

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

На правах рукописи



Федотова Ольга Вячеславовна

**«Процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических
флюидах, криотропное гелеобразование и сушка»**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Меньшутина Наталья Васильевна

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Целлюлоза и материалы на её основе	11
1.1.1. Структура и свойства целлюлозы	12
1.1.2. Особенности растворения целлюлозы.....	15
1.1.3. Методы получения гелей на основе целлюлозы.....	19
1.1.4. Аэрогели на основе целлюлозы: особенности процессов получения	23
1.2. Гидротермальный синтез.....	27
1.2.1. Свойства воды в сверх- и субкритическом состоянии.....	27
1.2.2. Установки для проведения гидротермального синтеза	30
1.2.3. Переработка целлюлозы в суб- и сверхкритической воде	38
1.3. Применение функциональных материалов на основе целлюлозы.....	42
1.4. Постановка цели и задач исследования	45
Глава 2. Гидротермальный процесс переработки целлюлозы в субкритической воде.....	47
2.1. Описание установки для проведения гидротермального процесса	47
2.2. Процесс получения наноцеллюлозы путем переработки целлюлозы в субкритической воде.....	49
2.3. Влияние параметров проведения гидротермального процесса переработки целлюлозы на выход нанокристаллической целлюлозы	53
2.4. Исследование структурных характеристик нанокристаллической целлюлозы, полученной гидролизом в субкритической воде	59
Выводы по главе 2.....	65

Глава 3. Процессы получения высокопористых материалов на основе целлюлозы	66
3.1. Процессы получения аэрогелей на основе целлюлозы	67
3.1.1. Гелеобразование целлюлозы с использованием химической сшивки.....	68
3.1.2. Криотропное гелеобразование целлюлозы	70
3.1.3. Гелеобразование под давлением, вызванное введением диоксида углерода.....	74
3.2. Используемое оборудование для проведения процесса сверхкритической сушки	75
3.3. Исследование физико-химических и структурных характеристик аэрогелей на основе целлюлозы	76
3.3.1. Методы аналитических исследований.....	76
3.3.2. Результаты аналитических исследований	78
Выводы по главе 3.....	89
Глава 4. Переработка бумажных отходов и получение высокопористого материала на основе целлюлозы.....	91
4.1. Процесс переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы.....	91
4.1.1. Характеристики полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы	94
4.1.2. Исследование сорбционных свойств полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы.....	96
4.2. Компьютерное моделирование процесса сорбции в высокопористых материалах на основе целлюлозы.....	100
4.2.1. Модель сорбции на основе клеточно-автоматного подхода и метода решеточного уравнения Больцмана	100

4.2.2. Результаты вычислительных экспериментов по моделированию сорбции	106
4.3. Технологическая схема процесса переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы. Расчет себестоимости.....	108
Выводы по главе 4.....	114
Заключение	115
Список литературы	117
Приложение. Методики	134

Введение

Актуальность темы исследования. В соответствии с указом Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 года № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» одним из приоритетных направлений является переход к передовым технологиям создания высокотехнологической продукции, основанным на применении новых материалов. К таким материалам можно отнести наноструктурированные материалы на основе биополимеров. Целлюлоза, являясь одним из наиболее распространённых возобновляемых биополимеров, имеет большой потенциал для использования в качестве альтернативы синтетическим полимерам.

В настоящее время производство нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в России находится преимущественно на стадии научных исследований. В данной работе исследована и разработана технология переработки целлюлозы с использованием гидролиза в субкритической воде. Предлагаемый подход перспективен для получения высококачественной целлюлозы широкого спектра назначения.

Высокопористые материалы на основе целлюлозы представляют особый интерес благодаря высокой удельной площади поверхности и большому объёму пор в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью. Кроме того, большое количество отходов на основе целлюлозы, производимое по всему миру, в значительной степени остаётся неиспользованным ресурсом. В данной работе представлена разработка технологий переработки целлюлозы и бумажных отходов и получения высокопористых материалов.

В рамках диссертационной работы разработаны технологии получения различных функциональных материалов на основе целлюлозы: нанокристаллической целлюлозы, аэрогелей на основе целлюлозы и высокопористые материалы из переработанных бумажных отходов.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2025-355/4 от «29» апреля 2025 г. между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Министерством науки и высшего

образования Российской Федерации на выполнение работ по теме «Иерархические пористые материалы для персонализированных имплантатов и изделий медицинского назначения» (уникальный идентификатор: FSSM-2025-0007).

Степень разработанности темы. Исследования процессов в суб- и сверхкритических флюидах проводятся в ФГБОУ ВО КНИТУ (г. Казань), ИК СО РАН и ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск), ФИЦКИА УрО РАН (г. Архангельск), ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, МГУ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва). Однако, процессы переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах для получения высокопористых материалов на ее основе являются новыми для химической промышленности Российской Федерации, в связи с чем в научно-технической литературе работы по исследованию данных процессов практически не представлены.

Цель работы заключалась в разработке процессов переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах и получения наноструктурированных материалов на ее основе.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели были сформированы следующие научно-технические задачи:

1. Экспериментальное исследование процесса переработки целлюлозы в субкритической воде. Исследование влияния параметров процесса на выход продукта и его характеристики.

2. Исследование процесса получения аэрогелей с использованием сверхкритической сушки при варировании подходов к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Исследование влияния концентраций исходных компонентов и параметров процесса на структуру аэрогелей.

3. Исследование процесса переработки бумажных отходов для получения высокопористого материала на основе целлюлозы. Аналитические исследования полученных образцов, оценка факторов, влияющих на характеристики образцов. Оценка эффективности полученных материалов в качестве сорбентов нефти.

4. Разработка клеточно-автоматной модели процесса сорбции нефти высокопористыми материалами на основе целлюлозы.

5. Расчет экономических затрат на процессы получения высокопористых материалов на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Научная новизна.

Исследовано влияние параметров процесса переработки целлюлозы в субкритической воде на выход нанокристаллической целлюлозы. Установлены зависимости характеристик НКЦ от параметров процесса (температура, давление, время).

Предложены механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от подхода к проведению процесса гелеобразования.

Исследовано влияние УЗ-воздействия, примененного на стадии криотропного гелеобразования, на структуру и морфологию аэрогелей на основе целлюлозы после сверхкритической сушки. Показано, что УЗ-воздействие способствует формированию макропор.

Установлено влияние УЗ-воздействия на кинетику заморозки растворов целлюлозы. Выявлено, что УЗ-воздействие позволяет ускорить процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора.

Исследована кинетика процесса сорбции образцов нефти с поверхности воды высокопористыми материалами при варировании концентрации целлюлозы.

Разработана клеточно-автоматная модель процесса сорбции нефти высокопористыми материалами на основе целлюлозы.

Практическая и теоретическая значимость работы.

Разработана методика получения нанокристаллической целлюлозы с использованием гидротермального процесса переработки целлюлозы в субкритической воде.

Разработаны методики получения аэрогелей с использованием сверхкритической сушки при варировании подходов к проведению процесса

гелеобразования целлюлозы (химическая спивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Получены аэрогели на основе целлюлозы, которые могут быть использованы в качестве матриков для культивирования клеток и систем доставки активных фармацевтических ингредиентов.

Разработан процесс переработки бумажных отходов и технологическая схема для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Доказана эффективность гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов нефти.

Получены результаты вычислительных экспериментов кинетики сорбции нефти высокопористыми материалами с использованием разработанной клеточно-автоматной модели.

Проведен экономический расчет процессов получения высокопористых материала на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Методология и методы исследования. В рамках проведения исследований были использованы методы сканирующей электронной микроскопии для исследования структуры поверхности аэрогелей; гелиевой пикнометрии для определения величины истинной плотности; азотной порометрии для определения величин удельной площади поверхности, объема и диаметра пор; рентгенофазового анализа для определения кристалличности целлюлозы; динамического светорассеяния для определения размера частиц наноцеллюлозы. Использован клеточно-автоматный подход. Аналитические исследования выполнены на оборудовании кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты экспериментальных исследований процесса переработки целлюлозы в субкритической воде.

Механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от используемого подхода к проведению процесса гелеобразования.

Кинетические зависимости заморозки растворов целлюлозы, в том числе с использованием УЗ-воздействия. Результаты экспериментальных исследований процессов получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием сверхкритической сушки.

Результаты исследования процесса переработки бумажных отходов для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Экспериментально доказанное применение высокопористых материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов нефти и средств экологической защиты.

Клеточно-автоматная модель кинетики сорбции нефти высокопористыми материалами с поверхности воды.

Результаты экономического расчета процессов получения высокопористых материала на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Степень достоверности результатов. В рамках исследований использовались обширные аналитические данные, полученные с помощью современного оборудования и общепризнанных методик исследования свойств материалов и веществ.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы были доложены на XXXIV, XXXV, XXXVII, и XXXVIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2018, 2020, 2023, 2024 гг.); XIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Тверь, 2023 г.); XV Всероссийской школе-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Иваново, 2024 г.); XX, XXI Международной конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2024, 2025 гг.); XXXIII Всероссийской конференции «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2024 г.); VIII Международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные

технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ» (Москва, 2023 г.). Автор является победителем конкурсного отбора на назначение стипендии Президента Российской Федерации.

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 7 статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts и GeoRef.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 137 наименований и приложения. Общий объем составляет 135 страниц печатного текста, включая 13 таблиц и 54 рисунка.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю работы д.т.н., профессору Н.В. Меньшутиной за научное становление и за оказанную поддержку в ходе выполнения работы.

Искренняя признательность сотрудникам и аспирантам кафедры химического и фармацевтического инжиниринга за плодотворное сотрудничество и конструктивную критику данной работы. Особая благодарность доценту кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, к.т.н. П.Ю. Цыганкову и Л.Р. Ларреа Лапшиной за неоценимую помощь в проведении и обсуждении результатов экспериментальных исследований.

Глава 1. Литературный обзор

Современный спрос на производство экологичных материалов из возобновляемых источников сырья определяет актуальность разработки технологий переработки целлюлозы и получения новых функциональных материалов. Фундаментальной основой таких разработок являются принципы создания безотходных химических производств, заложенные в работах В.В. Кафарова [1]. Эти принципы находят прямое применение при решении задачи утилизации бумажных отходов и получения из них ценных высокопористых материалов. Разработка методов переработки целлюлозы требует комплексного подхода, включающего системный анализ химико-технологических процессов [2].

1.1. Целлюлоза и материалы на её основе

Впервые целлюлоза была обнаружена и описана французским учёным-химиком Ансельмом Пайеном в 1838 году [3]. Однако задолго до её открытия материалы на основе целлюлозы тысячелетиями использовались людьми для строительства, получения бумаги, текстильных изделий и в качестве источника энергии.

В современном мире интерес к получению материалов на основе целлюлозы не угасает. Рисунок 1.1 демонстрирует взаимосвязь между технологическим развитием и диверсификацией продуктов на основе целлюлозы в соответствии с четырьмя поколениями технологического прогресса [4].

Первое поколение в качестве источника целлюлозного волокна использовало в основном хлопок для получения текстильных изделий. Во втором и третьем поколениях были внедрены химические процессы, позволяющие выделять целлюлозу из древесины и хлопка, что способствовало производству бумаги и получению производных целлюлозы для использования в фармацевтике, косметике и пищевой промышленности. Четвертое поколение характеризуется исследованием структуры целлюлозы в наноразмерном масштабе. Благодаря этому области применения целлюлозных материалов стали включать в себя аддитивное

производство, строительство, автомобилестроение, биосенсоры, интеллектуальные материалы и многое другое.

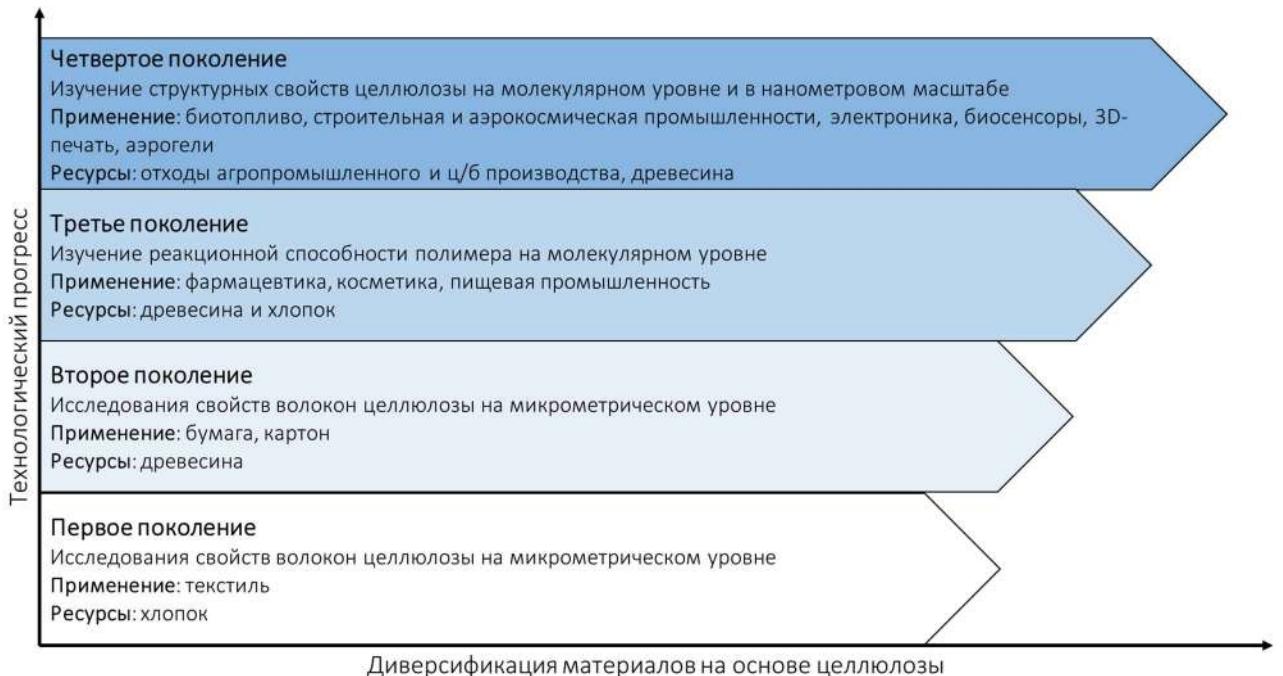


Рисунок 1.1 – Диверсификация целлюлозной продукции в соответствии с технологическим развитием [4]

Повышенный интерес к получению материалов на основе целлюлозы обусловлен несколькими ключевыми факторами. Во-первых, целлюлоза является самым распространенным возобновляемым биополимером на Земле, делает её привлекательной для широкого спектра применений в качестве альтернативы синтетическим полимерам. Во-вторых, структурные особенности целлюлозы позволяют получить материал с уникальными свойствами.

1.1.1. Структура и свойства целлюлозы

Целлюлоза (фр. *cellulose* от лат. *cellula* — «клетка») представляет собой природный полисахарид, углевод и считается наиболее распространённым возобновляемым биополимером. Является основным структурным компонентом клеточной стенки растений [5]. Содержание целлюлозы в растительном материале зависит от происхождения. Так, например, древесина содержит около 40-50 масс.%

целлюлозы, бамбук – 40-55 масс.%, лён – 70-80 масс.%, конопля – 55-75 масс.%. Хлопок – довольно чистый источник целлюлозы – содержит более 90 масс.% [6].

Независимо от источника, целлюлоза состоит из звеньев D-глюкозы (ангидроглюкопиранозы) в конформации «кресло», которая является наиболее энергетически выгодной. Эти звенья соединены между собой β -1,4-гликозидными связями. Остаток целлобиозы длиной 1,3 нм является повторяющейся единицей целлюлозы. Три реакционноспособные гидроксильные группы существуют в каждом ангидроглюкозном элементе внутри целлюлозной цепи – в положениях C(2), C(3) и C(6) (рисунок 1.2) [7].

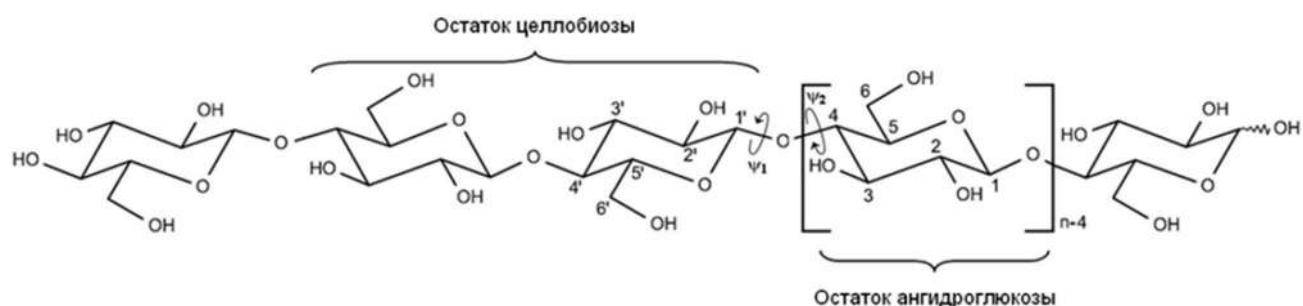


Рисунок 1.2 – Молекулярная структура целлюлозы [8]

Изменения в молекулярной структуре происходят в результате реакций, ведущих к гидролизу или окислению целлюлозной цепи. Такие реакции в основном происходят на поверхности волокон или в аморфных областях.

Степень полимеризации (СП) целлюлозы зависит от источника и способа обработки. Например, для микрокристаллической целлюлозы степень полимеризации составляет менее 100, а для древесной более 10 000. Однако наиболее часто СП целлюлозы находится в диапазоне 1 000-30 000, что соответствует длине цепи 500-15 000 нм [9].

Существенным образом на физические и химические свойства целлюлозы влияет наличие в ней системы водородных связей [10]. Например, ограниченная растворимость в большинстве растворителей, реакционная способность гидроксильных групп и кристалличность образцов целлюлозы обусловлены

системами сильных водородных связей, прочность которых составляет примерно 25 кДж/моль [11].

Сеть водородных связей в сухой целлюлозе формируется упорядоченно, что придает ей свойства, схожие с кристаллическими. Подобно многим кристаллическим полимерам, целлюлоза обладает полиморфизмом. Известно шесть ее полиморфных форм (I, II, III, IIII, IV_I и IV_{II}), которые различаются строением кристаллической решетки и организацией меж- и внутримолекулярных водородных связей [12]. На рисунке 1.3 показана схема системы водородных связей целлюлозы I и II.

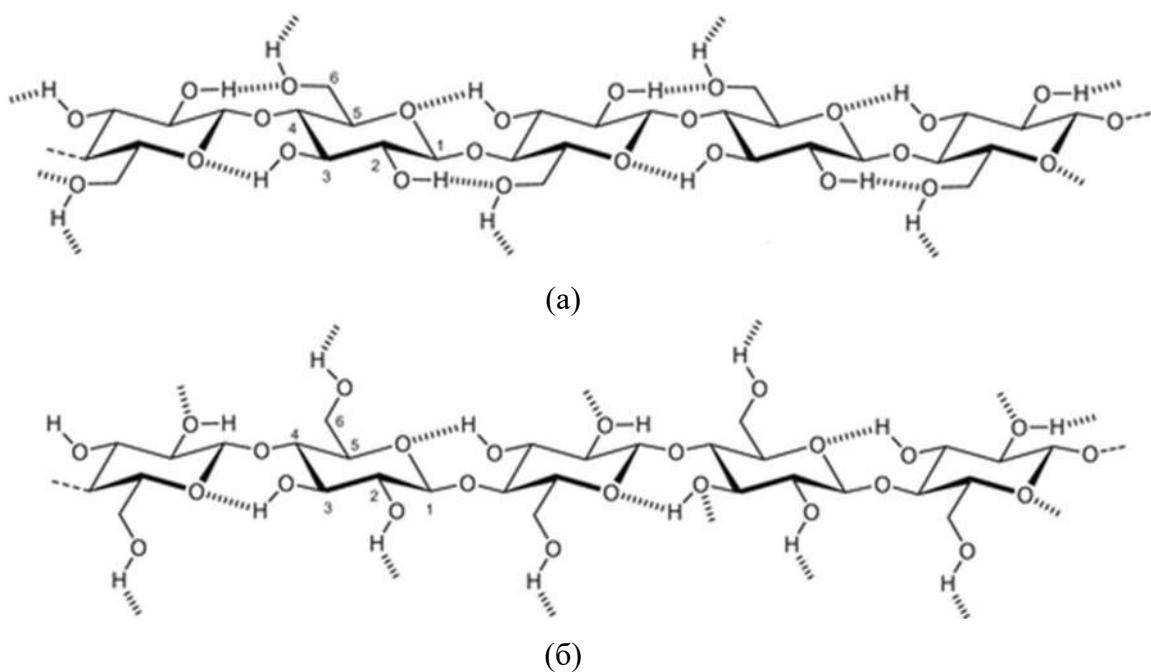


Рисунок 1.3 – Системы водородных связей: (а) целлюлозы I и (б) целлюлозы II [13]

Структура целлюлозы имеет выраженное иерархическое строение, определяющее её уникальные механические и химические свойства. Межмолекулярные водородные связи между гидроксильными группами и атомами кислорода соседних молекул способствуют параллельному расположению целлюлозных цепей. Каждая макромолекула целлюлозы состоит из ряда чередующихся аморфных и кристаллических участков. Объединяясь в ассоциаты, макромолекулы образуют элементарные фибриллы, которые затем агрегируют в более крупные микрофибриллы диаметром 4-20 нм. Из этих микрофибрилл, в свою

очередь, образуются волокна целлюлозы диаметром 100-200 нм. Схематичное представление иерархичного строения целлюлозы представлено на рисунке 1.4 [14].

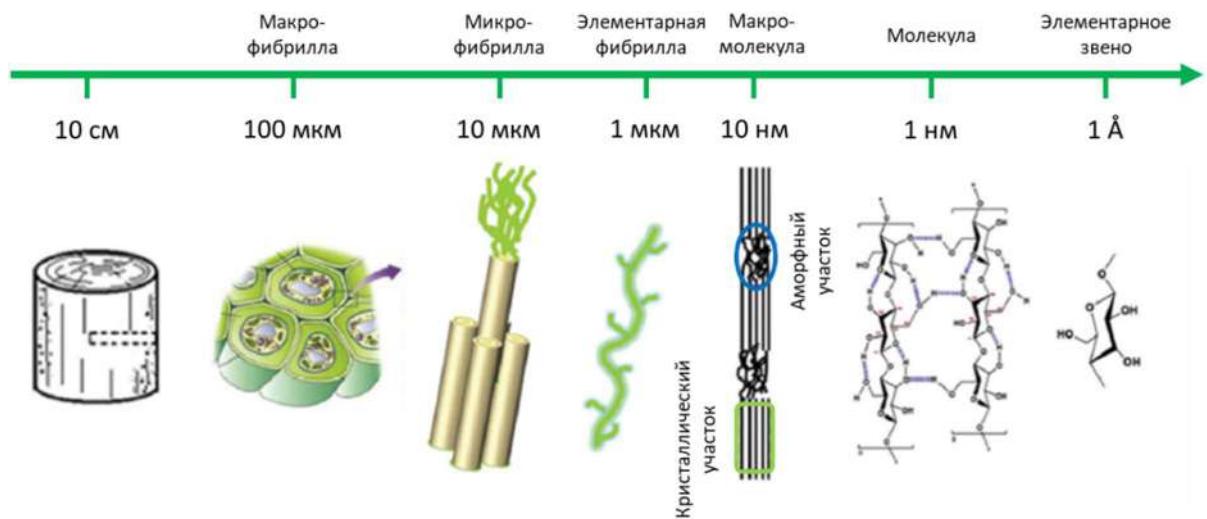


Рисунок 1.4 – Схема иерархического строения целлюлозы [14]

Многоуровневая организация – от прочных молекулярных связей до сложного переплетения фибрилл – и объясняет высокую прочность на разрыв и устойчивость целлюлозных материалов. Таким образом, целлюлоза – это уникальный в своём роде полимер, изучение свойств которого позволит получить широкий спектр биоразлагаемых материалов с множеством областей применения.

