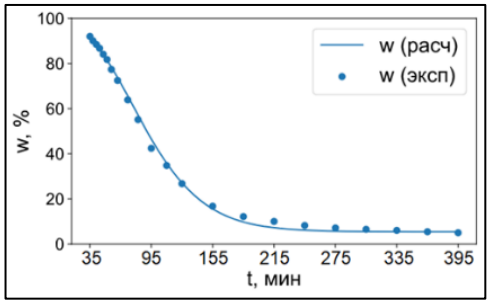


Рисунок 18 – Кинетика процесса сверхкритической сушки при постоянном расходе диоксида углерода 500 г/ч (эксперимент I)

$$\Phi_1 = \frac{\sum_{j=1}^{N} |\omega_{\text{эксп}_j} - \omega_{\text{теор}_j}|}{\sum_{j=1}^{N} \omega_{\text{эксп}_j}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\Phi_2 = 50 \cdot \log\left\{\left[1 + \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\left|\omega_{\text{эксп}_j} - \omega_{\text{теор}_j}\right|^2\right]^{-0.5} \cdot 100\right\} \quad (4)$$

Во второй части главы представлено математическое описание гидродинамики, явлений тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида под воздействием ультразвуковых колебаний. Для решения уравнений модели использовался пакет программ Ansys Fluent. Для

расчета физико-химических свойств сверхкритических флюидов использовались уравнения состояния Пенга-Робинсона и различные эмпирические модели. Имитация ультразвуковых колебаний осуществлялась путем задания граничного условия – движение среды у стенки ультразвукового излучателя по гармоническому закону. Для задания граничного условия колебаний был использован метод «динамической сетки». С помощью разработанной модели рассматривается массоперенос в смеси «диоксид углерода – изопропанол» на этапе набора давления при ультразвуковом воздействии в аппарате высокого давления объемом 22 мл. Ультразвуковое воздействие позволяет значительно сократить время на установление равновесия в системе «диоксид углерода – изопропанол» и может быть использовано для интенсификации массопереноса на этапе набора давления процесса сверхкритической сушки.

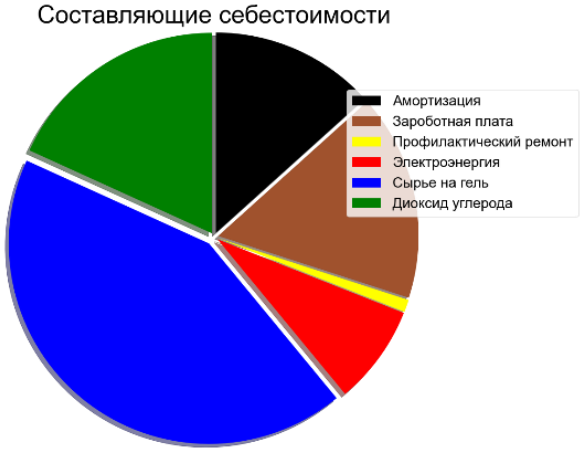


Рисунок 19 – Себестоимость аэрогеля для установки 70 л при расходе диоксида углерода 150 кг/ч, P = 120 бар, T = 313 K, $\tilde{V}_{an}$ = 70 %

В третьей части главы представлены метод и компьютерная программа, позволяющие 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 (рисунок 19, $\tilde{V}_{an}$ – объемная загрузка аппарата).

На рисунке 20 представлена зависимость себестоимости аэрогеля от температуры и расхода диоксида углерода процесса сверхкритической сушки при давлении 120 бар и загрузке аппарата 70 об.% на пилотной установке объемом 70 л.

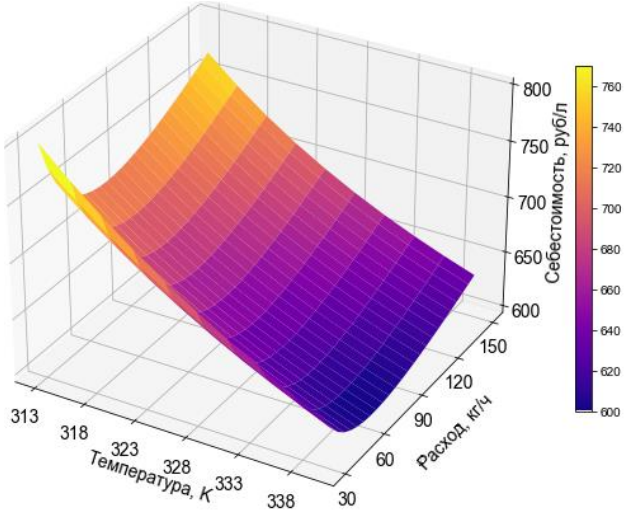


Рисунок 20 – Влияние температуры и расхода диоксида углерода на себестоимость аэрогеля