1.1.2. Особенности растворения целлюлозы

Непосредственная переработка целлюлозы, в отличие от большинства синтетических полимеров, невозможна. Во-первых, это связано с тем, что целлюлоза – неплавкий полимер. Температура перехода природного полимера в вязкотекучее состояние лежит значительно выше температуры начала его термического распада. Во-вторых, целлюлоза нерастворима в традиционных растворителях из-за наличия сильных водородных связей между гидроксильными группами.

На данный момент существует множество исследований, связанных с изучением способности целлюлозы растворяться в тех или иных растворителях [15,

16]. Однако растворение целлюлозы – довольно сложный производственный этап. Большинство известных систем растворителей имеют ограниченную способность растворения, т.е. только несколько процентов целлюлозы переходит в раствор. На процесс растворения целлюлозы влияет её кристалличность. Только аморфные участки целлюлозы являются реакционноспособными, и, соответственно, чем меньше их размер (а значит выше кристалличность), тем ниже реакционная способность целлюлозы [17].

Растворители целлюлозы подразделяют на три основные группы: прямые, реакционноспособные и комплексные растворители. На рисунке 1.5 представлена классификация наиболее распространенных растворителей целлюлозы и приведены некоторые примеры из них [11].



Рисунок 1.5 – Классификация растворителей целлюлозы [11]

Прямыми растворителями целлюлозы являются соединения, которые физически разрушают водородные связи между цепями целлюлозы, не вступая с ней в химические реакции и не образуя ковалентные связи. Растворение целлюлозы в реакционноспособных растворителях сопровождается образованием нестабильных производных целлюлозы – простых или сложных эфиров, ацеталей. В комплексных системах растворение происходит за счет образования устойчивых

комплексов (диолатокомплексов) между гидроксильными группами целлюлозы и молекулами растворителя, либо за счет кислотно-основных взаимодействий [11].

Рассмотрим более подробно некоторые из представленных систем.

Водно-щелочные растворители

Водные растворы гидроксида натрия являются классическим, но ограниченным по действию растворителем целлюлозы. Известно, что при определенных условиях – при концентрации щелочи от 7 до 11 масс.% и температуре 4°C и ниже – такая система способна растворять целлюлозу [18]. Однако эти водно-щелочные системы растворяют целлюлозу с относительно низкой степенью полимеризации (примерно до 250).

Установлено, что некоторые добавки улучшают растворимость целлюлозы и повышают стабильность готовых растворов. К ним относятся мочевина, тиомочевина, смесь тиомочевины и мочевины, а также полиэтиленгликоль [11].

Добавление мочевины к водно-щелочному раствору целлюлозы не вызывает химической реакции ни с гидроксидом натрия, ни с целлюлозой [19]. Растворение достигается за счет совместного действия компонентов, которые формируют в водной среде особый сольватный комплекс. Гидратированные ионы гидроксида натрия разрушают существующие меж- и внутримолекулярные водородные связи. Молекулы мочевины, окруженные гидратными оболочками, в свою очередь, окружают макромолекулы целлюлозы, тем самым предотвращая их повторную ассоциацию [11]. Однако, получаемые растворы довольно нестабильны и чувствительны к температуре, концентрации полимера и времени хранения.

Эффективность растворения целлюлозы в водно-щелочных системах определяется совокупностью факторов, главными из которых являются степень полимеризации, кристалличность и условия проведения процесса [20]. Соотношение этих факторов и рекомендации по выбору состава растворителя для целлюлозы с разными значениями СП и молекулярной массы представлены на рисунке 1.6.

СП	$M_w \cdot 10^{-4}$	Состав растворителя, % масс.
200	3,16	8% NaOH
250	3,95	9% NaOH
425	6,7	6% NaOH / 4% мочевина
500	7,9	6% NaOH / 5% тиомочевина
620	9,8	8% NaOH / 6,5% тиомочевина / 8% мочевина
690	10,97	9,5% NaOH / 4,5% тиомочевина
700	11,06	7% NaOH / 12% мочевина
835	13,19	9% NaOH / 1% ПЭГ
2500	39,5	4,2% LiOH / 12% мочевина

Рисунок 1.6 – Соответствие значений степени полимеризации и молекулярной массы (M_w) целлюлозы и состава водно-щелочной системы растворителя [11]

Водно-щелочные системы для растворения целлюлозы обладают двумя ключевыми преимуществами, определяющими их практическую ценность. Во-первых, это экономичность – основные компоненты таких систем являются дешевыми и доступными реагентами, что существенно снижает себестоимость процесса по сравнению с использованием дорогостоящих ионных жидкостей или сложных органических растворителей. Во-вторых, экологическая безопасность. Низкая токсичность и простота утилизации этих реагентов делают технологию более экологически предпочтительной. Однако необходимо учитывать и их недостатки, такие как ограниченная растворяющая способность (особенно для целлюлозы с высокой степенью полимеризации) и термическая нестабильность получаемых растворов [11].

Концентрированные водные растворы неорганических кислот

Целлюлоза растворима в концентрированных серной, соляной, фосфорной и азотной кислотах [11]. Процесс растворения сопровождается гетерогенным кислотным гидролизом, в ходе которого молекулы кислоты проникают в микрофибриллы целлюлозы. Ион гидроксония H_3O^+ , который образуется при диссоциации молекул кислоты, разрывает гликозидные связи внутри аморфных участков целлюлозы [21].

Кислотный гидролиз приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы. Этот процесс является наиболее часто используемым методом получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [22–25]. Побочной реакцией данного процесса является реакция этерификации с образованием эфирных связей C-O-S (в случае серной кислоты) (рисунок 1.7).

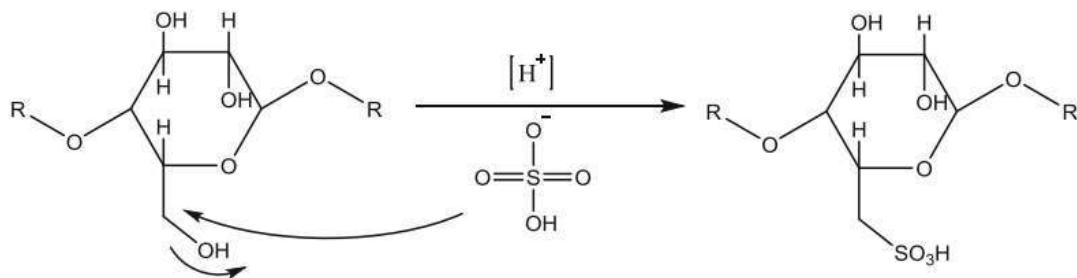


Рисунок 1.7 – Реакция этерификации целлюлозы с серной кислотой [25]

Наличие сульфатных групп обуславливает возможность образования стабильных коллоидных суспензий за счёт высокого отрицательного поверхностного заряда.

1.1.3. Методы получения гелей на основе целлюлозы

Благодаря своим свойствам целлюлоза и её производные используются для получения гелей, которые находят применение в различных областях, включая медицину [26–28], аддитивное производство [29, 30], пищевую промышленность [31] и др. Кроме того, получение геля (гелеобразование) является промежуточным этапом при получении аэрогелей. Данный этап оказывает значительное влияние на структуру конечного материала. Существует несколько различных способов получения геля целлюлозы. Выбор способа гелеобразования позволяет варьировать не только форму получаемого материала, но и его структурные свойства.

Целлюлозные гели могут быть получены путём химической или физической сшивки [32]. Химическая сшивка предполагает образование ковалентных связей между целлюлозными цепями. Этот метод позволяет создавать гели с высокой

механической прочностью, но требует использования токсичных сшивающих агентов [33].

Посредством реакции этерификации целлюлозные гели могут быть получены с использованием эпихлоргидрина (ЭХГ) в качестве сшивающего агента (рисунок 1.8).

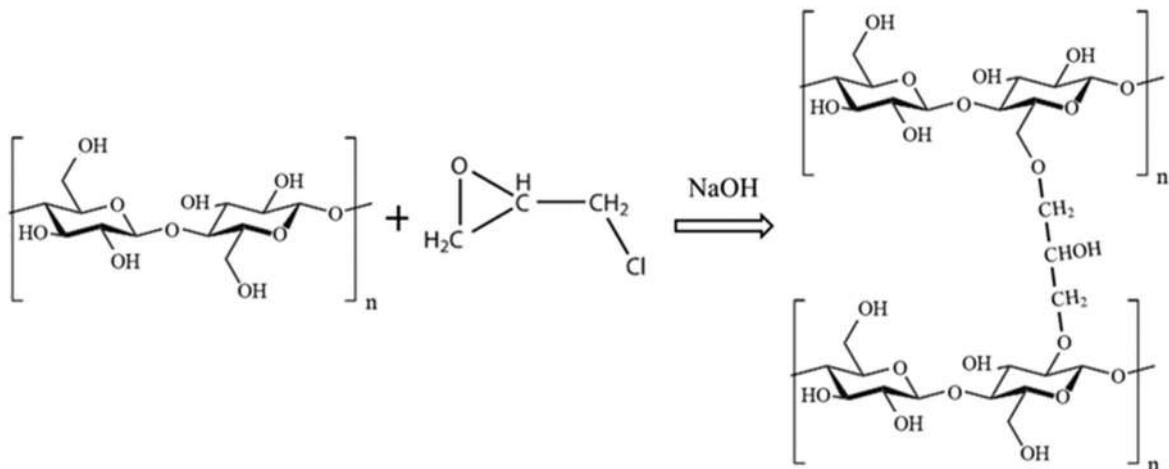


Рисунок 1.8 – Реакция этерификации целлюлозы с ЭХГ [34]

В работе [35] исследовалось влияние концентрации сшивающего агента, концентрации целлюлозы и температуры на процесс гелеобразования и свойства получаемого геля. Было выявлено, что на точку гелеобразования влияют температура, время хранения и концентрации. Время гелеобразования уменьшалось с увеличением концентрации ЭХГ или целлюлозы. Температура гелеобразования падала с 38 до 28°C при увеличении концентрации целлюлозы с 4 до 6 масс.%. По сравнению с чистыми целлюлозными материалами модуль сжатия полученных гидрогелей был значительно увеличен. Использование ЭХГ в качестве сшивающего агента позволяет контролировать свойства получаемых гелей. Однако, следует отметить, что данное вещество является высокотоксичным, поэтому его использование требует крайних мер предосторожности и ограничивает сферы применения получаемого материала.

Таким образом, из преимуществ использования химических сшивающих агентов при получении целлюлозных аэрогелей можно выделить улучшение

механических свойств материала, увеличение стабильности структуры. С другой стороны, большинство химических веществ, используемых в качестве сшивящих агентов, являются токсичными, что является существенным недостатком. Кроме того, некоторые сивающие агенты могут способствовать уменьшению пористости материала и препятствовать возможности его функционализации.

Получение гелей целлюлозы с использованием физической сшивки основано на нековалентных взаимодействиях, таких как, например, образование водородных связей. Этот метод прост и экологичен, так как не требует использования токсичных сивающих агентов.

Формирование геля может осуществляться посредством изменения pH среды. В работе [36] процесс гелеобразования инициировали изменением pH для получения целлюлозных аэрогелей. Для этого сперва целлюлозу растворяли в предварительно охлажденной до -12°C системе $\text{NaOH}/\text{мочевина}/\text{H}_2\text{O}$ в массовом соотношении 7:12:81. Полученный раствор выливали на стеклянную пластину, получая слой толщиной 0,5 мм, и погружали в водный раствор 5 масс.% H_2SO_4 при $0\text{--}60^{\circ}\text{C}$ на 5 мин. Происходил процесс гелеобразования за счёт изменения pH среды. Авторами было выявлено, что с ростом температуры светопропускания гидрогелей снижается. Уменьшение концентрации целлюлозы приводит к получению гидрогелей с более низкой механической прочностью.

Гелеобразование, вызванное изменением pH, является довольно распространенным методом получения гелей на основе целлюлозы [37–39]. Однако данный способ не лишен недостатков. Быстрое изменение pH может приводить к неравномерному гелеобразованию, что вызывает формирование неоднородной структуры с участками разной плотности и прочности. Управление изменением pH требует тщательного контроля, который трудно реализовать в промышленных масштабах. Для изменения pH используются сильные кислоты, остаточное количество которых может негативно сказаться на биосовместимости материала.

Ещё одним способом получения геля является криотропное гелеобразование [40]. Суть криотропного гелеобразования заключается в криогенной обработке

раствора, содержащего полимер. Данный процесс включает в себя фазовый переход «жидкость-твердое» (кристаллизацию) низкомолекулярного растворителя. Так как температуры замерзания растворителя и растворенного вещества отличаются – образуются две фазы. Кристаллизация растворителя приводит к локальному пересыщению раствора в объеме незамерзшей фазы (рисунок 1.9). Дальнейшее гелеобразование происходит за счет оттаивания кристаллов растворителя, а дополнительная спивка может достигаться путем регенерации (коагуляции) целлюлозы, вызванной погружением замороженных образцов в антирастворитель (например, этанол). Стоит отметить, что стадия заморозки является решающим этапом как для самого процесса гелеобразования, так и для конечных свойств получаемого материала. Основными параметрами процесса являются температура и скорость замерзания. От этих параметров зависит размер кристаллов замерзшей фазы и, следовательно, размер пор конечной структуры. Таким образом, данный способ гелеобразования позволяет получить высокопористый материал без использования токсичных веществ. Недостатком данного способа является сложность организации процесса.

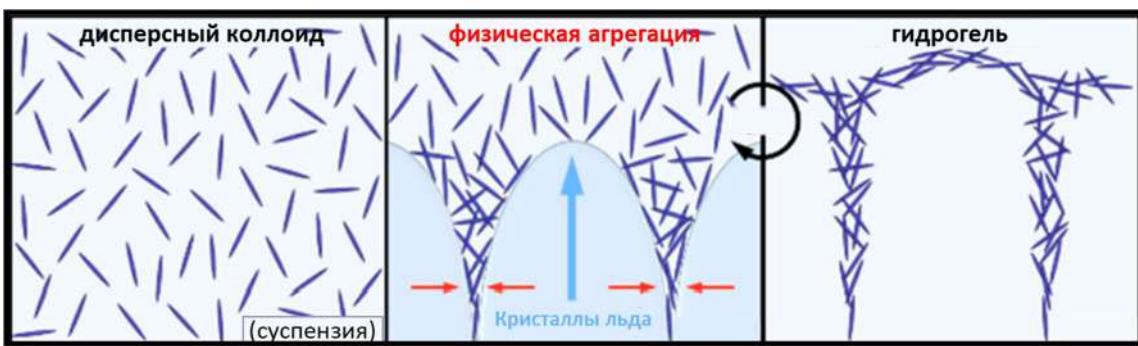


Рисунок 1.9 – Механизм криотропного гелеобразования

Многообещающим методом получения геля целлюлозы является гелеобразование, вызванное введением диоксида углерода под давлением [41]. С повышением давления увеличивается растворимость CO_2 в воде [42], что приводит к образованию слабой угольной кислоты. При этом происходит понижение pH среды, которое в большинстве случаев индуцирует процесс гелеобразования (рисунок 1.10).

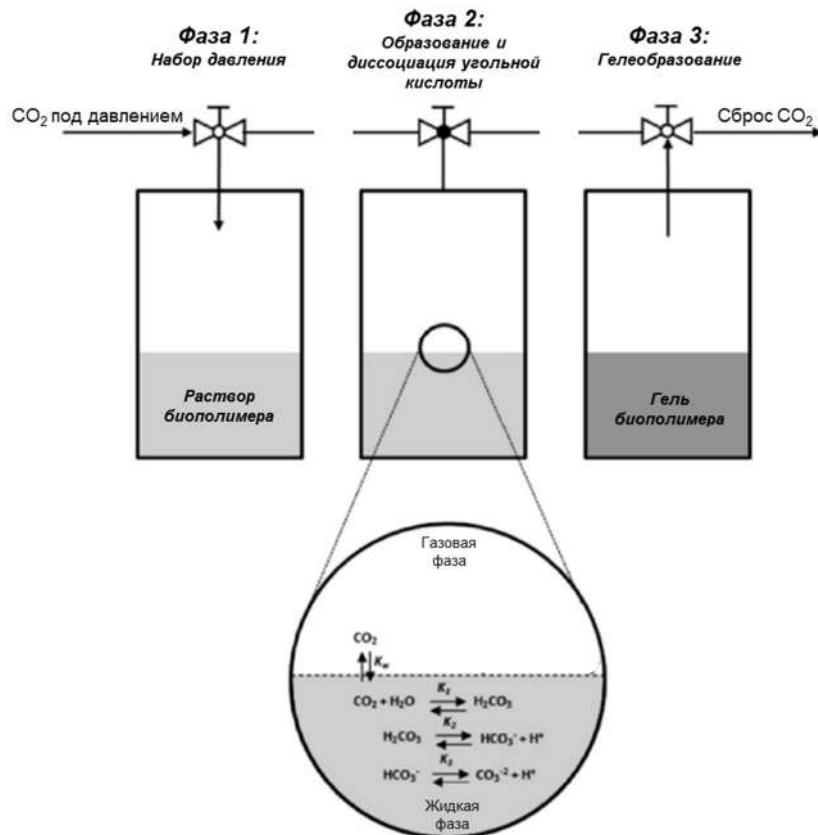


Рисунок 1.10 – Схема гелеобразования, вызванного введением CO_2 под давлением давления

Данный способ гелеобразования был применен для получения гелей биополимеров, таких как альгинат [43], фиброн [44], хитозан [45], коллаген [46] и др. Введение CO_2 под давлением позволяет получить стабильный гель с однородной структурой. Диоксид углерода является нетоксичным, доступным и легко удаляемым агентом. Кроме того, среди преимуществ можно выделить возможность совмещения этапов получения аэрогеля в одном аппарате (гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка) [43].

1.1.4. Аэрогели на основе целлюлозы: особенности процессов получения

Аэрогели представляют собой класс высокопористых наноструктурированных материалов с такими характеристиками, как низкая плотность, высокая пористость, высокая удельная площадь поверхности [47]. С момента их открытия были разработаны и исследованы аэрогели, полученные из различных видов сырья. На основе целлюлозы аэрогели стали получать

относительно недавно – в начале 2000-х гг. [48, 49] – и интерес к ним из года в год возрастает. Причины повышенного внимания заключаются в спросе на производство материалов из экологичных и возобновляемых ресурсов, в их уникальных структурных характеристиках, а также в простоте функционализации. Аэрогели на основе целлюлозы помимо высокой пористости (от 84,0 до 99,9%), низкой плотности (от 0,001 до 0,35 г/см³) и высокой удельной площади поверхности (10-975 м²/г) демонстрируют превосходную прочность на сжатие (в диапазоне от 5,2 до 16,67 МПа) [50].

Общая схема получения аэрогелей на основе целлюлозы включает в себя следующие этапы: растворение биополимера, гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка. Первые два этапа были подробно рассмотрены в разделах 1.1.2 и 1.1.3.

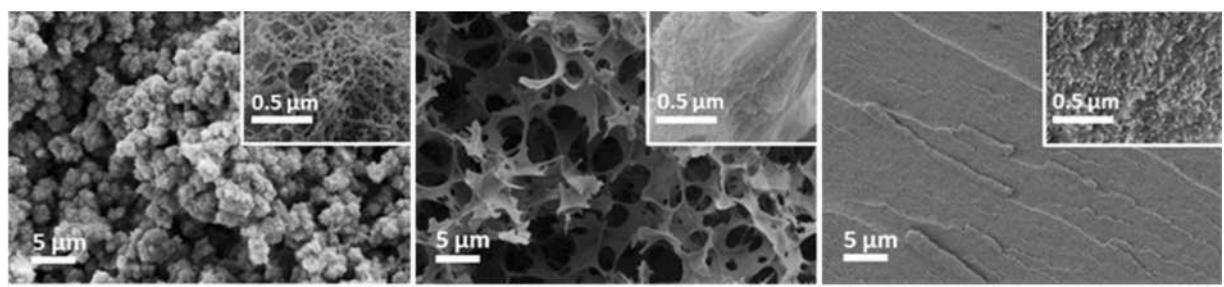
Для проведения процесса сверхкритической сушки важно чтобы растворитель в порах геля смешивался со сверхкритическим диоксидом углерода. Так как целлюлозные гели обычно получают в водной среде, которая не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода, необходим промежуточный этап – замена воды на растворитель, который смешивается и образует гомогенную смесь со сверхкритическим диоксидом углерода. Для этого наиболее часто используются органические растворители, такие как этиловый спирт, ацетон и изопропиловый спирт [51, 52]. Процесс замены растворителя является крайне важным, так как даже незначительное количество воды в порах геля приводит к формированию материала с ухудшенными свойствами – более высокой плотностью, меньшей удельной площадью поверхности и пористости.

Завершающим этапом получения аэрогелей на основе целлюлозы является сверхкритическая сушка. При получении аэрогелей важно, чтобы растворитель из пор геля был удален без разрушения пористой структуры. В работе [53] с использованием различных способов сушки – сверхкритическая, сублимационная и вакуумная – были получены пористые материалы на основе целлюлозы. На рисунке 1.11 представлены внешний вид и снимки сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) полученных материалов на основе целлюлозы. Авторами работы показано, что испарительная вакуумная сушка происходит медленно и вызывает сильное капиллярное давление, приложенное к стенкам пор, вследствие чего происходит сильная объёмная усадка материала (около 90%). Сублимационная сушка позволяет избежать сильной усадки, но полученный материал образован преимущественно макропорами и обладает низкой удельной площадью поверхности. Сушка с использованием сверхкритического CO_2 позволяет получить наноструктурированные аэрогели с удельной площадью поверхности около $300 \text{ m}^2/\text{г}$. Между внутренней структурой аэрогелей и криогелей существует значительная разница. Сушка с использованием сверхкритического CO_2 сохраняет внутреннюю пористость, образованную при гелеобразовании, в то время как рост кристаллов льда во время замораживания (предварительный этап сублимационной сушки) приводит к образованию крупных пор и листообразной структуры. Таким образом, в работе было продемонстрировано, что сверхкритическая сушка в лучшей степени позволяет сохранить пористую структуру.



(a)



(б)

Рисунок 1.11 – Внешний вид (а) и СЭМ-снимки (б) материалов на основе целлюлозы, полученных с использованием различных способов сушки

Особенность сверхкритической сушки заключается в том, что она позволяет избежать возникновения капиллярных сил на стенках пор, разрушающих структуру [54]. Это достигается за счет использования в качестве сушильного агента сверхкритического флюида (СКФ). Вещество находится в состоянии сверхкритического флюида при параметрах выше критической точки. Сверхкритические флюиды сочетают в себе свойства, критически важные для эффективного процесса сушки: низкую вязкость и высокую диффузию для быстрого массопереноса, отсутствие межфазного натяжения для предотвращения разрушения пор, высокую плотность и растворяющую способность для эффективного удаления растворителя [55, 56]. Эта уникальная комбинация делает сверхкритические флюиды незаменимыми для получения высокопористых материалов, таких как аэрогели.

Наиболее распространенным сушильным агентом для проведения процесса сверхкритической сушки является диоксид углерода, так как он обладает низкими и легкодостижимыми параметрами критической точки ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$, $P_c = 7,4 \text{ МПа}$) [57, 58]. Кроме того, диоксид углерода является дешевым, экологически безопасным соединением и легко может быть удален из системы при понижении давления. Сушку с использованием сверхкритического CO_2 в качестве сушильного агента называют низкотемпературной сверхкритической сушкой. При реализации высокотемпературной сверхкритической сушки достигаются параметры температуры и давления выше критической точки растворителя, содержащегося в порах геля (спирт или ацетон) [59]. Поскольку критическая температура растворителя высока, данный способ сушки не подходит для термочувствительных материалов. Таким образом, низкотемпературная сушка с использованием CO_2 является наиболее предпочтительным и широко распространенным методом благодаря своей безопасности, мягкости условий и применимости к широкому классу материалов [60].