Повышение температуры приводит к уменьшению себестоимости аэрогеля, что связано с уменьшением времени процесса сверхкритической сушки. Аналогичные результаты при уменьшении давления процесса. Зависимость себестоимости аэрогеля от расхода диоксида углерода имеет минимум и для точного определения оптимального расхода при варьировании других параметров процесса необходимо использовать методы оптимизации.

Полученные в ходе данной работы результаты экспериментальных и теоретических исследований интенсификации процесса сверхкритической сушки были использованы для оптимизации производства аэрогелей на пилотной установке объемом 70 л.

В таблице 5 представлены результаты оптимизации процесса сверхкритической сушки (s_{np} – себестоимость аэрогеля, приведенная на объем, руб/л). Расход диоксида углерода для данных расчетов представлен на рисунке 21.

Таблица 5. Результаты оптимизации

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

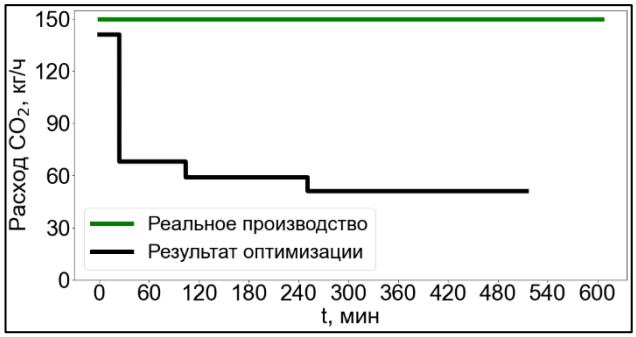


Рисунок 21 – Изменение расхода диоксида углерода в процессе сверхкритической сушки

С помощью разработанной программы была произведена оптимизация процесса сверхкритической сушки на пилотной установке объемом 70 л. Представленная компьютерная программа и подход оптимизации позволяют снизить себестоимость аэрогелей на 26.4 % на существующем производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей на основе оксида алюминия. С помощью экспериментальных исследований была построена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы «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 $м^2/г$, низкой плотностью от 0.066 до 0.121 $г/см^3$, 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. 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 при воздействии ультразвука. 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 процесса сверхкритической сушки.

7. Разработаны метод расчета и компьютерная программа, позволяющие производить оценку экономической эффективности процесса сверхкритической сушки. 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production / N. V. Menshutina, P. Y. Tsygankov, I. I. Khudeev, A. E. Lebedev // Drying Technology. – 2020. – P. 1–14. **(Q1, Web of Science, Scopus).**

2. Investigation of alumina aerogel structural characteristics at different «precursor-water-ethanol» ratio / A. E. Lebedev, N. V. Menshutina, I. I. Khudeev, R. A. Kamyshinsky // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 553. – 120475. **(Q1, Web of Science, Scopus).**

3. Menshutina N. V. The Effect of the Water–Precursor Ratio on the Structural Characteristics of Alumina Aerogels / N. V. Menshutina, A. E. Lebedev, I. I. Khudeev // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Vol. 14. – P. 1229–1235. **(Q4, Web of Science, Scopus).**

4. Lab Scale High-Pressure Equipment for Supercritical Drying / P. Y. Tsygankov, I. I. Khudeev, A. E. Lebedev [et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 877–882. **(Q3, Scopus).**

5. Synthesis and characterization of composite materials «aerogel-MWCNT» / N. V. Menshutina, S. I. Ivanov, P. Y. Tsygankov, I. I. Khudeev // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. – Vol. 84, № 3. – P. 382–390. **(Q2, Web of Science, Scopus).**

6. Application of supercritical extraction for isolation of chemical compounds / N. V. Menshutina, I. V. Kazeev, A. I. Artemiev [et al.] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2021. – Vol. 64, №. 6. – P. 4–19. **(Q3, Web of Science, Scopus).**