1.2. Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез – это метод получения материалов или модификации их свойств с использованием воды или водных растворов при повышенных температуре (выше 100 °C) и давлении (выше 1 атм) [61]. Этот процесс происходит в закрытых системах (автоклавах), где создаются условия, имитирующие гидротермальные процессы, которые проходят в недрах Земли и обуславливают формирование руд и минералов. Повышение температуры и давления при проведении гидротермальных процессов приводит к значительному изменению свойств воды. Гидротермальный синтез используется для проведения широкого спектра химических процессов, включая получение наночастиц [62, 63], экстракцию [64], переработку отходов [65, 66] и т.д. Кроме того, гидротермальные технологии применяются для модификации биополимеров, таких как целлюлоза [67].

1.2.1. Свойства воды в сверх- и субкритическом состоянии

Главным образом, при проведении гидротермального синтеза вода находится в суб- или сверхкритическом состоянии. Критическая точка воды определяется следующими параметрами: температура (T_C) 374 °C, давление (P_C) 22,1 МПа (221 бар). Вода находится в субкритическом состоянии при температуре от 100 °C до 374 °C и под давлением, достаточным для предотвращения ее кипения. В этом состоянии вода сохраняет жидкую фазу, но ее свойства значительно изменяются по сравнению с водой при нормальных условиях. В сверхкритическом состоянии вода находится при параметрах выше критической точки [68, 69] (рисунок 1.12).

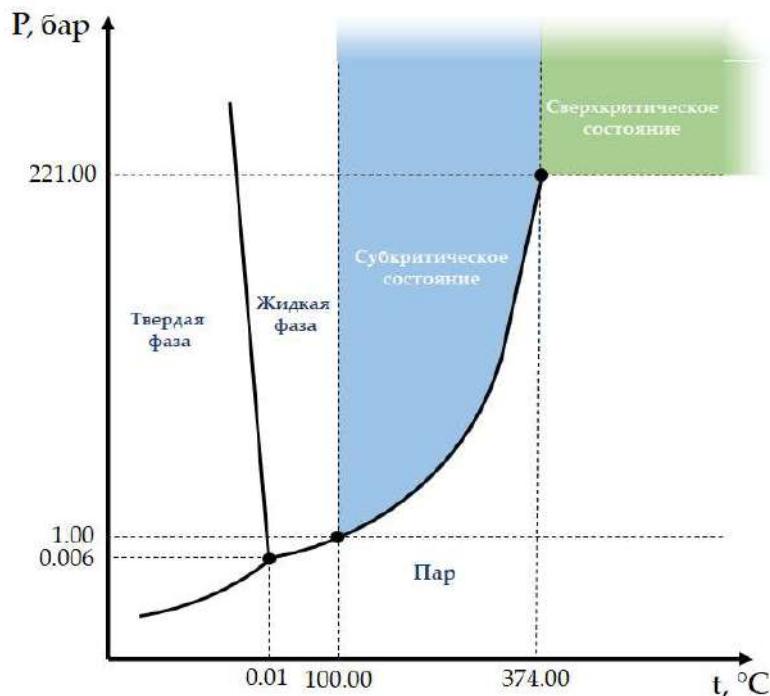


Рисунок 1.12 – Фазовая диаграмма состояния воды

Физико-химические свойства воды при повышенных параметрах существенно отличаются от её свойств при нормальных условиях (температура 25 °C, давление 0,1 МПа (1 бар)). Свойства воды главным образом обусловлены наличием водородных связей. Водородные связи создают сильное межмолекулярное взаимодействие, что требует значительной энергии для их разрыва. Благодаря этому вода имеет относительно высокие температуры кипения (100 °C) и плавления (0 °C) по сравнению с другими соединениями аналогичного состава и структуры [57]. При переходе к критической точке водородные связи разрушаются, что обуславливает изменение физико-химических свойств воды [70]. На рисунке 1.13 приведен график зависимости диэлектрической проницаемости, плотности и ионного произведения воды от температуры при давлении 24 МПа [68]. Из приведенного графика видно, что в субкритической области константа ионизации возрастает и достигает максимума. Это позволяет говорить о повышенной реакционной способности воды в субкритическом состоянии.

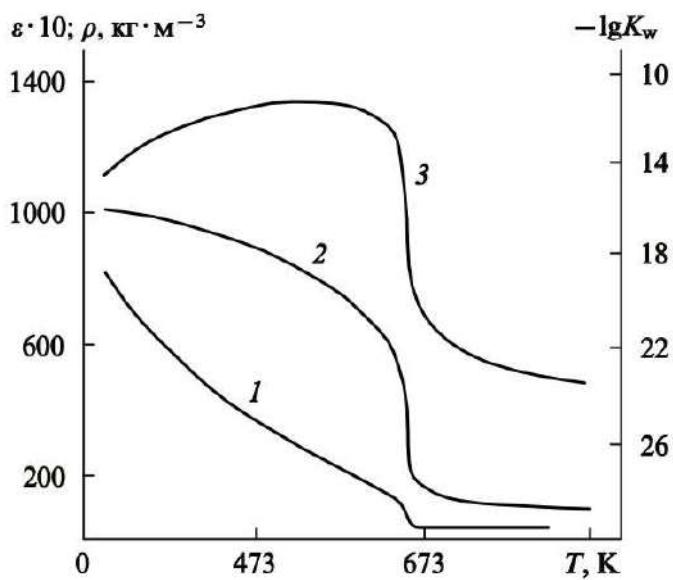


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1), плотности (2) и ионного произведения воды (3) при давлении 24 МПа [68]

Диэлектрическая проницаемость воды при нормальных условиях равна ~ 80 . С ростом температуры при постоянном давлении она непрерывно уменьшается и в сверхкритическом состоянии близка к 6. Это изменение диэлектрической проницаемости влияет на свойства воды как растворителя и в сверхкритической области вода становится неполярным растворителем. Это позволяет растворять неполярные соединения, такие как углеводороды [69, 71].

Плотность воды является одной из ключевых физических характеристик, которая значительно изменяется при переходе в суб- и сверхкритическое состояние. При стандартных условиях плотность воды составляет около $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$. При переходе в субкритическое состояние плотность воды уменьшается с повышением температуры, но остается достаточно высокой благодаря сохраняющимся водородным связям. Это связано с тем, что при повышении температуры молекулы воды начинают двигаться быстрее, и водородные связи частично разрушаются, что приводит к увеличению среднего расстояния между молекулами и снижению плотности [68, 69].

В сверхкритическом состоянии плотность воды может варьироваться в широких пределах в зависимости от температуры и давления. В сверхкритическом

состоянии вода становится чрезвычайно сжимаемой, и её плотность может быть как близкой к плотности жидкости, так и к плотности газа (например, при температуре 400 °С и давлении 25 МПа плотность воды составляет около 600 кг/м³, а при температуре 700 °С и давлении 25 МПа плотность может быть менее 100 кг/м³, что близко к плотности газа) [68, 69].

При переходе в суб- и сверхкритическое состояние с снижением плотности происходит снижение вязкости воды и увеличение диффузионной способности, что, в свою очередь, влияет на транспортные характеристики воды [68].

1.2.2. Установки для проведения гидротермального синтеза

Эффективность и результат проведения гидротермального синтеза в условиях суб- и сверхкритической воды требуют не только учета уникальных физико-химических свойств воды, но и тщательного контроля всего комплекса технологических и аппаратурных параметров. Проведение процессов гидротермального синтеза требует использования специального оборудования, рассчитанного на работу при высоких параметрах (температуры и давления). Кроме того, вода в суб- и сверхкритическом состоянии обладает высокой коррозийной активностью, что необходимо учитывать при выборе материала реактора.

Установки для гидротермального синтеза обычно состоят из следующих основных компонентов [72]:

- Автоклав (реактор): основной элемент установки, представляющий собой герметичный сосуд, способный выдерживать высокие температуры и давления. Автоклавы изготавливаются из материалов, устойчивых к коррозии, таких как нержавеющая сталь, титан или сплавы на основе никеля.
- Система нагрева и контроля температуры.
- Система контроля давления. Включает манометры, клапаны и датчики для контроля и регулирования давления внутри автоклава.

Процессы с использованием суб- и сверхкритической воды могут быть проведены в периодических, полунепрерывных и непрерывных реакторах [73]. Периодические реакторы являются наиболее простыми в использовании и широко применяются для предварительных исследований. На рисунке 1.14 представлена схема типичной установки с реактором периодического действия. Они представляют собой герметичные емкости, в которые загружаются реагенты и вода, после чего реактор нагревается до заданной температуры. Нагрев реактора может осуществляться путем погружения реактора в песчаную ванну или в печь, либо с использованием нагревательных рубашек. Это, в свою очередь, препятствует точному контролю времени реакции, так как нагрев и охлаждение занимают значительное время, что приводит к началу гидролиза до достижения целевой температуры.

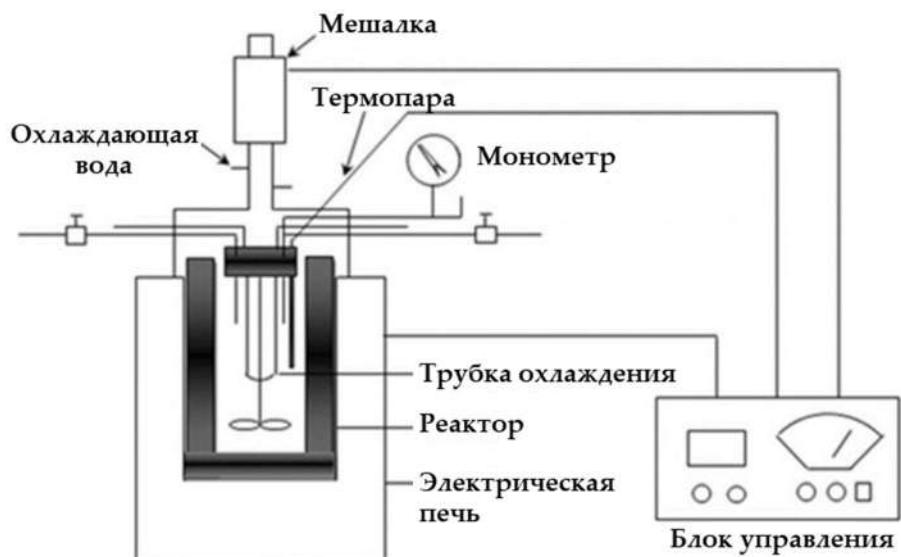


Рисунок 1.14 – Принципиальная схема гидротермального реактора периодического действия

[74]

Давление в реакторе периодического действия может регулироваться степенью заполнения реактора (рисунок 1.15) при изохорном нагревании, либо с помощью внешнего насоса.

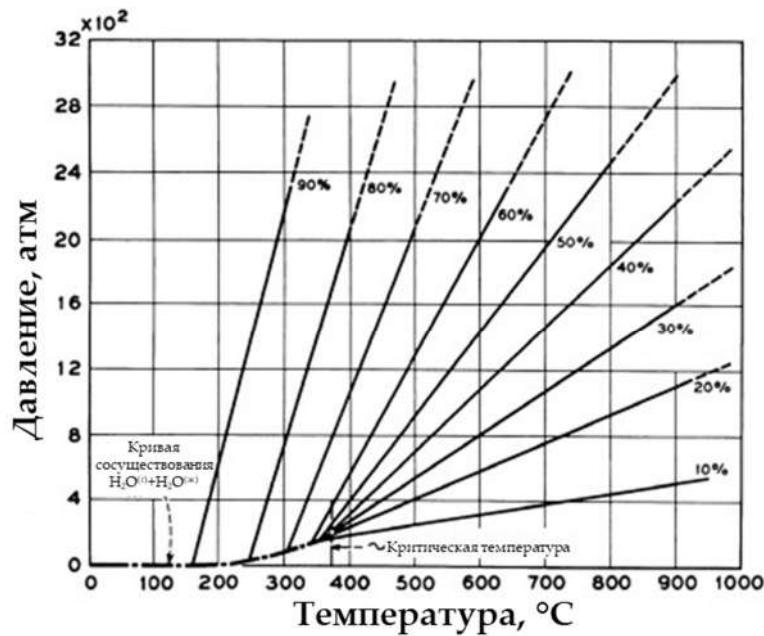


Рисунок 1.15 – Диаграмма зависимости давления от температуры и степени заполнения реактора

В работе [75] разработана установка для гидротермального синтеза с одновременным ультразвуковым воздействием высокой мощности. Схема установки представлена на рисунке 1.16.

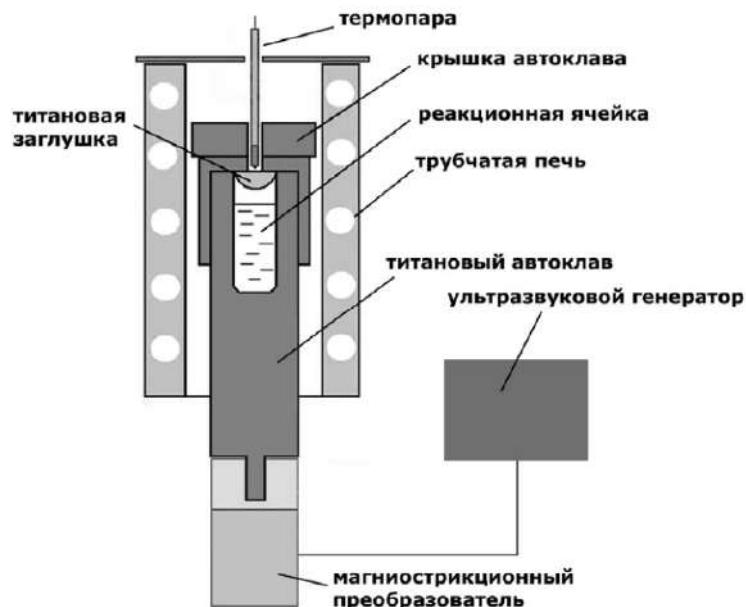


Рисунок 1.16 – Схема установки для гидротермально-ультразвукового синтеза высокодисперсных оксидных порошков [75]

Установка включает в себя титановый реактор, оснащённый фиксирующим затвором и заглушкой. Автоклав соединен с магнитострикционным преобразователем ПМС-1-1, который подключен к ультразвуковому генератору УЗГ-3-0,4 (мощность 400 Вт). Нагрев реакционной ячейки осуществляется с помощью трубчатой электрической печи. Ультразвуковая мощность в ячейке составляет примерно 10 Вт/см³. В данной работе [75] показано, что использование ультразвукового воздействия в ходе гидротермальной обработки аморфных гидроксидов металлов позволяет значительно ускорить процесс их кристаллизации с образованием диоксидов. Это связано с тем, что акустическая кавитация в жидкой среде при ультразвуковой обработке приводит к образованию дополнительных центров зародышеобразования и ускорению роста частиц новой фазы.

Полунепрерывные реакторы

Полунепрерывные реакторные системы представляют установки, в которых один или несколько реагентов подаются или удаляются непрерывно, в то время как другие компоненты остаются в реакторе в течение всего процесса. Ключевой особенностью данных систем является возможность контролировать параметры (температуру, давление, концентрации) и минимизировать вторичные процессы, такие как разложение промежуточных продуктов [73].

Установка полунепрерывного действия, описанная в работе [76], представляет собой реактор, предназначенный для гидролиза целлюлозы. Принципиальная схема представлена на рисунке 1.17. Реактор представляет собой цилиндрический сосуд объёмом 3,6 мл (материал: SUS 316). Система включает в себя резервуары с дистиллированной водой, из которых жидкость подается с помощью насоса высокого давления. Один насос направляет воду через нагревательную спираль, расположенную в соляной бане, где она нагревается до температуры 250–310 °С, а второй насос подаёт охлаждающую воду на выход реактора для предотвращения вторичного разложения продуктов. В реакторе предусмотрены прокладки-фильтры с размером пор 5 мкм для предотвращения

уноса твердого продукта. Перед началом работы воздух в системе заменяется азотом, а давление поддерживается на уровне 9,8 МПа с помощью регулятора.

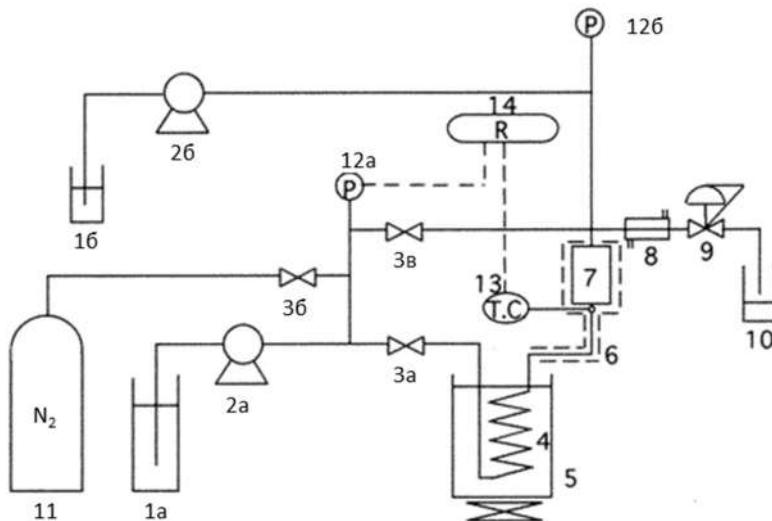


Рисунок 1.17 – Принципиальная схема реактора с проточным водоподготовительным оборудованием: 1а, б – резервуар с водой; 2а, б – насос высокого давления; 3а-в – клапан; 4 – нагревательный змеевик; 5 – соляная ванна; 6 – линейный нагреватель; 7 – реактор; 8 – охладитель; 9 – регулятор давления; 10 – ресивер; 11 – баллон с азотом; 12а, б – манометр; 13 – термопара; 14 – контроллер [76]

Нагретая вода непрерывно поступает в реактор, где происходит гидролиз целлюлозы с образованием олиго- и полисахаридов. Продукты реакции вымываются из реактора, охлаждаются и разделяются на растворимую и нерастворимую в воде фракции. Температура и скорость потока воды регулируются для контроля степени полимеризации продуктов.

Непрерывные реакторы

Реакторы непрерывного действия представляют собой технологические системы, в которых подача реагентов и отвод продуктов происходят постоянно в течение всего процесса. В таких реакторах устанавливается стационарный режим работы с поддержанием постоянных параметров – температуры, давления, концентрации веществ и времени пребывания. Конструктивно они часто выполняются в виде трубчатых или колонных аппаратов, где реагенты последовательно проходят зоны реакции [73].

В работе [77, 78] авторами была создана и запущена оригинальная экспериментальная установка проточного действия для обезвреживания промышленного водного стока в условиях реакционной смеси при сверхкритических параметрах. На рисунке 1.18 представлена схема установки.

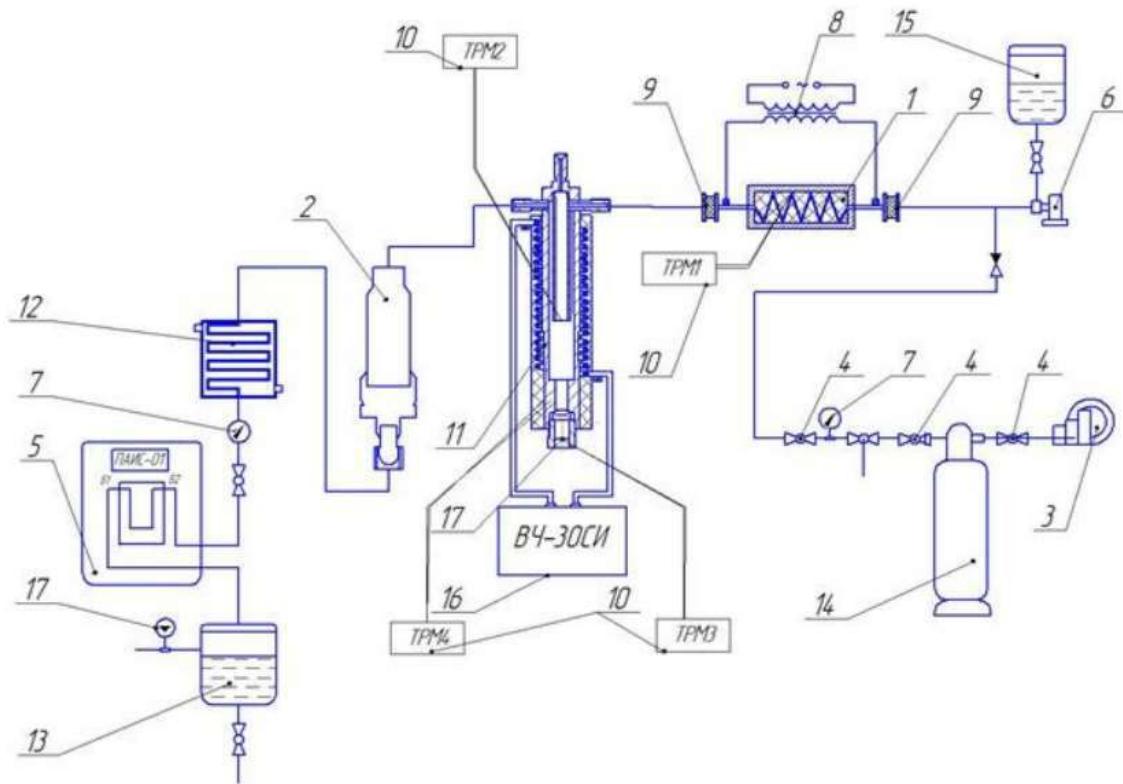


Рисунок 1.18 – Схема проточной установки для обезвреживания водного стока: 1 – теплообменник для нагрева водного стока; 2 – каталитический участок; 3 – компрессор воздушный; 4 – вентиль; 5 – pH метр; 6 – насос высокого давления; 7 – манометр; 8 – понижающий трансформатор; 9 – токоизолирующий элемент; 10 – датчик температуры (термопара); 11 – реактор с индукционным нагревом; 12 – холодильник; 13 – емкость сбора очищенного стока; 14 – ресивер; 15 – емкость загрузки неочищенного стока; 16 – камера для сбора неорганического остатка; 17 – расходомер [77, 78]

Установка непрерывного действия оснащена проточным реактором (11), работающим в температурном диапазоне 400-600°C и при давлении 22,5 МПа. Процесс в реакторе может осуществляться как с неподвижным слоем катализатора, так и без него. Неочищенный водный сток из емкости (15) поступает на насос высокого давления (6), где сжимается до целевого давления, после чего поступает

в теплообменник (1) для нагрева до сверхкритической температуры. Затем раствор поступает в реактор (11), где протекает реакция водного окисления. Ключевым преимуществом данной установки является применение высокочастотного индукционного нагрева, обеспечивающего быстрый и равномерный нагрев реакционной среды в реакторе, что значительно сокращает время реакции и повышает производительность процесса [77, 78].

Реактор гидротермального синтеза, описанный в патенте [79], представляет собой установку непрерывного действия, предназначенную для проведения процессов синтеза в условиях высоких температур и давлений (рисунок 1.19).

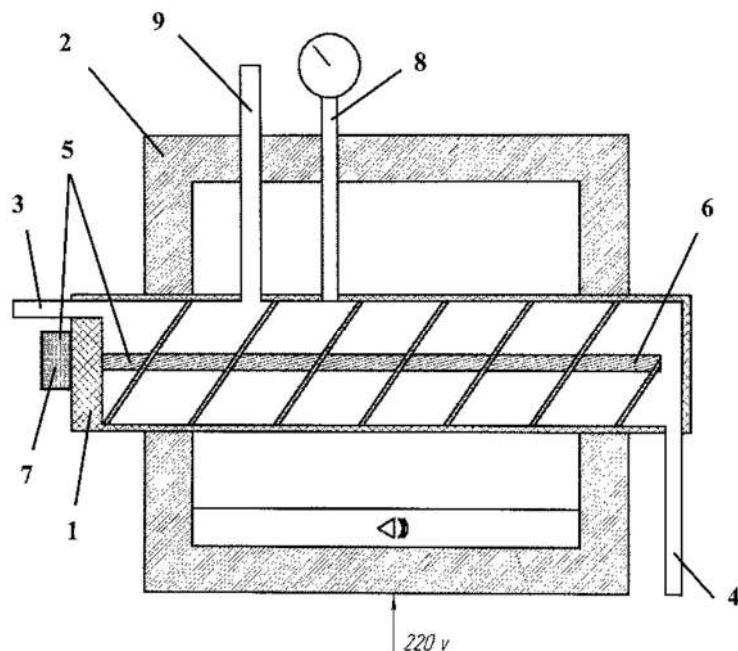


Рисунок 1.19 – Реактор гидротермального синтеза: 1 – цилиндрическая емкость; 2 – объемный микроволновый излучатель; 3 – устройство для непрерывного ввода жидкой реакционной смеси реагентов; 4 – устройство для вывода продукта; 5 – средство перемешивания компонентов; 6 – шнек; 7 – привод; 8 – датчик температуры; 9 – устройство для отвода газов [79]

Гидротермальный реактор непрерывного действия включает горизонтально расположенную цилиндрическую реакционную камеру, размещенную внутри объемного микроволнового излучателя. Конструктивной особенностью является выведение торцевых частей реакционной камеры за пределы излучателя. На входном торце установлен узел подачи жидкой реакционной смеси, а на выходном

– устройство отвода готового продукта. Реакционная камера оснащена системой перемешивания компонентов и газоотводным устройством для удаления образующихся в процессе синтеза газообразных продуктов. Датчик температуры, установленный в системе, обеспечивает контроль теплового режима процесса. Такая компоновка позволяет организовать непрерывный технологический процесс гидротермального синтеза с микроволновым нагревом реакционной среды [79].

Авторами работ [80, 81] была спроектирована и собрана установка для сверхбыстрого гидролиза целлюлозы в сверхкритической воде. Принципиальная схема экспериментальной установки и трехмерная модель реактора представлены на рисунке 1.20.

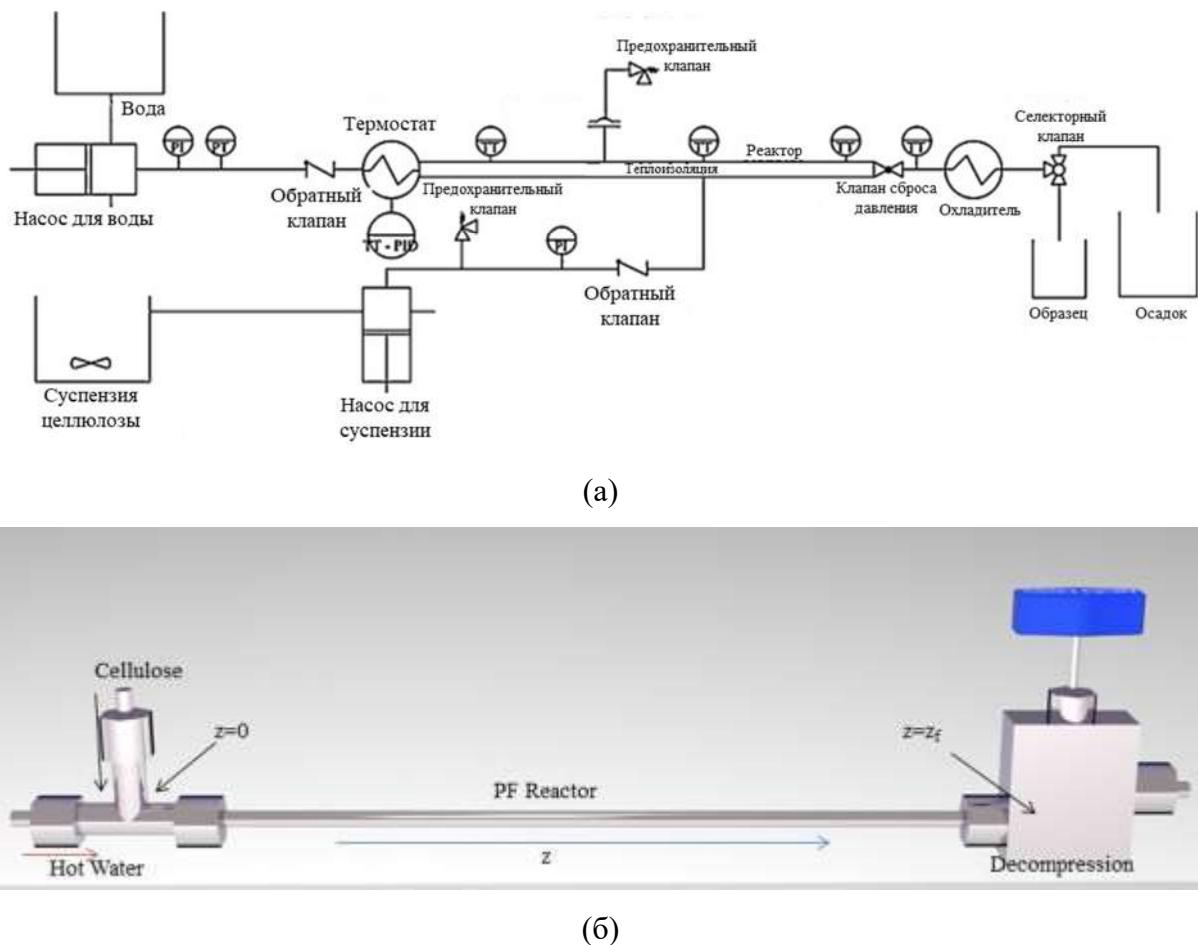


Рисунок 1.20 – Принципиальная схема экспериментальной установки (а) и трехмерная модель реактора (б) [80, 81]

Основной особенностью установки является возможность точного контроля времени пребывания реагентов в реакторе, что позволяет минимизировать

образование побочных продуктов и достигать высокой селективности по целевым компонентам. Реактор работает при температурах до 400 °С и давлениях до 25 МПа, с временем пребывания от 0,004 до 30 секунд. Установка состоит из нескольких ключевых компонентов. Сначала суспензия целлюлозы в воде (7,5 масс.%) подается в реактор с помощью насоса. Нагрев происходит мгновенно за счет смешивания холодной суспензии с потоком горячей воды под высоким давлением в Т-образном соединении, что позволяет быстро достичь целевой температуры реакции. Реактор представляет собой трубку из никелевого сплава различной длины и диаметра, что позволяет варьировать объем реактора и время пребывания. Охлаждение продуктов реакции происходит мгновенно путем декомпрессии с помощью высокотемпературного клапана, что останавливает реакции и предотвращает дальнейшую деградацию целевых компонентов. После клапана установлен теплообменник для доведения температуры продуктов до комнатной.

1.2.3. Переработка целлюлозы в суб- и сверхкритической воде

Целлюлоза, являясь самым распространенным возобновляемым биополимером на Земле, представляет собой важный ресурс для производства широкого спектра продуктов, включая биотопливо, реагенты и функциональные материалы [82–84]. Традиционные методы переработки целлюлозы, такие как кислотный и ферментативный гидролиз, имеют ряд ограничений, включая высокую стоимость, использование токсичных реагентов и необходимость сложной очистки. Альтернативным способом переработки целлюлозы является гидролиз в суб- и сверхкритической воде [85].

Вода в суб- и сверхкритических условиях способна частично или полностью растворять целлюлозу. Гидролиз целлюлозы происходит за счёт разрыва гликозидных связей, что приводит к образованию олигомеров и мономеров глюкозы. В зависимости от фазы воды гидролиз целлюлозы протекает по разным механизмам. В работе [86] показано, что при гидролизе в субкритической воде в

первую очередь разрушаются аморфные области целлюлозы, что приводит к увеличению кристалличности оставшегося материала. В сверхкритических условиях целлюлоза набухает, что усиливает её растворение. В работах [87–89] показано, что гидролиз целлюлозы в сверхкритической воде происходит с высокой скоростью, что позволяет значительно сократить время реакции по сравнению с традиционными методами. Основными продуктами гидролиза целлюлозы в сверхкритической воде являются глюкоза и олигомеры, которые могут далее разлагаться на вторичные продукты, такие как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), фурфурол и органические кислоты. В работе [81] разработан реактор для гидролиза целлюлозы, который позволяет достичь высоких выходов вторичных продуктов за счёт очень короткого времени реакции (0,03 с). Скорость растворения целлюлозы в субкритической воде медленная, поэтому требуется больше времени для образования олигомеров с низкой степенью полимеризации. В то же время неполный гидролиз целлюлозы в условиях субкритической воды открывает возможность для получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ).

Авторами работ [90, 91] впервые была предложена методика получения НКЦ с использованием субкритической воды. В качестве исходного материала использовалась микрокристаллическая целлюлоза. Реакции проводились в 100-мл реакторе из нержавеющей стали, работающем в периодическом режиме. Был проведен анализ влияния температуры и давления на процесс гидролиза целлюлозы в субкритической воде. Авторы использовали экспериментальный план, варьируя температуру (120–200°C) и давление (8,1–20,3 МПа), и установили, что выход НКЦ увеличивается с ростом давления. Влияние времени гидролиза не исследовалось, все эксперименты были проведены в течение 60 мин. Максимальный выход конечного продукта был получен при температуре 120°C и давлении 20,3 МПа и составил 21,9%. С использованием данного метода были получены нанокристаллы целлюлозы с диаметром 40–62 нм и длиной около 189–258 нм. Характеристики полученных нанокристаллов, такие как

криSTALLичность (79% по данным рентгеновской дифракции) и термическая стабильность (начало разложения при 300°C), были сопоставимы с характеристиками НКЦ, полученными традиционными методами.

Кроме того, авторы статьи [90] оценили потребности в ресурсах и энергии для разработанного метода получения НКЦ и сравнили его с традиционным – кислотным гидролизом. На рисунке 1.21 показаны схемы материальных и энергетических потоков для обоих методов, учитывающие одинаковое количество обработанного сырья, одинаковый выход НКЦ и время реакции.

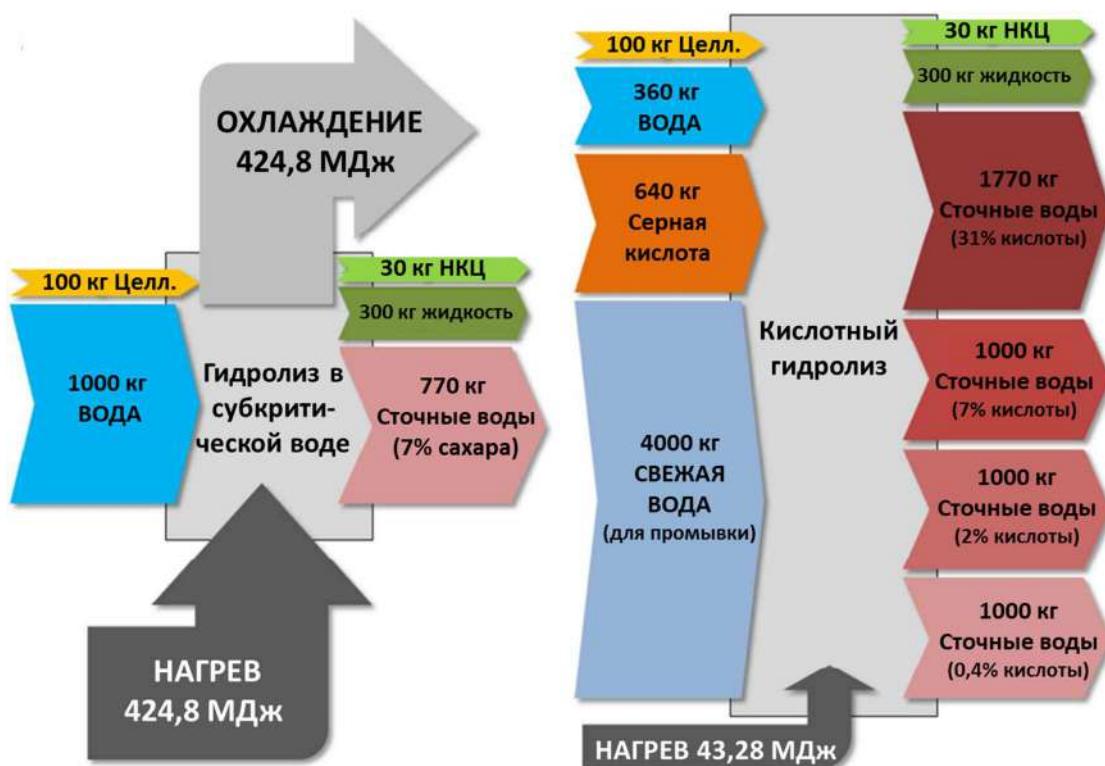


Рисунок 1.21 – Схемы материальных и энергетических потоков для двух методов получения НКЦ: гидролиза в субкритической воде и кислотного гидролиза [90]

Основным преимуществом предложенного процесса гидролиза в субкритической воде является минимальное потребление воды, которая расходуется исключительно на проведение самой реакции. Согласно расчетам, тепловая энергия, необходимая для осуществления гидролиза, составляет 424,8 МДж. Аналогичное количество энергии подлежит отводу при охлаждении реакционной смеси.

Хотя энергозатратность традиционного кислотного гидролиза для получения НКЦ существенно ниже (43,2 МДж) по сравнению с новым методом, данный подход включает высокий расход реагентов, а именно: 640 кг кислоты на 100 кг исходного сырья. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость последующих стадий промывки, приводящих к образованию значительных объемов сточных вод, требующих сложной очистки перед их рециркуляцией или утилизацией.

Комплексный анализ материально-энергетического баланса ключевой стадии производства, включая стоимость химических реагентов, демонстрирует, что предлагаемый в работе [90] процесс позволяет получать НКЦ с теоретической стоимостью в 77 раз ниже, чем при использовании классического кислотного гидролиза.

В работе [92] был разработан метод получения НКЦ из древесной биомассы, основанный на кислотно-катализируемом гидролизе в субкритической воде с применением 1 масс.% фосфорной кислоты. В рамках работы изучалась зависимость характеристик конечного продукта от ключевых параметров процесса: температуры (120-170 °C), давления (14,0-20,3 МПа) и продолжительности реакции (60-120 минут). В ходе исследований было выявлено, что температура оказывает значительное влияние на размер частиц и уровень термической стабильности НКЦ, тогда как величина давления оказывала основное влияние на степень гидролиза. Полученные образцы НКЦ характеризовались степенью кристалличности приблизительно 70% и демонстрировали более высокую термическую стабильность по сравнению с образцами, полученными методом традиционного кислотного гидролиза.

Таким образом, гидролиз в субкритической воде является перспективным, экологичным и экономически выгодным методом получения НКЦ. Однако, ключевым ограничением метода является относительно низкий выход целевого продукта. Перспективным направлением для преодоления данной проблемы

является систематическое исследование влияния параметров процесса (таких как температура, давление, время гидролиза) с целью его оптимизации.

1.3.Применение функциональных материалов на основе целлюлозы

Благодаря своим уникальным свойствам, целлюлоза находит применение во многих отраслях промышленности. Среди них биомедицина и фармацевтика [93–95], разработка биотоплив [96], гибкой электроники [97], аддитивные технологии [98], очистка воды [99, 100] и многое другое.

Аэрогели на основе целлюлозы могут быть использованы, например, в качестве систем доставки активных фармацевтических субстанций (АФС). Высокая пористость и высокий объём мезопор аэрогеля позволяют достичь высокой загрузки АФС в аморфном состоянии, что способствует улучшенной абсорбции препарата. Так, в работах [101, 102] был получен аэрогель на основе целлюлозы загруженный ресвератролом для лечения остеоартрита. Результаты показали, что полученное средство доставки АФС эффективно снижает уровни воспалительных факторов. Авторами работы [103] исследовалось получение каркасов на основе целлюлозного аэрогеля, нагруженных ризедронатом, для регенерации костей. Загрузка пористых каркасов препаратом, ингибирующими резорбцию кости, способствует более эффективному лечению костных дефектов.

В строительстве аэрогели на основе целлюлозы могут использоваться в качестве конструкционных материалов для пассивного дневного радиационного охлаждения зданий. В работе [104] авторами было исследовано получение такого материала. Было показано, что полученные аэрогели позволяют достичь максимальной температуры охлаждения 7,2 °С и демонстрируют прочность на осевое сжатие 1,9 МПа. В течение 3-х месяцев не наблюдалось значительного ухудшения эффективности охлаждения. Использование аэрогелей на основе целлюлозы позволяет сэкономить 52,7% энергии по сравнению с базовыми способами охлаждения.

Следует отметить ещё одну немаловажную область применения аэрогелей на основе целлюлозы – очистка воды от загрязнений. Сочетание высокой прочности, химической инертности, большого количества гидроксильных групп на поверхности и высокой удельной площади поверхности делает целлюлозу очень перспективным материалом для изготовления сорбентов и фильтров для селективного удаления загрязнителей из промышленных и питьевых вод. Так, например, в работе [105] сообщается о получении устойчивого, гибкого и гидрофобного сорбента для очистки воды на основе целлюлозного аэрогеля, покрытого наночастицами меди. Получаемый материал может избирательно и быстро собирать маслянистые загрязнения, демонстрируя высокие сорбционную ёмкость и скорость поглощения масла. Авторами работы [106] был получен аэрогель путем переработки вторичного целлюлозного волокна. Материал был функционализирован метилтриметоксисиланом для повышения его гидрофобности и олеофильности. Полученный аэрогель продемонстрировал высокую сорбционную ёмкость 18,4, 18,5 и 20,5 г/г при сорбции трех различных видов сырой нефти. Это указывает на то, что материал является перспективным для очистки разливов нефти.

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) характеризуется высокими показателями прочности на растяжение (7-10 ГПа) и модуля Юнга (110–220 ГПа) [107]. Благодаря низкой плотности (около 1,5-1,6 г/см³) и высоким механическим свойствам, НКЦ является идеальным армирующим агентом для создания лёгких и прочных композиционных материалов в пищевой промышленности, очистке воды и строительстве. Так, например, для получения биоразлагаемых пищевых упаковок перспективным материалом является биокомпазиционные пленки, армированные НКЦ [108]. Авторами работы [109] была получена пищевая упаковка с функцией УФ-защиты на основе полностью возобновляемых материалов – лигнина и НКЦ. Пленка с содержанием 2 масс.% НКЦ показала 100% поглощение во всех диапазонах УФ-излучения, увеличение Модуля Юнга до 94 МПа и предела прочности при растяжении до 4,2 МПа.

НКЦ может быть применена для улучшения механических и антибактериальных свойств мембран для очистки воды [110–112]. В рамках исследования [111] методом электропрядения были получены нанокомпозитные мембранны на основе полиэтерсульфона, модифицированные нанокристаллической целлюлозой. Установлено, что введение НКЦ в количестве 0,5 масс.% приводит к увеличению потока чистой воды на 73% – с 136 до 235 л/м²·ч – по сравнению с немодифицированной мембраной. Кроме того, мембрана с НКЦ продемонстрировала эффективность удаления бактерий *E. coli* до 62%. Полученные данные свидетельствуют о том, что НКЦ выступает в роли многофункционального модификатора, улучшающего морфологию и селективные свойства мембран.

Следует отметить, что НКЦ нетоксична, не вызывает иммунного ответа и аллергических реакций, что открывает широкие возможности для ее применения в медицине и фармацевтике [113]. Например, в качестве ранозаживляющих покрытий могут быть использованы гидрогели на основе желатина, коллагена, акриламида и т.д. Однако основным недостатком таких гидрогелей является слабая механическая прочность, что ограничивает их применение. В ряде работ для улучшения механических и функциональных характеристик гидрогелей используется НКЦ в качестве армирующего наполнителя. Например, в работе [114] в результате добавления НКЦ в состав коллагенового гидрогеля улучшились механические свойства, увеличилась водоудерживающая способность и снизилась скорость деградации. В работе [115] добавление НКЦ в состав гидрогеля на основе желатина способствовало получению стабильных, многослойных структур с четкой геометрией без деформации, увеличению механической прочности (прочность на сжатие выросла с 11,13 до 14,88 кПа, а модуль упругости увеличился с 6,48 кПа до 8,15 кПа), замедлению скорости деградации.

1.4. Постановка цели и задач исследования

Целью работы является разработка процессов переработки целлюлозы в суб- и сверхкритических флюидах и получения наноструктурированных материалов на ее основе.

Для достижения поставленной цели были сформированы следующие научно-технические задачи:

1. Экспериментальное исследование процесса переработки целлюлозы в субкритической воде. Исследование влияния параметров процесса на выход продукта и его характеристики.
2. Исследование процесса получения аэрогелей с использованием сверхкритической сушки при варьировании подходов к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Исследование влияния концентраций исходных компонентов и параметров процесса на структуру аэрогелей.
3. Исследование процесса переработки бумажных отходов для получения высокопористого материала на основе целлюлозы. Аналитические исследования полученных образцов, оценка факторов, влияющих на характеристики образцов. Оценка эффективности полученных материалов в качестве сорбентов нефти.
4. Разработка клеточно-автоматной модели процесса сорбции нефти высокопористыми материалами на основе целлюлозы.
5. Расчет экономических затрат на процессы получения высокопористых материалов на основе целлюлозы из вторичного сырья для полупромышленного производства.

Для решения поставленных задач была сформирована стратегия их решения (рисунок 1.22):



Рисунок 1.22 – Стратегия решения поставленных задач

Глава 2. Гидротермальный процесс переработки целлюлозы в субкритической воде

В данной главе приводятся результаты исследования процесса переработки целлюлозы и получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с использованием гидролиза в субкритической воде. Данный метод представляет собой экологичную альтернативу традиционному методу получения НКЦ – кислотному гидролизу. В главе приведены результаты исследования влияния параметров (температуры, давления и времени) ведения процесса гидролиза на выход и характеристики получаемого материала.

2.1. Описание установки для проведения гидротермального процесса

Работа с водой в суб- и сверхкритическом состоянии предполагает использование специального оборудования, рассчитанного на работу при повышенных давлении и температуре. Процесс гидролиза осуществляется на установке периодического действия, включающей аппарат высокого давления объемом 300 мл. На рисунке 2.1 представлены внешний вид и технологическая схема установки.

Работа с водой при повышенных температуре и давлении предполагает использование реактора, изготовленного из высокопрочного и устойчивого к коррозии материала. В данной установке корпус и крышка реактора изготовлены из стали AISI 316Ti – нержавеющей стали, в составе которой содержится титан. Данная марка отличается высокой коррозионной стойкостью в условиях повышенной агрессивности. На рисунке 2.2 представлена конструкция установки.