7. Silica-Resorcinol-Formaldehyde Aerogels Nanostructure Modelling / I. V. Lebedev, I. I. Khudeev, A. V. Kolnoochenko [et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 1765–1770. **(Q3, Scopus).**

8. Supercritical drying process modeling and equipment design / N. V. Menshutina, A. E. Lebedev, I. I. Khudeev, D. D. Lovskaya // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2017. – Vol. 17. – P. 337–344. **(Scopus).**

9. Creation of new functional materials: «Aerogel-CNTs» for the use as supercapacitors / P. Y. Tsygankov, I. I. Khudeev, A. Y. Tyrtyshnikov [et al.] // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering and 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. – 2016. – Vol. 1. – P. 709. **(Scopus).**

10. Исследование кинетики фазовых переходов многокомпонентных систем в субкритическом состоянии / Е. Н. Суслова, А. Е. Лебедев, Д. Д. Ловская, И. И. Худеев // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 11. – С. 86–88.

11. Интенсификация процесса сверхкритической сушки / И. И. Худеев, А. Е. Лебедев, О. А. Смирнова, Н. В. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 11. – С. 90–93.

12. Влияние условий получения на структурные характеристики кремниевого аэрогеля / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, А. А. Уварова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 6. – С. 121–123.

13. Исследование электрических свойств композиционного материала «Аэрогель на основе SiO_2-многослойные углеродные нанотрубки» / И. И. Худеев, П. Ю. Цыганков, О. А. Смирнова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, №. 6. – С. 118–120.

14. Создание функционального материала «диоксид кремния-углеродные нанотрубки» / С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 4. – С. 83–85.
15. Получение гидрофобных аэрогелей / С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 4. – С. 112–114.
16. Структура и свойства аэрогелей с внедрёнными УНТ / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2019. – С. 249–250.
17. Совмещение и интенсификация процессов под высоким давлением при получении аэрогелей / И. И. Худеев, А. Е. Лебедев, Е. Н. Суслова [и др.] // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2019. – С. 246–247.
18. Процесс получения аэрогелей на основе биополимеров с использованием замены растворителя под давлением / А. Е. Лебедев, Е. Н. Суслова, И. И. Худеев, Д. Д. Ловская // Биотехнология: состояние и перспективы развития. – 2019. – С. 273–274.
19. Khudeev I. I. Synthesis of high porosity alumina aerogels / I. I. Khudeev, A. E. Lebedev, N. V. Menshutina // Conference proceedings of the Second International Youth Summer School «Aerogels: from laboratory to industry». – 2019. – P. 28–29.
20. Modeling and intensification of aerogel particles production processes / I. I. Khudeev, D. D. Lovskaya, A. E. Lebedev, N. V. Menshutina // Book of Abstracts of the XX International Sol-Gel Conference. – 2019. – P. 107.
21. Menshutina N. V. Modeling and scale up of supercritical drying process / N. V. Menshutina, A. E. Lebedev, I. I. Khudeev // International Society for the Advancement of Supercritical Fluids. (I.S.A.S.F.) 4th International seminar on aerogels. – 2018. – P. 75.
22. Кремниевый аэрогель с внедренными МУНТ как материал для газовых датчиков / И. И. Худеев, П. Ю. Цыганков, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // Сборник материалов международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов». – 2017. – С. 281–283.
23. Исследование процесса получения аэрогелей на основе оксидов металлов / О. А. Смирнова, И. И. Худеев, А. Е. Лебедев, Н. В. Меньшутина // Сборник материалов международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов». – 2017. – С. 251–252.
24. Композит «Аэрогель на основе SiO_2-УНТ» как датчик для детектирования отравляющих газов / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2017. – С. 235–238.
25. Использование композита аэрогель на основе SiO_2 – УНТ в качестве материала для газовых датчиков / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // VII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов». – 2016. – С. 32–35.
26. Изучение адсорбции газов на композиционном материале: «Аэрогель на основе альгината кальция – многослойные углеродные нанотрубки» / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей». – 2016. – С. 13–14.
27. Внедрение углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели разными способами / П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, С. И. Иванов, Н. В. Меньшутина // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2015. – С. 93–95.
28. Пат. 2725031 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Нанопористый материал для чувствительных элементов газовых датчиков и способ его получения / Н. В. Меньшутина, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, А. Е. Лебедев, С. И. Иванов; заявл. 23.07.2019; опубл. 29.06.2020.