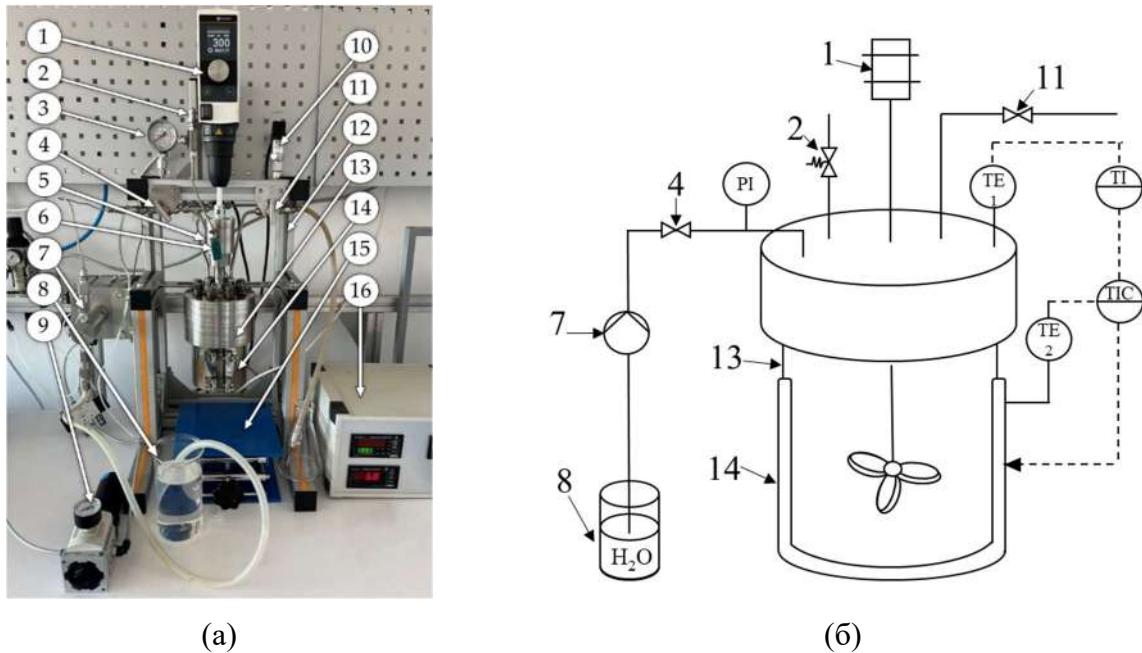


Рисунок 2.1 – Внешний вид (а) и принципиальная схема (б) установки для переработки целлюлозы в субкритической воде: 1 – привод мешалки; 2 – предохранительный клапан; 3 – манометр; 4 – вентиль входа; 5 – мешалка; 6 – термопара; 7 – плунжерный насос; 8 – емкость с водой; 9 – редуктор; 10 – датчик давления; 11 – вентиль выхода; 12 – рама; 13 – реактор; 14 – нагревательная рубашка; 15 – подъемный столик; 16 – контроллер; PI – манометр; TIC – регулятор температуры; TE1, TE2 – термопары; TI – датчик

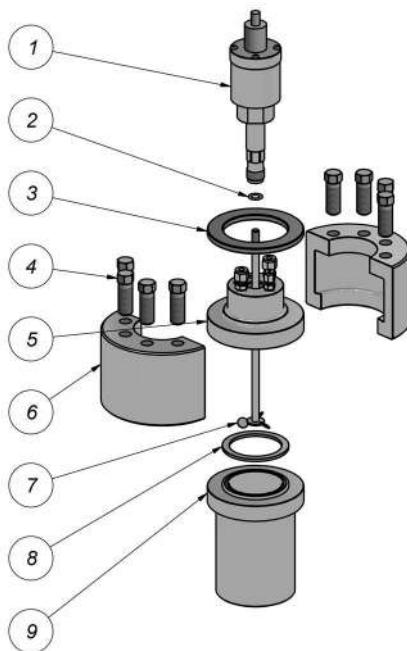


Рисунок 2.2 – Конструкция реактора для работы с водой в суб- и сверхкритическом состоянии: 1 – магнитная муфта; 2 – уплотнение; 3 – кольцо компрессионное; 4 – болт нажимной М16; 5 – крышка (AISI 316Ti); 6 – полухомут (12Х18Н10Т); 7 – мешалка (AISI 316); 8 – уплотнение (спирально-навитая прокладка); 9 – корпус (AISI 316Ti)

Крышка реактора оснащена тремя портами, один из которых предназначен для мешалки. Два других порта обеспечивают присоединение входного и выходного патрубков.

Магнитная муфта обеспечивает вращение мешалки за счет сил магнитного поля, т.е. без механического воздействия. Использование магнитной муфты позволяет работать с агрессивными средами за счет создания герметичных условий проведения процесса.

В аппарате реализована возможность поддержания заданной температуры и давления. Температура внутри аппарата определяется с помощью термопары, давление измеряется с помощью датчика давления PIEZUS и манометра A-flow EN 837-1. Нагрев аппарата осуществляется с помощью нагревательной рубашки. Установка оснащена плунжерным насосом для подачи воды в систему. Данные о давлении и температуре внутри реактора и о температуре на рубашке поступают на блок управления. Максимальная рабочая температура установки составляет 500°C, а максимальное рабочее давление – 25 МПа.

2.2. Процесс получения наноцеллюлозы путем переработки целлюлозы в субкритической воде

Общая схема процесса переработки целлюлозы в субкритической воде состоит из нескольких основных этапов: гидролиз в субкритической воде; очистка от побочных продуктов реакции и непрореагировавшего исходного материала (МКЦ), сушка [116, 117]. На рисунке 2.3 представлена методика получения нанокристаллической целлюлозы путем переработки целлюлозы в субкритической воде.

Для проведения процесса переработки на первом этапе загружают исходный материал (МКЦ) в реактор и заполняют дистиллированной водой, после чего аппарат герметично закрывают и нагревают до заданной температуры при перемешивании лопастной мешалкой со скоростью 300 об/мин. При нагреве давление внутри реактора повышается. Кроме того, для повышения давления

используется насос. Процесс проводят в течение заданного времени с момента установления температуры и давления.



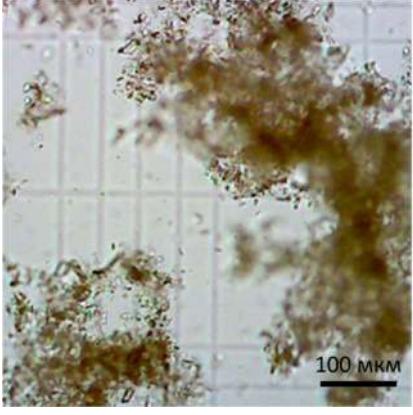
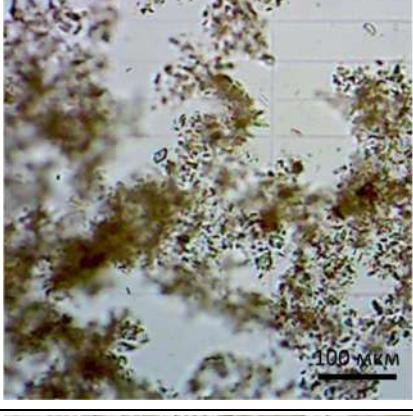
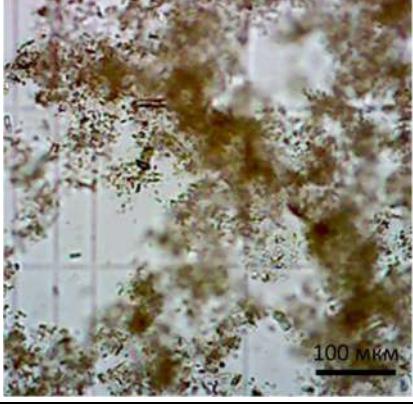
Рисунок 2.3 – Схема переработки целлюлозы в субкритической воде

На втором этапе охлажденную до комнатной температуры суспензию подвергают фильтрации с целью разделения раствора, содержащего побочные продукты реакции, от осадка. Для этого используют систему из колбы Бунзена, воронки Бюхнера и нейлонового фильтра с диаметром пор 1 мкм. Третий этап заключается в отмывке осадка от побочных соединений, образующихся при гидролизе. Для этого осадок, оставшийся на нейлоновом фильтре, промывают 1,5 литрами дистиллированной воды.

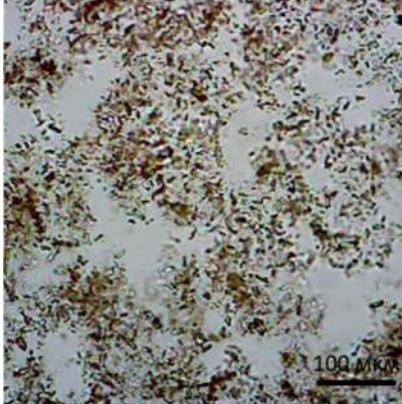
Далее осадок собирают с фильтра, разбавляют водой и обрабатывают с использованием ультразвукового диспергатора Bandelin SONOPULS HD 4100. Данный этап необходим для диспергирования образующихся агломератов и

разделения нанокристаллов целлюлозы от непрореагировавшей МКЦ. Используемый диспергатор имеет следующие характеристики: мощность 100 Вт, рабочая частота 20 кПа. Для обеспечения эффективного диспергирования образующихся агломератов осуществлялся подбор параметров ультразвукового диспергирования (амплитуда и продолжительность). В таблице 2.1 приведены параметры варьирования и результаты диспергирования, полученные с использованием оптической микроскопии.

Таблица 2.1 – Исследование влияния параметров ультразвукового диспергирования

Время, мин	Амплитуда, %	Снимок оптической микроскопии после УЗ-диспергирования
5	50	
10	50	
5	80	

Продолжение Таблицы 2.1

Время, мин	Амплитуда, %	Снимок оптической микроскопии после УЗ-диспергирования
10	80	 100 мкм
7,5	65	 100 мкм

Из данных, приведенных в Таблица 2.1, можно сделать вывод о том, что наилучший результат по диспергированию агломератов был достигнут при амплитуде 65% и продолжительности 7,5 минут.

После проведения ультразвуковой обработки полученную суспензию подвергают фильтрации с использованием системы из колбы Бунзена, воронки Бюхнера и стекловолоконного фильтра с диаметром пор 1 мкм. При этом нанокристаллы целлюлозы проходят через фильтр, а ретентат задерживается на его поверхности.

Заключительный этап включает сушку нанокристаллов целлюлозы. Для этого полученную суспензию замораживают в морозильной камере в течение суток при температуре $T = -26^{\circ}\text{C}$, после чего подвергают сублимационной сушке с использованием лиофилизатора CoolSafe 100-9. Процесс сушки проводят в течение 48 часов при остаточном давлении менее 200Па и ступенчатом увеличении

температуры от 0 до 25°C с шагом $\Delta T = 5°C$. Данный способ позволяет сохранить структуру наноцеллюлозы и минимизировать агломерацию частиц.

2.3. Влияние параметров проведения гидротермального процесса переработки целлюлозы на выход нанокристаллической целлюлозы

Был использован полный факторный эксперимент 2^3 . В качестве переменных (факторов) рассматривались три ключевых параметра процесса гидролиза в субкритической воде: давление, температура и продолжительность процесса. Варьирование каждого фактора проводилось на двух уровнях. В таблице 2.2 представлен план экспериментов и соответствующие экспериментальные значения выхода целевого продукта. Расчет выхода Y для каждого эксперимента проводился в соответствии с формулой (2.1):

$$Y = \frac{m_{\text{НКЦ}}}{C_{\text{МКЦ}} \cdot m_{\text{МКЦ}}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{МКЦ}}$ и $m_{\text{НКЦ}}$ – массы исходной микрокристаллической целлюлозы и полученного продукта соответственно, г; $C_{\text{МКЦ}}$ – индекс кристалличности микрокристаллической целлюлозы (41,5%).

Таблица 2.2 – Влияние параметров проведения процесса гидролиза целлюлозы в субкритической воде на выход наноцеллюлозы

№ опыта	Температура (z_1), °C	Давление (z_2), МПа	Время реакции (z_3), ч	Выход (Y), %
1	200	20	3	32,0
2	160	20	3	7,2
3	200	10	3	14,0
4	160	10	3	3,4
5	200	20	1	8,4
6	160	20	1	4,1
7	200	10	1	6,7
8	160	10	1	1,7

На рисунке 2.4 представлен трехмерный график зависимости выхода НКЦ от плотности воды и длительности процесса.

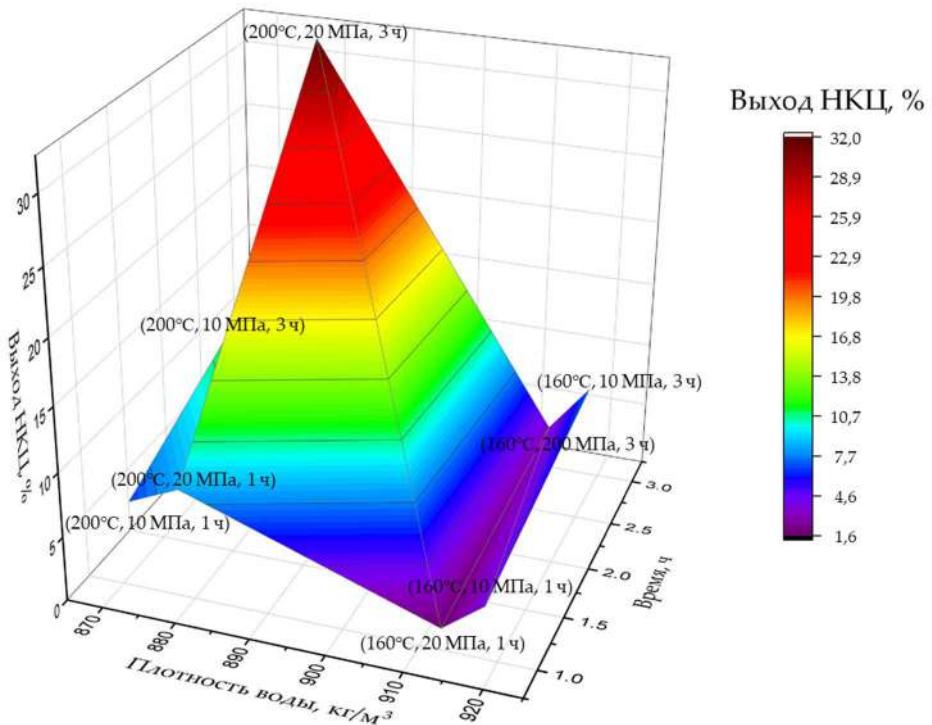


Рисунок 2.4 – График зависимости выхода НКЦ от плотности воды и длительности процесса

По полученным данным выход продукта повышается с увеличением температуры, давления и длительности процесса. Максимальный выход, составивший 32,0%, был получен при параметрах гидролиза: 200°C, 20 МПа, 3 ч. Следует отметить, что данное значение превышает ранее достигнутые в работах [90, 91].

Для выявления уравнения зависимости выхода НКЦ от варьируемых параметров процесса гидролиза в субкритической воде был использован линейный регрессионный анализ полученных результатов. Помимо основных экспериментов была проведена дополнительная серия из трех опытов в центре плана. Координаты центра плана рассчитывались согласно формуле (2.2) [118, 119]:

$$z_i^0 = \frac{z_i^{\max} + z_i^{\min}}{2} \quad (2.2)$$

где z_i^{\max} – значение фактора на верхнем уровне; z_i^{\min} – значение фактора на нижнем уровне.

Параметры и результаты дополнительной серии опытов показаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры и результаты дополнительной серии опытов

№ опыта	Температура (z_1^0), °C	Давление (z_2^0), МПа	Время реакции (z_3^0), ч	Выход, %
9	180	15	2	9,9
10	180	15	2	9,4
11	180	15	2	12,3

Переход от z_1, \dots, z_i к новым переменным - x_1, \dots, x_i осуществляется при помощи линейного преобразования (2.3):

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \quad (2.3)$$

где Δz_i – интервал варьирования по оси z_i определяемый по формуле (2.4):

$$\Delta z_i = \frac{z_i^{\max} - z_i^{\min}}{2} \quad (2.4)$$

При планировании эксперимента фактор x_i принимает два кодированных значения: +1 – для максимального уровня и -1 – для минимального. Координаты центра плана совпадают с началом координат и равны нулю.

Для получения регрессионного уравнения строится матрица планирования эксперимента в безразмерных величинах, которая обладает свойствами (2.5-2.7):

$$\sum_{i=1}^N x_{ui} x_{ji} = 0; u \neq j; j = 0, 1, \dots, k \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} = 0; j = 1, 2, \dots, k; j \neq 0 \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N; j = 0, 1, \dots, k \quad (2.7)$$

Таким образом, коэффициенты уравнения регрессии b_j рассчитываются как скалярное произведение векторов u и x_i , деленное на количество опытов N в соответствии с формулой (2.8) [118]:

$$b_j = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_{ji} \cdot y_i) \quad (2.8)$$

По результатам дополнительной серии опытов определяется дисперсия воспроизводимости $S_{\text{воспр}}^2$, по которой проверяется значимость коэффициентов регрессии и адекватность регрессионного уравнения. Для этого используется формула (2.9):

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{f_{\text{воспр}}} \quad (2.9)$$

Для определения числа степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f_{\text{воспр}}$ используют формулу (2.10):

$$f_{\text{воспр}} = n - 1, \quad (2.10)$$

где n – количество параллельных испытаний в дополнительной серии опытов.

Все коэффициенты уравнения регрессии оцениваются с одинаковой точностью, величина которой определяется по формуле (2.11):

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}} \quad (2.11)$$

Для проверки значимости каждого коэффициента уравнения регрессии применяется критерий Стьюдента, расчетное значение которого находится по формуле (2.12):

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (2.12)$$

Коэффициент регрессии считается статистически значимым, если расчетное значение t -критерия Стьюдента превышает табличное значение $t_{\text{табл}}(p, f_{\text{воспр}})$. Число степеней свободы дисперсии воспроизводимости определяют на основе параллельных испытаний в дополнительной серии опытов по формуле (2.10). При отсутствии заданного уровня значимости используется значение $p = 0,05$.

Адекватность уравнения регрессии оценивается с помощью F -критерия Фишера, расчетное значение которого определяется по формуле (2.13):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}, \quad (2.13)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, рассчитывается по формуле (2.14):

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{f_{\text{ад}}} \quad (2.14)$$

Для определения числа степеней свободы дисперсии адекватности $f_{\text{ад}}$ используют формулу (2.15).

$$f_{\text{ад}} = N - l, \quad (2.15)$$

где N – число испытаний в основной серии опытов, l – количество значимых коэффициентов уравнения регрессии.

В таблице 2.4 приведены значения коэффициентов регрессионного уравнения, рассчитанные по формуле (2.8), и критерий Стьюдента для оценки значимости этих коэффициентов, рассчитанный по формуле (2.12).

Таблица 2.4 – Оценка значимости коэффициентов регрессионного уравнения

b_j	Значение b_j	t_j
b_0	9,69	17,67
b_1	5,59	10,19
b_2	3,24	5,91
b_3	4,46	8,14
b_{12}	1,69	3,08
b_{23}	2,21	4,04
b_{13}	3,26	5,95
b_{123}	1,86	3,40

Табличное значение t -критерия Стьюдента для данного случая составляет $t_{\text{табл}}(0,05;2) = 4,3$. Статистически значимыми, исходя из условия $|b_i| > b_{\text{табл}}$, являются коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{13}$. Следовательно, уравнение регрессии, описывающее зависимость выхода наноцеллюлозы от параметров гидролиза имеет вид (2.16):

$$\hat{y} = 9,69 + 5,59 \cdot x_1 + 3,24 \cdot x_2 + 4,46 \cdot x_3 + 3,26 \cdot x_1 \cdot x_3, \quad (2.16)$$

где \hat{y} – выход НКЦ после переработки целлюлозы, %; x_1 – температура, °C; x_2 – давление, МПа, x_3 – время процесса, ч.

Проверка адекватности по F-критерию Фишера показала, что расчетное значение $F_{\text{расч}}=12,6$ меньше табличного $F_{\text{табл}}(3;2)=19,2$. Таким образом, полученное уравнение регрессии адекватно описывает экспериментальные данные.

Анализ полученного уравнения регрессии показывает, что температура оказывает наибольшее влияние на выход конечного продукта. Установленная зависимость применима для прогнозирования выхода нанокристаллической целлюлозы в исследованном диапазоне значений.

Поскольку наибольший выход в основной серии опытов был получен при максимальных параметрах процесса, были проведены дополнительные эксперименты с увеличением температуры и длительности процесса (12-13 опыты). Полученные данные представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Влияние более высоких параметров проведения процесса гидролиза целлюлозы в субкритической воде на выход наноцеллюлозы

№ Опыта	Температура, °C	Давление, МПа	Время, ч	Выход, %
12	250	20	3	6,8
13	200	20	6	5,4

Экспериментальные данные демонстрируют, что при увеличении температуры до 250°C (12 опыт) и длительности процесса до 6 ч (13 опыт) наблюдается снижение выхода целевого продукта. Предположительно, это связано с жесткими условиями проведения гидролиза, в результате чего происходит разложение не только аморфных участков целлюлозы, но и кристаллических. Это приводит к сокращению выхода целевого продукта вследствие его частичного превращения в низкомолекулярные соединения.

Таким образом, было исследовано влияние параметров ведения процесса на выход НКЦ и максимальное значение было достигнуто при следующих параметрах: 200°C, 20 МПа, 3 ч.

2.4.Исследование структурных характеристик нанокристаллической целлюлозы, полученной гидролизом в субкритической воде

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

Полученные образцы наноцеллюлозы и исходное сырье (МКЦ) были проанализированы методом ИК-спектроскопии, результаты которой представлены на рисунке 2.5. ИК-спектры поглощения были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Пикам в диапазоне 3650–3000 см^{-1} соответствуют валентные колебания гидроксильных групп О-Н, участвующие в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях [120]. Волновым числом в интервале 2840–3000 см^{-1} соответствует пик СН связей. К деформационным колебаниям ОН-групп относится пик в области 1610-1640 см^{-1} [121]. При волновых числах 1370–1430 см^{-1} наблюдаются деформационные колебания метильных CH_2 -групп [120]. Валентным колебаниям связей С-О-С соответствует пик в области волновых чисел 1310–1000 см^{-1} . Деформационные внеплоскостные колебания наблюдаются в интервале 615–571 см^{-1} соответствуют деформационным внеплоскостным колебаниям групп ОН [117]. В случае образца, полученном при температуре 250°C наблюдается появление пика, соответствующего альдегидным группам С=О в интервале 1765–1645 см^{-1} .

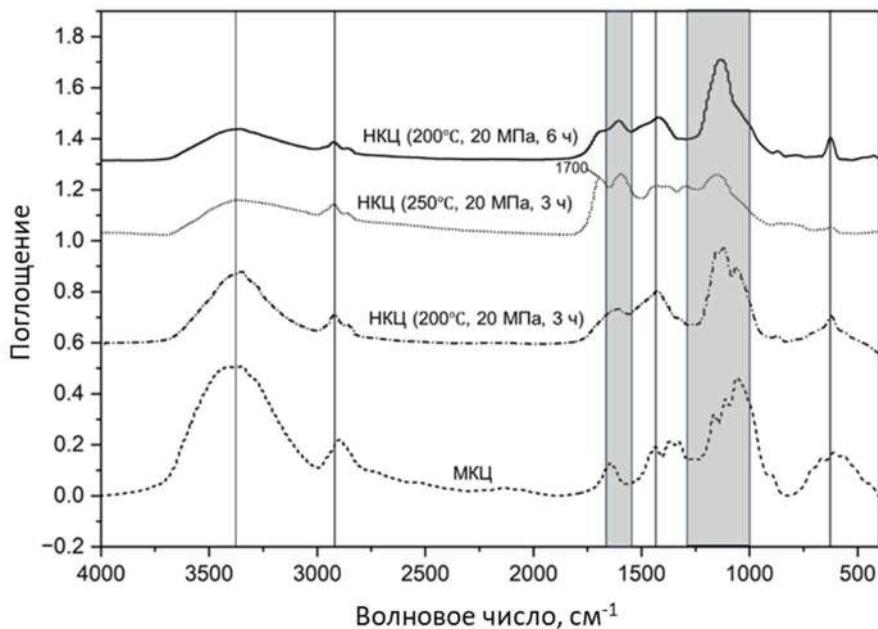


Рисунок 2.5 – ИК-спектры полученного материала и исходной МКЦ

Сравнительный анализ ИК-спектров показал, что образец, полученный при гидролизе в условиях 200°C и 20 МПа в течение 3 часов, имеет спектральные характеристики, полностью соответствующие исходной микрокристаллической целлюлозе, о чем свидетельствует идентичность всех характерных пиков на спектрах. Однако при повышении температуры гидролиза до 250°C и увеличении продолжительности процесса до 6 часов наблюдаются существенные изменения в ИК-спектрах. В частности, отмечается значительное снижение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп -OH, что связано с разрушением меж- и внутримолекулярных водородных связей под действием более жестких условий процесса. Кроме того, наблюдается заметное уменьшение интенсивности пиков колебаний гликозидных связей (C-O-C), что свидетельствует о деструкции β -1,4-гликозидных связей. Эти изменения подтверждают значительное влияние увеличения температуры и длительности гидролиза на степень деструкции целлюлозы.

На рисунке 2.6 приведены результаты рентгенофазового анализа для наноцеллюлозы, полученной в опытах 1, 12, 13 и исходной МКЦ.

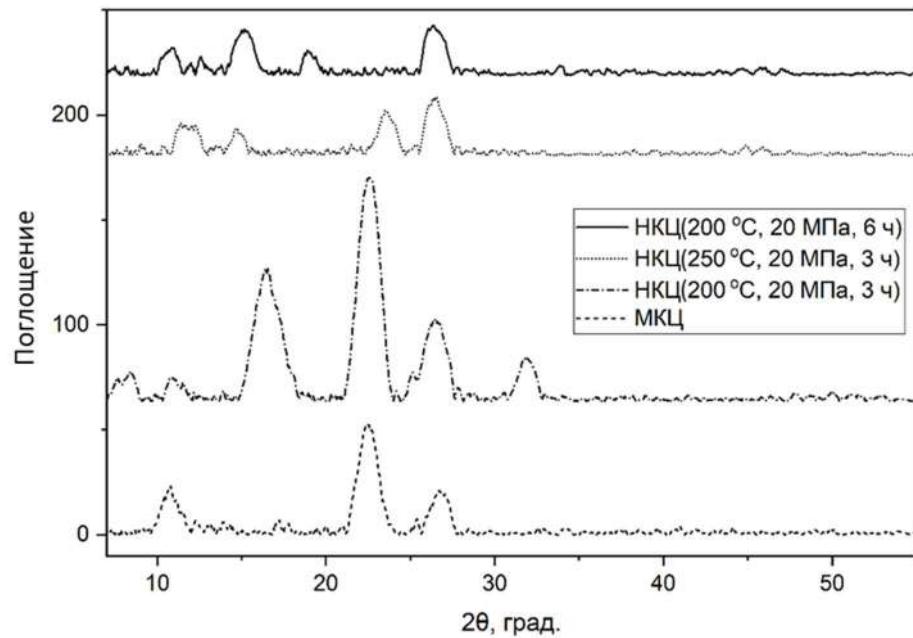


Рисунок 2.6 – Дифрактограммы исходной МКЦ и полученных образцов наноцеллюлозы

Качественный анализ полученных дифрактограмм свидетельствует о существенном влиянии условий гидролиза на кристаллическую структуру целлюлозы. На дифрактограммах исходной МКЦ и образца, полученного при 200°C и 20 МПа в течение 3 часов, наблюдается характерный пик при $2\theta \approx 22.5^{\circ}$, причем интенсивность данного пика после процесса гидролиза возрастает, что указывает на увеличение степени кристалличности материала. При повышении температуры гидролиза до 250°C и увеличении продолжительности процесса до 6 часов наблюдаются отсутствие данного пика, что свидетельствует о разрушении кристаллической решетки и потере упорядоченной структуры. Полученные данные демонстрируют, что увеличение температуры и длительности гидролиза приводит не только к снижению выхода продукта, но и к значительному ухудшению его структурных характеристик.

На основе результатов рентгенофазового анализа были рассчитаны индексы кристалличности полученных материалов с использованием метода деконволюции. Обработка графиков проводилась в Origin с использованием Гауссовых функций для аппроксимации пиков [122]. Индексы кристалличности C_i полученных образцов рассчитывались по формуле (2.17):

$$C_i = \frac{S_c}{S_t} \times 100\%, \quad (2.17)$$

где S_c – площадь под кривыми, соответствующая кристаллическим участкам целлюлозы; S_t – общая площадь под всеми кривыми, соответствующая кристаллическим и аморфным участкам.

В таблице 2.6 приведены результаты расчета индекса кристалличности для полученных образцов.

Таблица 2.6 – Влияние параметров проведения процесса гидролиза целлюлозы в субкритической воде на индекс кристалличности наноцеллюлозы

№ Опыта	Температура, °C	Давление, МПа	Время реакции, ч	Индекс кристалличности, %
1	200	20	3	82,7
2	160	20	3	86,9
3	200	10	3	80,5
4	160	10	3	73,2
5	200	20	1	82,4
6	160	20	1	87,4
7	200	10	1	76,7
8	160	10	1	86,4

Полученная НКЦ характеризуется высоким индексом кристалличности, что указывает на преобладании упорядоченной кристаллической структуры. Поскольку, согласно данным, представленным в работах [107–109], НКЦ с индексом кристалличности более 60,0% является эффективным армирующим наполнителем, можно утверждать, что полученная в рамках данной работы НКЦ перспективна для улучшения механических свойств композиционных материалов.

Распределение полученных в результате гидролиза частиц по размерам, было исследовано методом динамического светорассеивания при помощи лазерного измерителя размера частиц Nanotrac Ultra 253 (Microtrac Inc., США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. На рисунке 2.7 представлены результаты измерения размера полученных частиц. Для понимания влияния непосредственно гидролиза и параметров его проведения измерения

частиц проводились после 3-го этапа методики (рисунок 2.3), т.е. после очистки от побочных продуктов реакции.

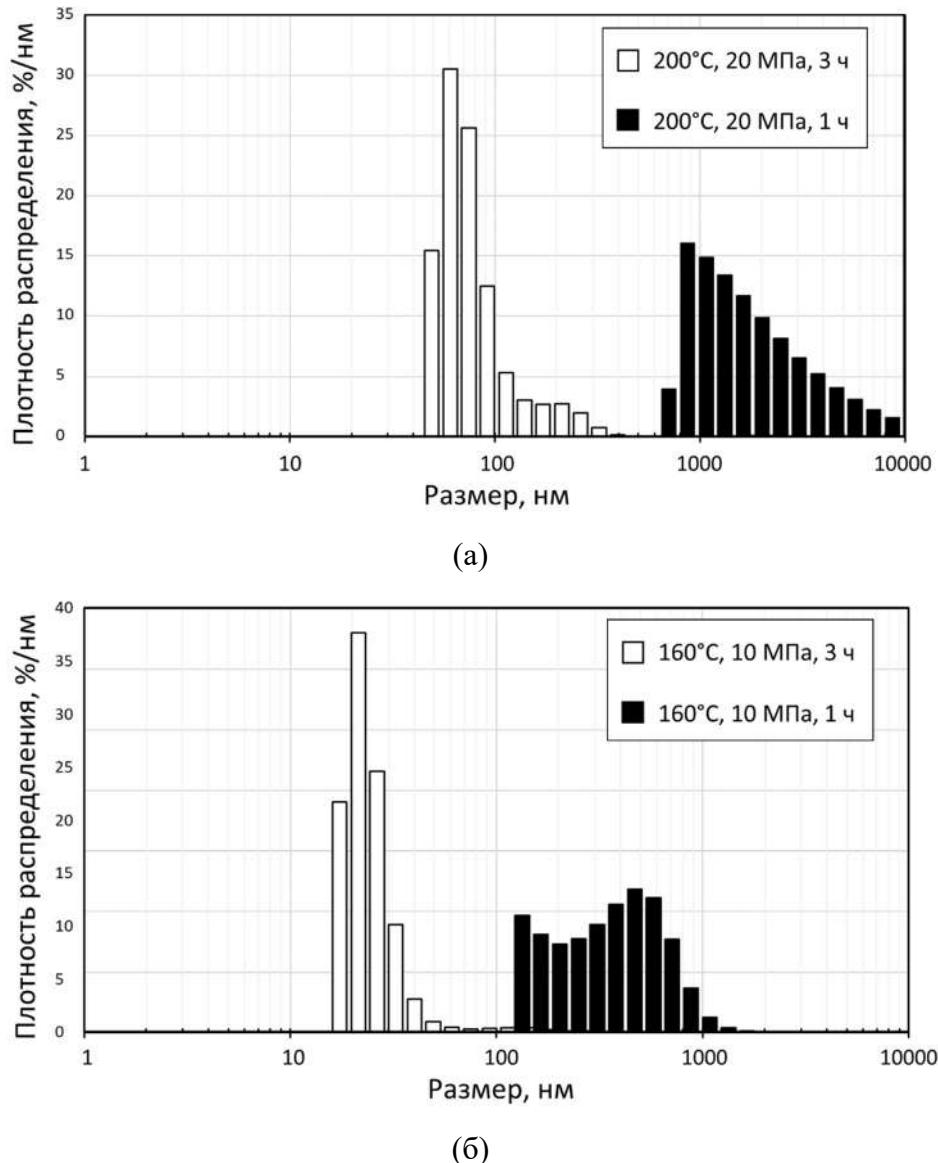


Рисунок 2.7 – Распределение частиц по размерам для полученных образцов: (а) – опыты №1 и №5; (б) – опыты №4 и №8

Данные показывают, что увеличение времени проведения процесса с 1 часа до 3 часов приводит к снижению размера частиц. Это связано с тем, что более длительное воздействие способствует деполимеризации целлюлозы. Кроме того, установлено, что более высокие параметры процесса гидролиза (200°C и 20 МПа против 160°C и 10 МПа) приводят к формированию частиц большего размера. Предполагается, что это может быть связано с тем, что при данных параметрах

формируются частицы склонные к агломерации. Высокие температура и давление, вероятно, увеличивают частоту столкновений частиц и снижают энергетический барьер для их агломерации.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены изображения исходной микрокристаллической целлюлозы и нанокристаллической целлюлозы, полученной методом гидролиза в субкритической воде, после проведения процесса сушки. Результаты СЭМ представлены на рисунке 2.8.

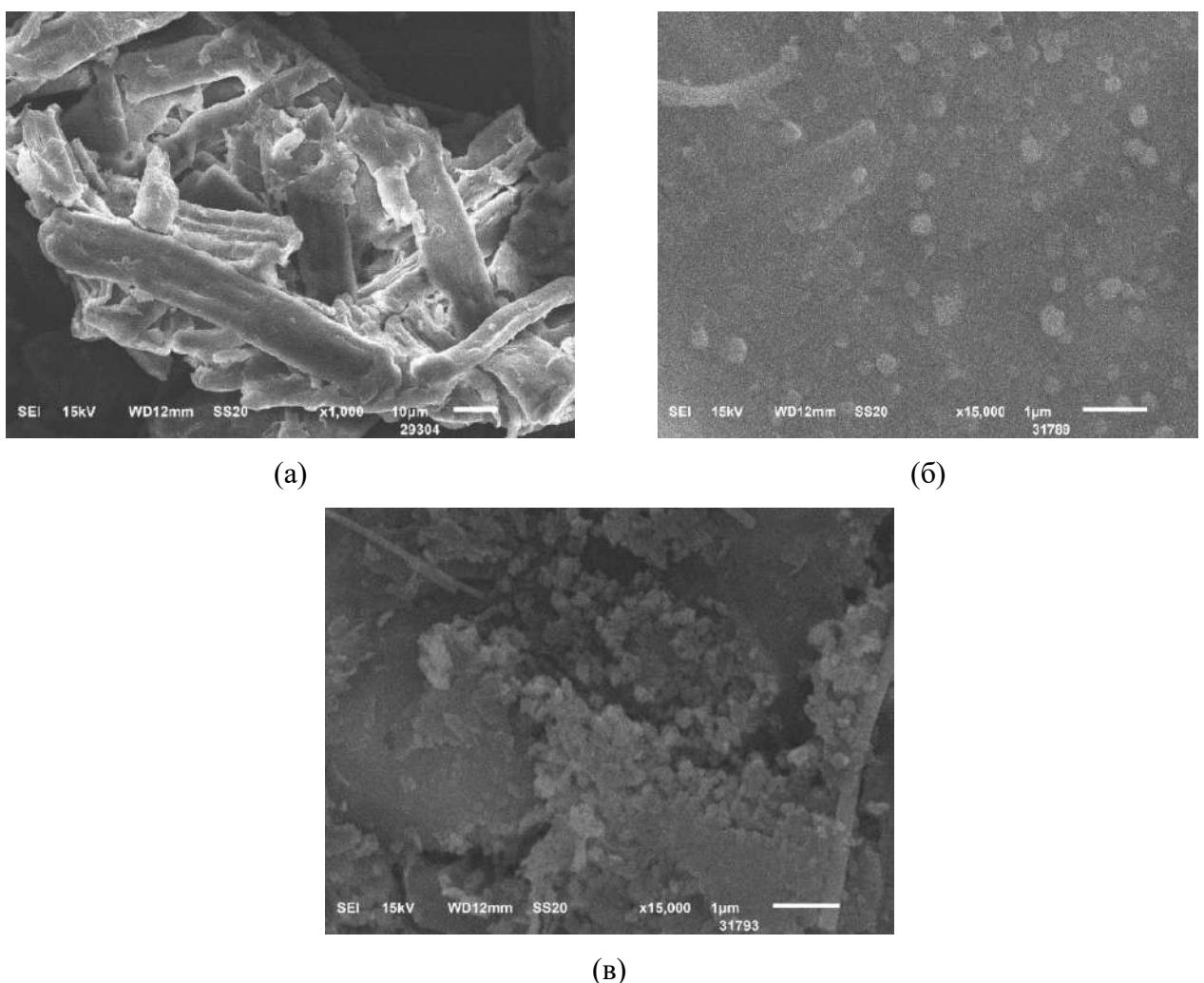


Рисунок 2.8 – СЭМ-изображения для образцов: (а) – исходная МКЦ; (б) – Опыт №2 (160°C, 20 МПа, 3 ч); (в) – Опыт №3 (200°C, 10 МПа, 3 ч)

По представленным выше СЭМ-изображениям можно сделать вывод, что в результате гидролиза произошло изменение размера и формы МКЦ. Размеры

частиц, полученных гидролизом в субкритической воде, меньше по сравнению с исходной микрокристаллической целлюлозой.

Полученная нанокристаллическая целлюлоза может быть использована в назальных системах доставки лекарственных средств в качестве носителя активного вещества и коллоидного стабилизатора [123].

Выводы по главе 2

В рамках данной главы проведены экспериментальные исследования процесса переработки целлюлозы в субкритической воде для получения НКЦ. Исследовано влияние параметров ведения процесса (температуры, давления и времени) на выход получаемого продукта, получено уравнение регрессии. Установлено, что выход нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) возрастает с увеличением температуры (до 200°C), давления (до 20 МПа) и времени процесса (до 3 часов). Максимальный выход НКЦ составил 32,0%.

Дальнейшее увеличение температуры (до 250°C) и продолжительности процесса (до 6 часов) приводит к снижению выхода НКЦ и ухудшению её структурных характеристик, что связано с разложением целлюлозы до низкомолекулярных соединений.

Получено адекватное уравнение регрессии, описывающее зависимость выхода НКЦ от ключевых параметров процесса (температуры, давления, времени). Установлено, что температура оказывает наибольшее влияние на выход продукта.

Полученная НКЦ обладает высокой степенью кристалличности (до 87,4%) и наноразмерными частицами. Размер частиц уменьшается с увеличением времени гидролиза. Более высокие температура и давление способствуют образованию частиц НКЦ, склонных к агломерации.

Разработанный метод является экологичной альтернативой традиционному кислотному гидролизу, так как не требует использования агрессивных химических реагентов и последующей сложной очистки сточных вод.

Глава 3. Процессы получения высокопористых материалов на основе целлюлозы

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения высокопористых материалов на основе целлюлозы. В ходе получения высокопористых материалов на основе целлюлозы могут быть выделены следующие основные этапы: получение раствора целлюлозы, гелеобразование, подготовка к сушке (замена растворителя), сушка. При разработке методики получения аэрогелей на основе целлюлозы исследовались различные способы гелеобразования: гелеобразование путем химической сшивки, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением (вызванное введением CO_2) (рисунок 3.1) [124–126].

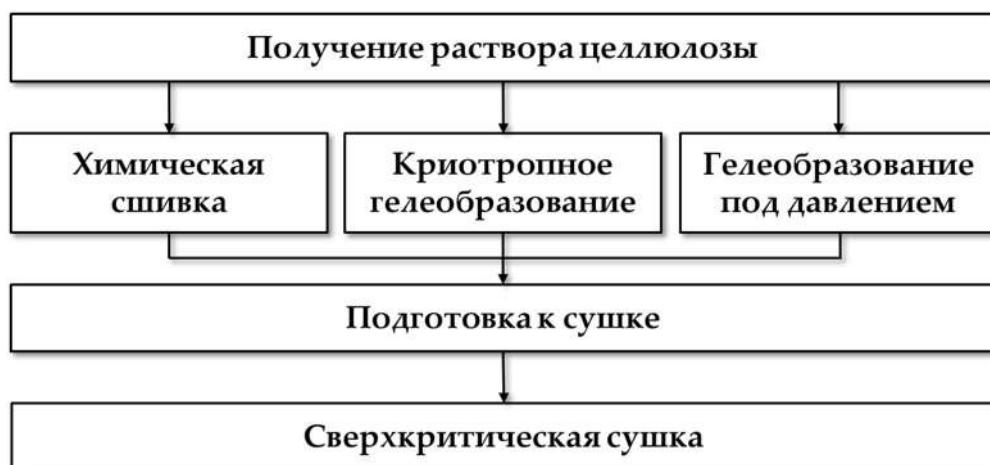


Рисунок 3.1 – Общая схема получения аэрогелей на основе целлюлозы

Этап гелеобразования является важным, поскольку именно на данном этапе происходит формирование пористой структуры, определяющей характеристики получаемого аэрогеля, такие как размер и объём пор, удельная площадь поверхности. Анализ структурных характеристик аэрогелей позволит установить влияние параметров ведения процесса и способов гелеобразования, и, как следствие, оценить потенциальные сферы применения материала.

Для всех полученных образцов проведены аналитические исследования, результаты которых представлены в данной главе.

3.1.Процессы получения аэрогелей на основе целлюлозы

Для получения аэрогелей на основе целлюлозы использовались следующие реагенты. Для получения растворителя целлюлозы используются гранулированный гидроксид натрия (NaOH, РусХим, РФ), мочевина ((NH₂)₂CO, РусХим, РФ) и дистиллированная вода, получаемая в лаборатории. В качестве сшивающего агента применяется эпихлоргидрин (ЭХГ, Sigma-Aldrich, США). Для регенерации целлюлозы используется этиловый спирт (РусХим, РФ). В качестве растворителя используется изопропиловый спирт (ИПС, РусХим, РФ). Для всех экспериментов в качестве исходного сырья использовалась микрокристаллическая целлюлоза (Стоинг, РФ).

Первым этапом для получения аэрогелей на основе целлюлозы является растворение микрокристаллической целлюлозы. Для всех рассматриваемых способов гелеобразования первый этап является общим. Чтобы обеспечить растворение целлюлозы необходимо использовать растворитель, который обеспечит разрыв меж- и внутримолекулярных водородных связей. В разделе 1.1.2. подробно описаны особенности растворения целлюлозы. В данной работе растворение целлюлозы осуществлялось в водно-щелочной системе. Данный выбор обусловлен простотой реализации процесса растворения, доступностью и дешевизной реагентов.

В качестве растворителя целлюлозы используется водный раствор, содержащий 7 масс.% гидроксида натрия и 12 масс.% мочевины. Данное массовое соотношение выбрано на основании предварительно проведенных экспериментов, в которых МКЦ растворялась в различных используемых для этого системах, представленных на рисунке 1.6. Для получения растворителя гидроксид натрия и мочевина растворяют в дистиллированной воде, затем охлаждают в морозильной камере (-12°C) в течение ~1 часа. К холодному раствору добавляется требуемая навеска МКЦ. Для формирования стабильной суспензии проводится диспергирование при 10 000 об/мин в течение 5 минут с использованием погружного гомогенизатора IKA T 25 digital ULTRA-TURRAX. Гомогенизатор

работает по принципу «ротор-статор», при этом измельчение дисперсной фазы обеспечивается за счет возникновения при вращении ротора коаксиально неподвижной части гомогенизатора (статор) сильных гидродинамических сил, таких как сдвиговые усилия, турбулентность и кавитация. Эти силы разрывают включения дисперсной фазы, обеспечивая их измельчение и равномерное распределение в непрерывной фазе.

Далее полученный вязкий раствор подвергают обработке в ультразвуковой ванне в течение 10-15 мин для удаления пузырьков воздуха.

3.1.1. Гелеобразование целлюлозы с использованием химической сшивки

Для реализации процесса гелеобразования используется эпихлоргидрин (ЭХГ) в качестве сивающего агента. К полученной суспензии целлюлозы добавляют ЭХГ, смесь гомогенизируют при 6 000 об/мин в течение 5 минут. Так как суспензия целлюлозы и эпихлоргидрин представляют собой вязкие жидкости, их смешение осуществляется с использованием роторно-статорного гомогенизатора, позволяющего равномерно распределить капли эпихлоргидрина по объёму раствора. Полученную смесь разливают по цилиндрическим формам объёмом 3 мл и внутренним диаметром 12,5 мм. В таком виде образцы оставляют на сутки при комнатной температуре до завершения процесса гелеобразования.

Механизм химической сшивки обусловлен тем, что в присутствии щелочи эпихлоргидрин взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы, образуя поперечные связи (рисунок 3.2) [124, 126]. По мере протекания реакции между молекулами целлюлозы образуются ковалентные связи, что приводит к формированию трехмерной сетчатой структуры.

После завершения гелеобразования необходимо удалить все остаточные реагенты и полностью заменить растворитель в порах материала. Сначала образцы помещают в дистиллированную воду для удаления непрореагировавших веществ. Процесс замены воды продолжается до тех пор, пока не будет достигнут нейтральный уровень pH.

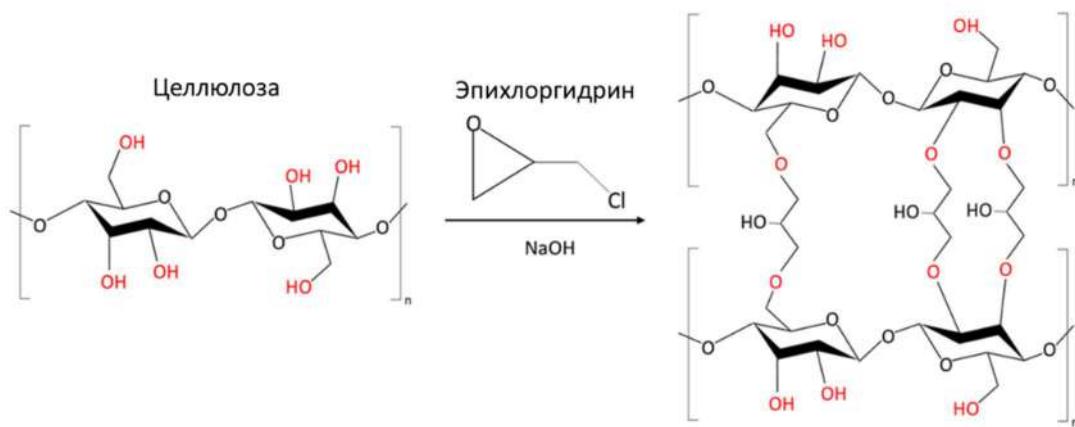


Рисунок 3.2 – Реакция между целлюлозой и эпихлоргидрином в щелочной среде

Вода не растворяется в среде сверхкритического диоксида углерода. Чтобы обеспечить в дальнейшем проведение процесса сверхкритической сушки, производится замена воды в порах геля на изопропиловый спирт. Для избежания сильной усадки образцов осуществляется ступенчатая замена растворителя с постепенным увеличением массового содержания ИПС ($20\% \rightarrow 40\% \rightarrow 60\% \rightarrow 80\% \rightarrow 100\%$). Промежутки между этапами замены составляют не менее, чем 4 часа. Последний этап замены (на 100%) проводится дважды для обеспечения полной замены растворителя в порах геля.

Завершающим этапом является сверхкритическая сушка. Процесс проводится на установке с аппаратом высокого давления объёмом 2 л, описание которого приводится в разделе 3.2.

Для проведения процесса сверхкритической сушки образцы фасуются по упаковкам из фильтровальной бумаги, затем помещаются в аппарат. Реактор герметизируется, после чего осуществляется подача жидкого диоксида углерода. С помощью поршневого насоса в аппарате создается давление 120 бар и в течение 20 минут система выдерживается для установления равновесия. Для проведения процесса сверхкритической сушки открывается выходной вентиль и устанавливается расход диоксида углерода 100 н.л/ч. Параметры проведения процесса поддерживаются постоянными: температура 40°C , давление 120 бар. Время процесса: 5 часов. По завершению сушки подача диоксида углерода

перекрывается и давление в аппарате сбрасывается в течение 1 часа. После достижения атмосферного давления аппарат открывается, упаковки с высушенными образцами извлекаются.

3.1.2. Криотропное гелеобразование целлюлозы

Процесс криотропного гелеобразования включает несколько этапов: замораживание раствора, формирование структуры, оттаивание. На первом этапе полученный раствор целлюлозы разливают по чашкам Петри, которые помещают в морозильную камеру. В процессе замораживания происходит разделение фаз: вода кристаллизуется, образуя кристаллы льда, а молекулы целлюлозы вытесняются в пространство между кристаллами льда, где их концентрация увеличивается. Именно на данном этапе формируется будущая структура конечного продукта, которая зависит от размеров и формы образующихся кристаллов льда [124, 125].

В данной работе исследовалось влияние ультразвукового воздействия на процесс заморозки раствора целлюлозы и на структурные характеристики конечного продукта. Для проведения экспериментов по исследованию влияния ультразвукового воздействия на задание иерархической пористости материалов на основе целлюлозы была собрана установка, схема которой приведена на рисунке 3.3. Данная установка представляет собой модификацию установки, представленной в работе [129].

Для минимизации затухания акустических волн на границе раздела фаз чашка Петри (5) с исследуемым раствором целлюлозы закреплена непосредственно на излучающую поверхность пьезоэлектрического преобразователя (3). Данный узел помещен в терmostатирующую ванну (4) с предварительно охлажденным минеральным маслом (Gazpromneft HYDRAULIC HLP 46), выполняющим функцию теплоотводящей среды для рассеивания тепловой энергии, генерируемой пьезоэлементом. Толщина слоя раствора целлюлозы, заливаемого в чашку Петри

(5), составляет 0.01 м. Для регистрации температуры во время проведения экспериментов в объем растворя помещена термопара (6).

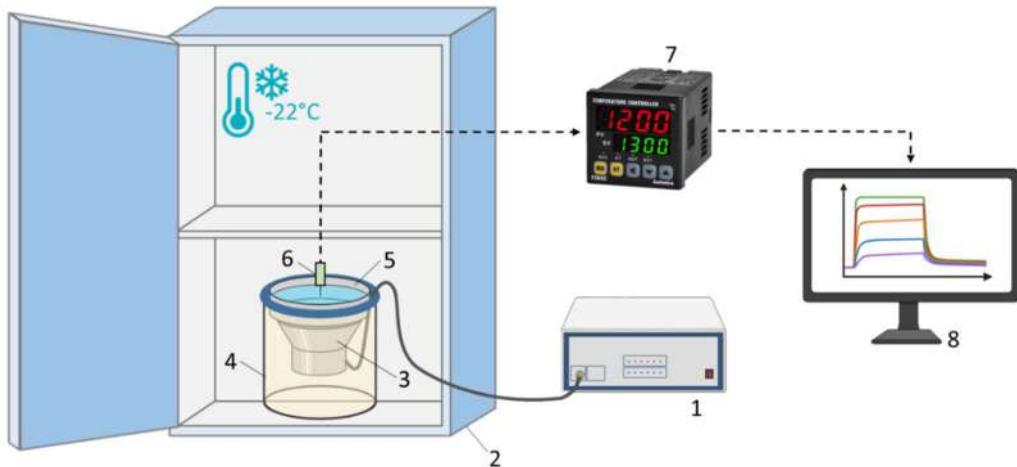


Рисунок 3.3 – Схема установки для ультразвукового воздействия на стадии заморозки:
1 – генератор ультразвука (40000 Гц, 50 Вт); 2 – морозильная камера; 3 – пьезоэлектрический преобразователь; 4 – ванна с маслом; 5 – чашка Петри с образцом; 6 – термопара; 7 – регистратор температуры; 8 – персональный компьютер

После сборки экспериментальная установка, включающая элементы (3, 4, 5, 6), помещается в морозильную камеру с установленной температурой -22 °С. Начальная стадия эксперимента заключается в охлаждении раствора без ультразвукового воздействия. Изменение температуры в режиме реального времени регистрируется термопарой, сигнал с которой через регистратор температуры (7) и интерфейс RS-485 передаются на персональный компьютер (8). При достижении температурой точки начала кристаллизации раствора инициируется ультразвуковое воздействие в импульсном режиме, при котором периоды обработки длительностью 5 секунд чередуются с паузами длительностью 30 секунд. Использование импульсного режима необходимо для предотвращения перегревания образца, связанного с переходом механической энергии ультразвуковых колебаний в тепловую энергию. Для генерации колебаний ультразвуковой генератор (1) преобразует постоянное напряжение источника питания в переменное напряжение ультразвуковой частоты, подаваемое на пьезоэлектрический преобразователь (3), что приводит к его возбуждению и

передаче акустических колебаний в исследуемую среду. Исследуемые образцы подвергаются ультразвуковому воздействию в течение 15 минут; 30 минут; 60 минут. В данном исследовании использовались ультразвуковой генератор с выходной мощностью 50 Вт и частотой 40000 Гц, термопара типа К (хромель-алюмель) компании ОВЕН и регистратор температуры ТРМ1-Д.У2.RS компании ОВЕН.

Так как раствор целлюлозы представляет собой смесь нескольких веществ – вода, целлюлоза, гидроксид натрия, мочевина – сперва опытным путем определялась температура кристаллизации для исследуемых концентраций целлюлозы. Полученная кривая кинетики заморозки раствора целлюлозы 2 масс.% и температуры начала кристаллизации приведены на рисунке 3.4. Анализ экспериментальной кинетической кривой заморозки позволил определить температуру начала кристаллизации, после достижения которой характерно постепенное снижение температуры в ходе процесса кристаллизации. Данный эффект обусловлен тем, что при росте кристаллов льда происходит концентрирование растворенных веществ в незамерзшей фазе, приводящего к последующему снижению температуры кристаллизации.

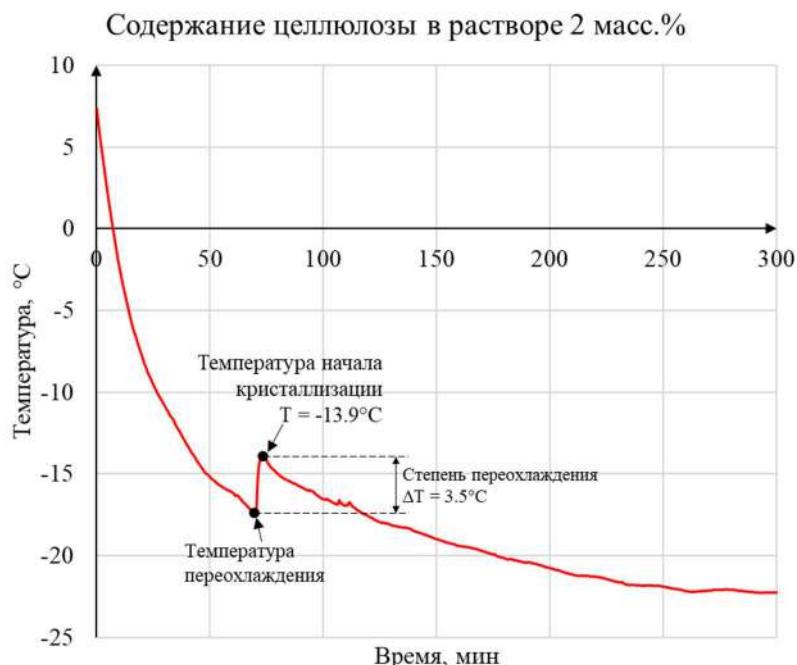


Рисунок 3.4 – Кинетика заморозки раствора целлюлозы с содержанием полимера 2 масс.%

На рисунке 3.5 представлены данные о кинетике заморозки раствора с содержанием целлюлозы 2 масс.% при УЗ-воздействии в течение 15, 30 и 60 мин и без УЗ-воздействия.

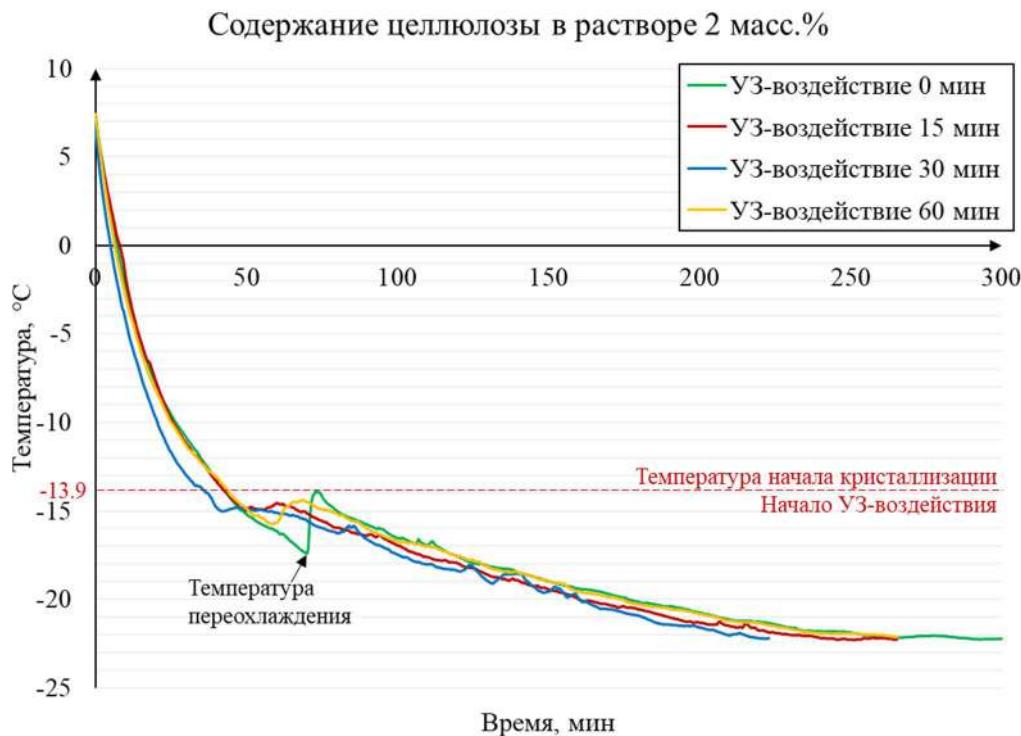


Рисунок 3.5 – Кинетика заморозки растворов с содержанием целлюлозы 2 масс.% при ультразвуковом воздействии

По полученным данным можно сделать вывод о том, что УЗ-воздействие позволяет ускорить процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора. Это связано с тем, что ультразвуковые волны создают в жидкости кавитационные пузырьки и ударные волны, которые в свою очередь служат готовыми центрами зародышеобразования кристаллов льда. Таким образом, ультразвуковое воздействие позволяет интенсифицировать процесс заморозки при криотропном гелеобразовании.

После проведения ультразвукового воздействия образцы замораживают до достижения температуры, равной температуре окружающей среды морозильной камеры. Дальнейшее гелеобразование происходит за счет погружения замороженных образцов в этиловый спирт при комнатной температуре. Это

обеспечивает оттаивание кристаллов растворителя, в то время как контакт с антирастворителем инициирует процесс регенерации целлюлозы.

Последующие этапы, включая подготовку к сушке и непосредственно сверхкритическую сушку, проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 3.1.1.

3.1.3. Гелеобразование под давлением, вызванное введением диоксида углерода

Полученный раствор целлюлозы представляет собой систему с сильно щелочной средой ($\text{pH} \sim 12$). Одним из возможных способов гелеобразования данного раствора является его нейтрализация. Данный процесс может быть обеспечен путем насыщения раствора целлюлозы диоксидом углерода, введенным под давлением [124, 125]. Повышение давления в системе прямым образом увеличивает растворимость CO_2 в водной фазе. Растворение диоксида углерода происходит с образованием угольной кислоты (H_2CO_3), которая, будучи слабым электролитом, диссоциирует с образованием ионов H^+ , тем самым снижая pH среды. Например, при температуре 293.15 К и давлении 5 МПа pH водной среды равен 3.0 [130]. На рисунке 3.6 представлен предложенный механизм гелеобразования раствора целлюлозы, вызванного введением CO_2 под давлением.

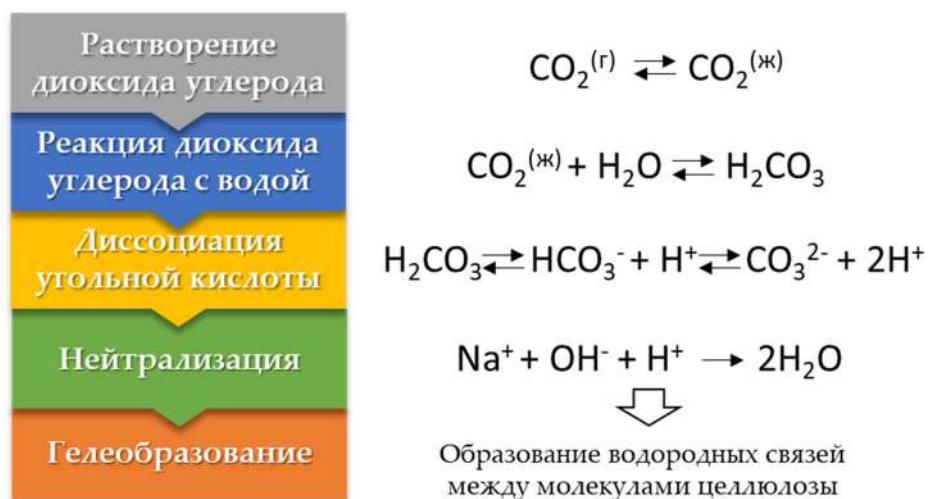


Рисунок 3.6 – Механизм гелеобразования, вызванного введением CO_2 под давлением

Для проведения процесса полученный раствор целлюлозы разливают по чашкам Петри, которые помещают в аппарат высокого давления объемом 2 литра, схема которого представлена в разделе 3.2. Аппарат герметизируют и осуществляется подача диоксида углерода. Процесс гелеобразования проводят при постоянном давлении 5 МПа и комнатной температуре в течение 24 часов для обеспечения полного гелеобразования. По завершении процесса осуществлялся медленный сброс давления при скорости ~5 МПа/час. Более быстрая скорость сброса способствует резкому снижению растворимости диоксида углерода в воде, его переходу в газообразное состояние и риску возникновения макропор в структуре геля.

Последующие этапы, включая подготовку к сушке и непосредственно сверхкритическую сушку, проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 3.1.1.

3.2.Используемое оборудование для проведения процесса сверхкритической сушки

Процесс сверхкритической сушки осуществляется с помощью установки с аппаратом высокого давления, разработанной на базе Кафедры химического и фармацевтического инжиниринга [127, 128]. На рисунке 3.2 представлены внешний вид (а) и общая принципиальная схема (б) установки.

Процесс сушки начинается с подачи диоксида углерода из баллона (1) в конденсатор (4), где он охлаждается до температуры ниже 5°C для предотвращения перехода из жидкого состояния в газообразное. Далее CO₂ подаётся на насос (6). Насос повышает давление в зависимости от поставленной задачи (до 400 атм). После достижения определенного давления CO₂ поступает в термостат (8), где нагревается до температуры выше критической точки. Нагретый диоксид углерода подаётся в сосуд высокого давления с подогревом (10). Объём сосуда составляет 2 литра. Для предотвращения замерзания сосуда установлен декомпрессионный клапан с подогревом (12). После клапана следует сепаратор (13) для отделения

жидкой фазы от газообразной. Контроль расхода газообразного потока осуществляется с помощью ротаметра (14).

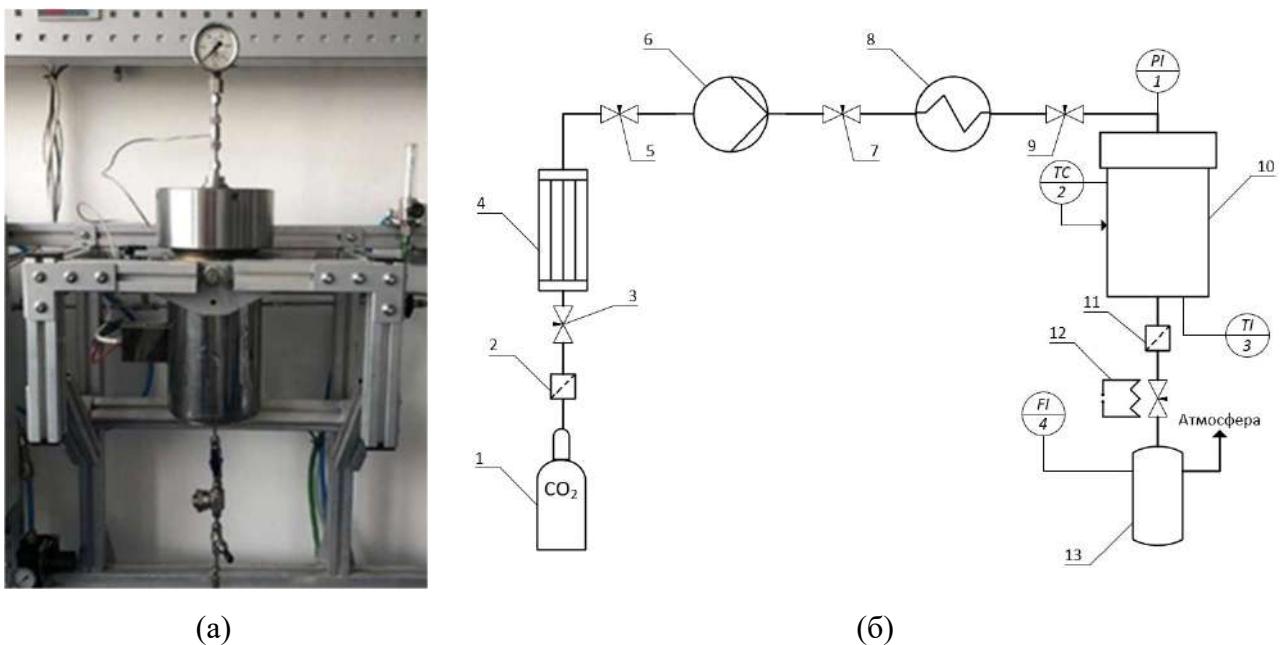


Рисунок 3.7 – Внешний вид (а) и схема установки (б) для проведения сверхкритической сушки: 1 – баллон с жидким диоксидом углерода (60 атм); 2, 11 – микронные фильтры; 3, 5, 7, 9 – игольчатые вентили; 4 – конденсатор; 6 – насос; 8 – теплообменник; 10 – сосуд высокого давления объёмом 2 л; 12 – нагревательный элемент; 13 – сепаратор

В аппарате реализована возможность поддержания заданной температуры и давления. Температура внутри аппарата определяется с помощью термопары, давление измеряется манометром.

3.3. Исследование физико-химических и структурных характеристик аэрогелей на основе целлюлозы

3.3.1. Методы аналитических исследований

Структурные характеристики полученных образцов аэрогелей на основе целлюлозы были исследованы с использованием комплекса аналитических методов. Истинная плотность образцов определялась методом гелиевой пикнометрии с помощью прибора Anton Paar UltraPyc 5000. Пористость Π полученных образцов определялась по формуле (3.1):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_i}\right) \quad (3.1)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность, г/см³; ρ_i – истинная плотность целлюлозного волокна, г/см³.

Мезопористая структура образцов исследовалась методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 2200E (Quantachrome Instruments Corp., США). Перед проведением порометрии образцы подвергались дегазации при давлении 0,5 мм.рт.ст. и температуре 313 К в течение 12 ч для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности образцов. Удельная площадь поверхности определялась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам и объём мезопор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ).

Морфология материала была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL 1610LV (JEOL, Япония) Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Сканирующий электронный микроскоп представляет собой прибор, предназначенный для получения высокодетализированных изображений поверхности с высоким пространственным разрешением. Принцип его действия основан на сканировании образца сфокусированным пучком электронов и регистрации сигналов, возникающих при их взаимодействии с веществом. Данный прибор позволяет получить изображения с увеличением от x5 до x300000.

ИК-спектр поглощения был получен с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Спектры образцов аэрогелей на основе целлюлозы сняты на интервале от 4000 до 500 см⁻¹.

Линейная усадка образцов определялась по данным о линейных размерах образцов до и после сверхкритической сушки. Для её оценки измерялся диаметр образцов с помощью штангенциркуля. Линейная усадка L определялась по формуле (3.2):

$$L = \frac{d_{i-1} - d_i}{d_{i-1}} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где d_i – диаметр образца на i -м этапе, d_{i-1} – диаметр образца на предшествующем i -му этапе.

3.3.2. Результаты аналитических исследований

С использованием трёх различных методов гелеобразования были получены образцы в форме монолитов. Для каждого из методов варьировалось содержание целлюлозы в исходном растворе и составляло от 2 до 6 масс.%. Данный диапазон обусловлен тем, что при более низком содержании (ниже, чем 2 масс.%) образцы получаются хрупкими, а при более высоком (выше, чем 6 масс.%) затрудняется процесс получения (раствор целлюлозы, получаемый на 1-м этапе получается слишком густым).

Для образцов, полученных с использованием химической сшивки, сперва проводилось исследование влияния концентрации сивающего агента ЭХГ на структурные характеристики получаемого материала. При постоянном содержании целлюлозы, равном 6 масс.%, содержание ЭХГ варьировалось в диапазоне от 2 до 12 масс.%. В таблице 3.1 представлены следующие структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием химической сшивки при варьировании концентрации сивающего агента: массовое содержание целлюлозы в исходном растворе $w_{целл}$, массовое содержание ЭХГ в исходном растворе $w_{эхг}$, усадка после этапа сверхкритической сушки $L_{аэро}$, кажущаяся плотность образцов ρ_k , истинная плотность ρ_i , пористость Π , удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, полученная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), и объём мезопор $V_{БДХ}$, полученный методом Барретта-Джойнера-Халенда (БДХ).

Таблица 3.1 – Структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием химической сшивки при варьировании концентрации сшивющего агента

$W_{\text{целл}},$ масс.%	$W_{\text{ЭХГ}},$ масс.%	$L_{\text{аэро}},$ %	$\rho_{\text{к}},$ г/см ³	$\rho_{\text{и}},$ г/см ³	$\Pi, \%$	$S_{\text{БЭТ}},$ м ² /г	$V_{\text{БДХ}},$ см ³ /г
6	2	Гель не сформировался					
	4	32	0,19	1,53	87	162	0,74
	8	39	0,37	1,39	54	111	0,59
	12	41	0,63	1,23	49	22	0,15

На рисунке 3.8 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) внутренней структуры аэрогелей, полученных с использованием химической сшивки при варьировании концентрации сшивющего агента.

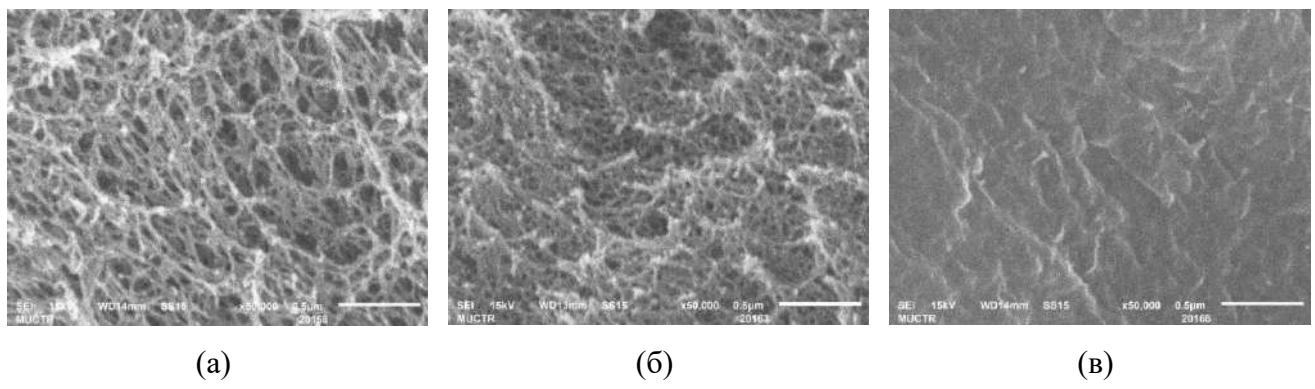


Рисунок 3.8 – СЭМ-снимки внутренней структуры аэрогелей с массовым содержанием целлюлозы в исходном растворе 6 масс.% и содержанием ЭХГ: (а) – 4 масс.%; (б) – 8 масс.%; (в) – 12 масс.%

Результаты, представленные в таблице 3.1 и на рисунке 3.8, демонстрируют ярко выраженную зависимость между содержанием ЭХГ и характеристиками структуры. Установлено, что увеличение содержания ЭХГ приводит к значительному снижению как общей пористости, так и удельной поверхности материала. Следует отметить, что при минимальном исследованном содержании ЭХГ (2 масс.%) не наблюдалось формирование стабильного геля, что свидетельствует о недостаточной степени сшивки для сохранения трехмерной структуры. Таким образом, для последующего изучения влияния содержания целлюлозы на структурные характеристики было выбрано содержание ЭХГ,

составляющее 4 масс.%, которое обеспечивает формирование стабильных гелей с развитой пористой структурой.

В таблице 3.2 представлены структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием трёх способов гелеобразования [124].

Таблица 3.2 – Структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием различных способов гелеобразования

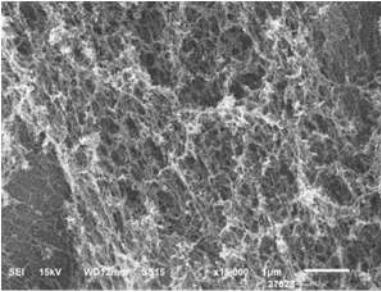
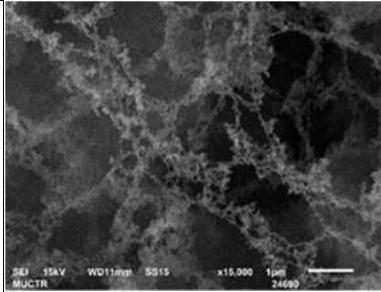
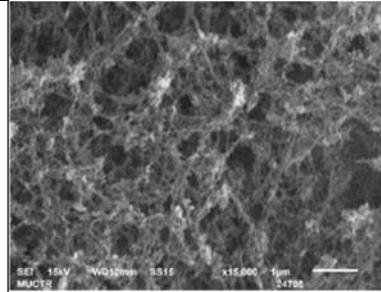
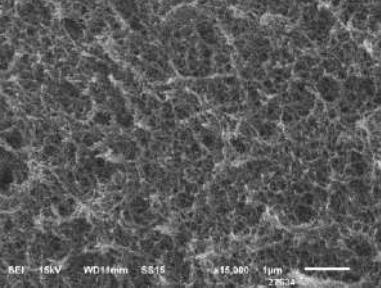
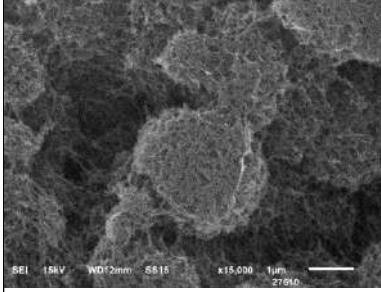
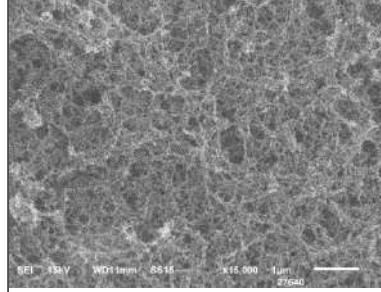
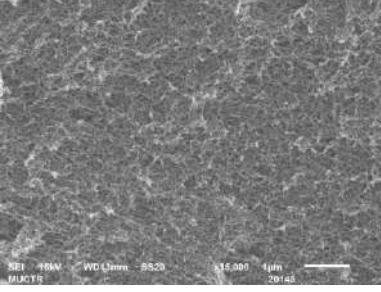
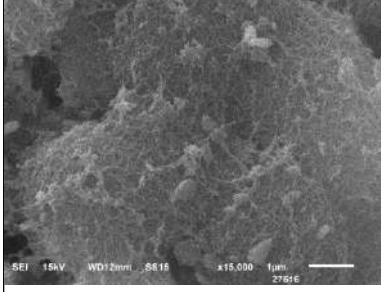
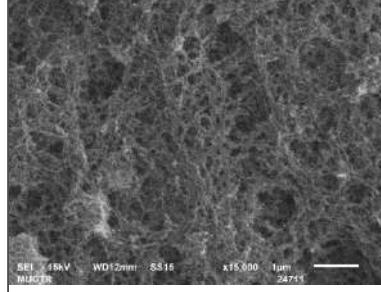
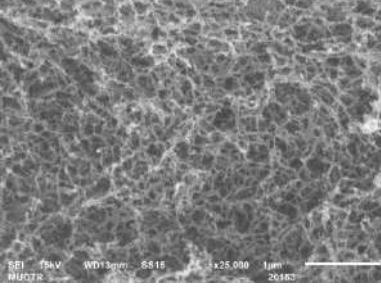
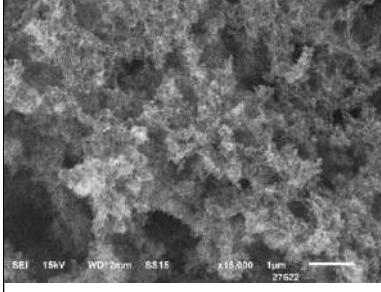
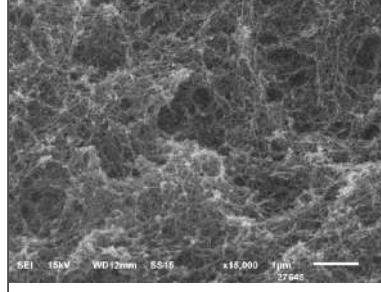
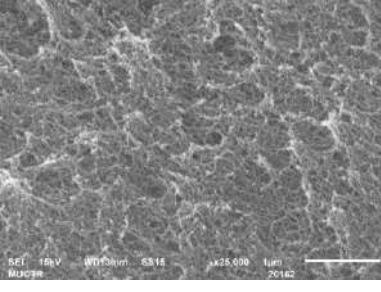
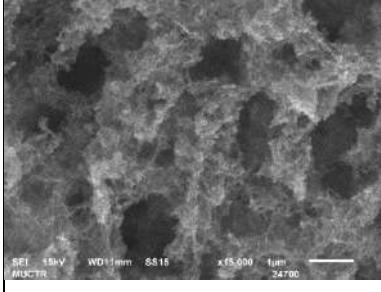
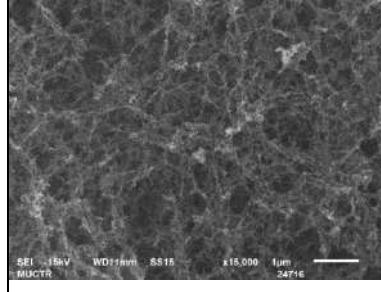
№	Способ гелеобразования	$W_{целл}$, масс.%	$L_{гель}$, %	$L_{аэро}$, %	ρ_k , г/см ³	ρ_i , г/см ³	Π , %
1	Химическая сшивка	2,0	21 ± 3,0	16 ± 1,6	0,067 ± 0,004	1,589 ± 0,021	95,8
2		3,0	33 ± 3,6	8 ± 1,4	0,189 ± 0,007	1,488 ± 0,013	87,3
3		4,0	31 ± 1,1	11 ± 0,9	0,201 ± 0,011	1,592 ± 0,017	87,4
4		5,0	30 ± 1,0	7 ± 0,7	0,214 ± 0,013	1,632 ± 0,007	86,9
5		6,0	31 ± 0,9	11 ± 0,8	0,349 ± 0,017	1,530 ± 0,009	77,2
6	Криотропное гелеобразование	2,0	24 ± 0,4	9 ± 1,0	0,047 ± 0,007	1,856 ± 0,004	97,5
7		3,0	24 ± 0,7	11 ± 0,8	0,084 ± 0,005	1,870 ± 0,007	95,5
8		4,0	25 ± 0,4	5 ± 0,8	0,094 ± 0,003	1,648 ± 0,011	94,3
9		5,0	24 ± 0,3	7 ± 1,3	0,126 ± 0,005	1,737 ± 0,014	92,8
10		6,0	22 ± 0,4	2 ± 0,9	0,131 ± 0,001	1,565 ± 0,008	91,6
11	Гелеобразование, вызванное введением CO ₂ под давлением	2,0	16 ± 0,5	9 ± 0,5	0,045 ± 0,002	1,634 ± 0,010	97,2
12		3,0	17 ± 0,9	4 ± 0,9	0,059 ± 0,000	2,176 ± 0,005	97,3
13		4,0	17 ± 0,4	9 ± 0,4	0,073 ± 0,000	1,603 ± 0,016	95,5
14		5,0	17 ± 0,2	5 ± 0,5	0,101 ± 0,000	1,961 ± 0,004	94,9
15		6,0	15 ± 0,2	7 ± 0,6	0,108 ± 0,000	1,606 ± 0,013	93,3

По приведенным данным видно, что значительная усадка происходит на этапе замены растворителя. Наиболее сильная усадка и наибольшая кажущаяся плотность наблюдаются у образцов, полученных с применением гелеобразования путем химической сшивки. Образование более плотной структуры в данном случае, вероятно, связано с наличием помимо водородных связей между молекулами ещё и ковалентных (реакция сшивки приведена на рисунке 3.2). Пористость этих образцов, соответственно, ниже, чем у образцов, полученных без использования сивающих агентов. Исключение составляет образец под номером 1, обладающим наименьшей усадкой для данного метода и, соответственно, наибольшей пористостью.

Пористость является одной из важнейших характеристик аэрогелей. С повышением содержания целлюлозы $W_{целл}$ пористость аэрогелей понижается (таблица 3.2) для всех случаев. Однако для образцов, полученных без использования сивающих агентов, пористость остается выше 90% на всем диапазоне варьируемого содержания целлюлозы. Таким образом, методы криотропного гелеобразования и гелеобразования под давлением позволяют получить высокопористый материал без использования токсичного сивающего агента.

В таблице 3.3 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), характеризующие морфологию внутренней структуры целлюлозных аэрогелей, полученных с использованием трех способов гелеобразования. Изображения сделаны с приближением $\times 15000$, а размер шкалы составляет 1 мкм. Снимки демонстрируют наличие развитой трёхмерной волокнистой сети, характерной для мезопористых материалов. Наблюдаемая структура состоит из приплетённых нановолокон целлюлозы, формирующих взаимосвязанную систему пор.

Таблица 3.3 – Снимки сканирующей электронной микроскопии внутренней структуры полученных аэрогелей на основе целлюлозы

W _{целл} , масс.%	Метод гелеобразования		
	Химическая сшивка	Криотропное гелеобразование	Гелеобразование, вызванное введением CO ₂ под давлением
2			
3			
4			
5			
6			

На рисунке 3.9 приведены снимки СЭМ микрокристаллической целлюлозы, которая была использована в работе в качестве исходного сырья. Данные изображения демонстрируют отсутствие пористой волокнистой структуры. Сравнение снимков СЭМ из таблицы 3.3 и на рисунке 3.9 показывает, что используемые в настоящей работе методы способствуют изменению структуры целлюлозы и формированию волокон.

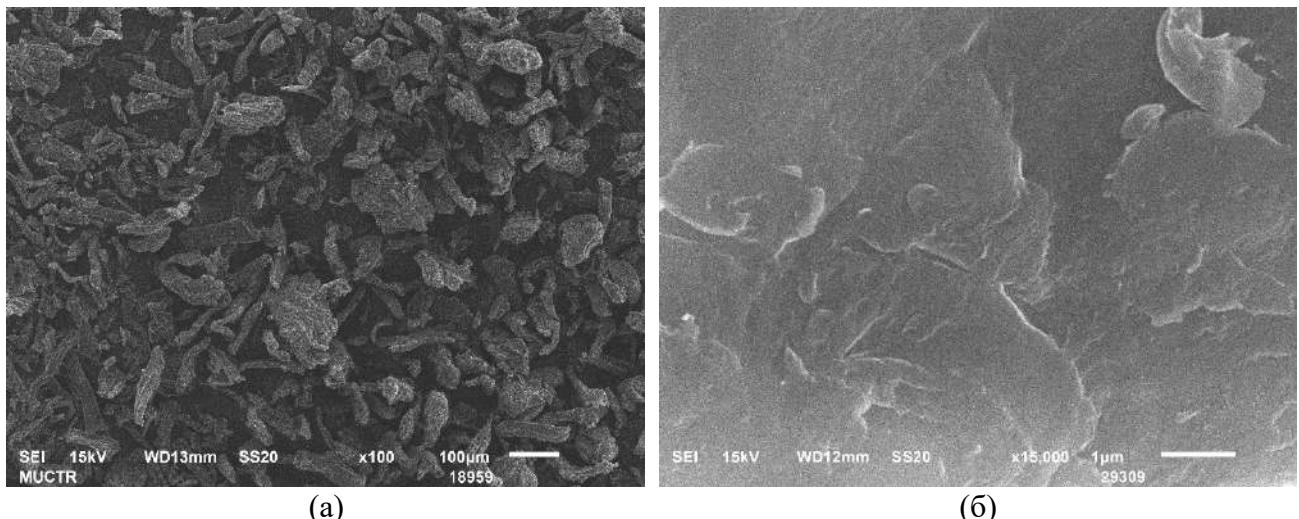


Рисунок 3.9 – СЭМ-снимки МКЦ: (а) – приближение $\times 100$; (б) – приближение $\times 15000$

Варьирование концентрации целлюлозы в исходном растворе при получении аэрогелей с использованием криотропного гелеобразования приводит к образованию различной внутренней структуры. Образцы, полученные при низком содержании целлюлозы (2-3 масс.%) характеризуются образованием глобулярной структуры (рисунок 3.10 (а-б)). Снимки высокого разрешения (таблица 3.3) демонстрируют, что данные глобулы сформированы волокнами. При более высоком содержании целлюлозы (рисунок 3.10 (в-д)) образуется волокнистая структура с взаимосвязанными порами. Отсутствие глобулярной структуры, вероятно, связано с увеличением вязкости системы, что препятствует агломерации и росту отдельных сферических агрегатов.

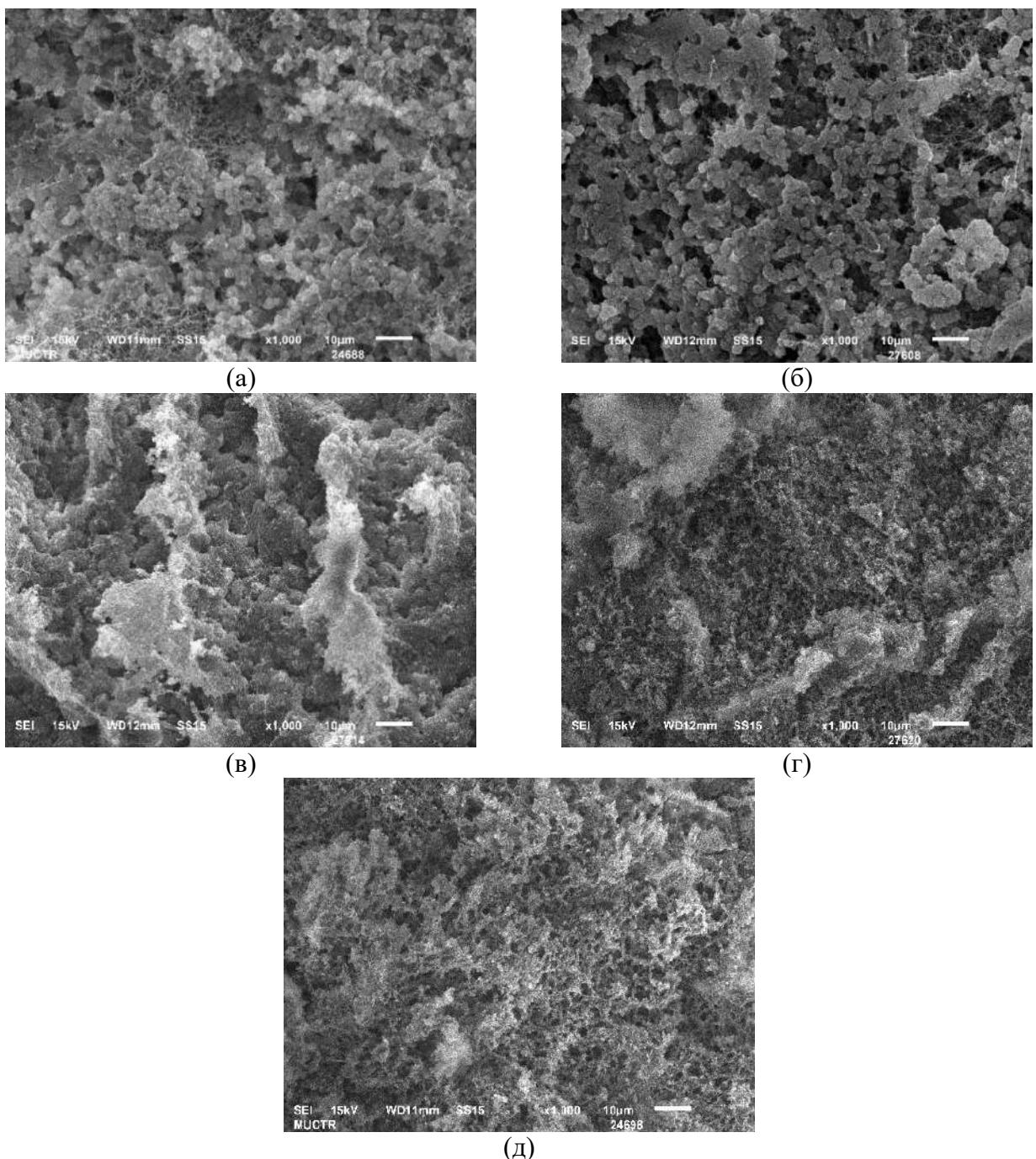


Рисунок 3.10 – СЭМ-снимки (в приближении $\times 1000$) структуры аэрогелей, полученных методом криотропного гелеобразования: (а) – 2 масс.%; (б) – 3 масс.%; (в) – 4 масс.%; (г) – 5 масс.%; (д) – 6 масс.%

На рисунке 3.11 представлены ИК-спектры полученных аэрогелей на основе целлюлозы и исходной целлюлозы (МКЦ). Наблюдаемые сигналы пиков на спектрах образцов аэрогелей соответствуют пикам исходной микрокристаллической целлюлозы. Однако полученные пики отличаются своей

интенсивностью. На спектрах наблюдается широкая полоса $\sim 3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний ОН-групп в полисахаридах. Эта полоса включает также меж- и внутримолекулярные колебания водородных связей. Высота пика полосы при $\sim 3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ для образцов аэрогелей сильно ниже, чем для МКЦ, что свидетельствует о снижении количества водородных связей между молекулами целлюлозы. Пикам при волновых числах $\sim 2800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям С–Н связей всех углеводородных составляющих, при $\sim 1400\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ – связь ОН–СН. Высота данных пиков для аэрогелей ниже, чем для МКЦ. При $\sim 1310\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается колебания С–О–С. Наибольшей высотой пика в данном положении обладает образец, полученный с использованием химической сшивки. Это связано с образованием новых связей между молекулами целлюлозы, как показано на рисунке 3.2. Помимо этого, во всех образцах имеется пик при $\sim 1650\text{-}1630 \text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям кристаллизационной воды, т. е. наличие сигнала в данном положении связано с содержанием влаги в образцах. Для образцов аэрогелей содержание влаги ниже, чем для исходной МКЦ.

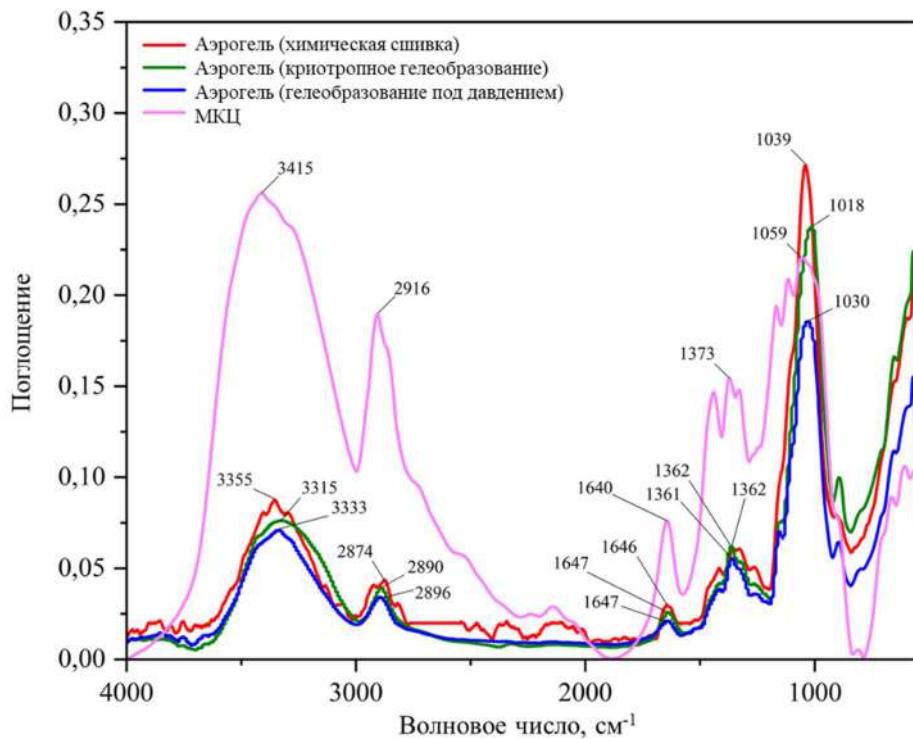


Рисунок 3.11 – ИК-спектры полученных аэрогелей на основе целлюлозы

Для исследования пористой структуры аэрогелей на основе целлюлозы был использован метод низкотемпературной физической сорбции азота. Полученные экспериментальные изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре кипения азота 77 К приведены на рисунке 3.12.

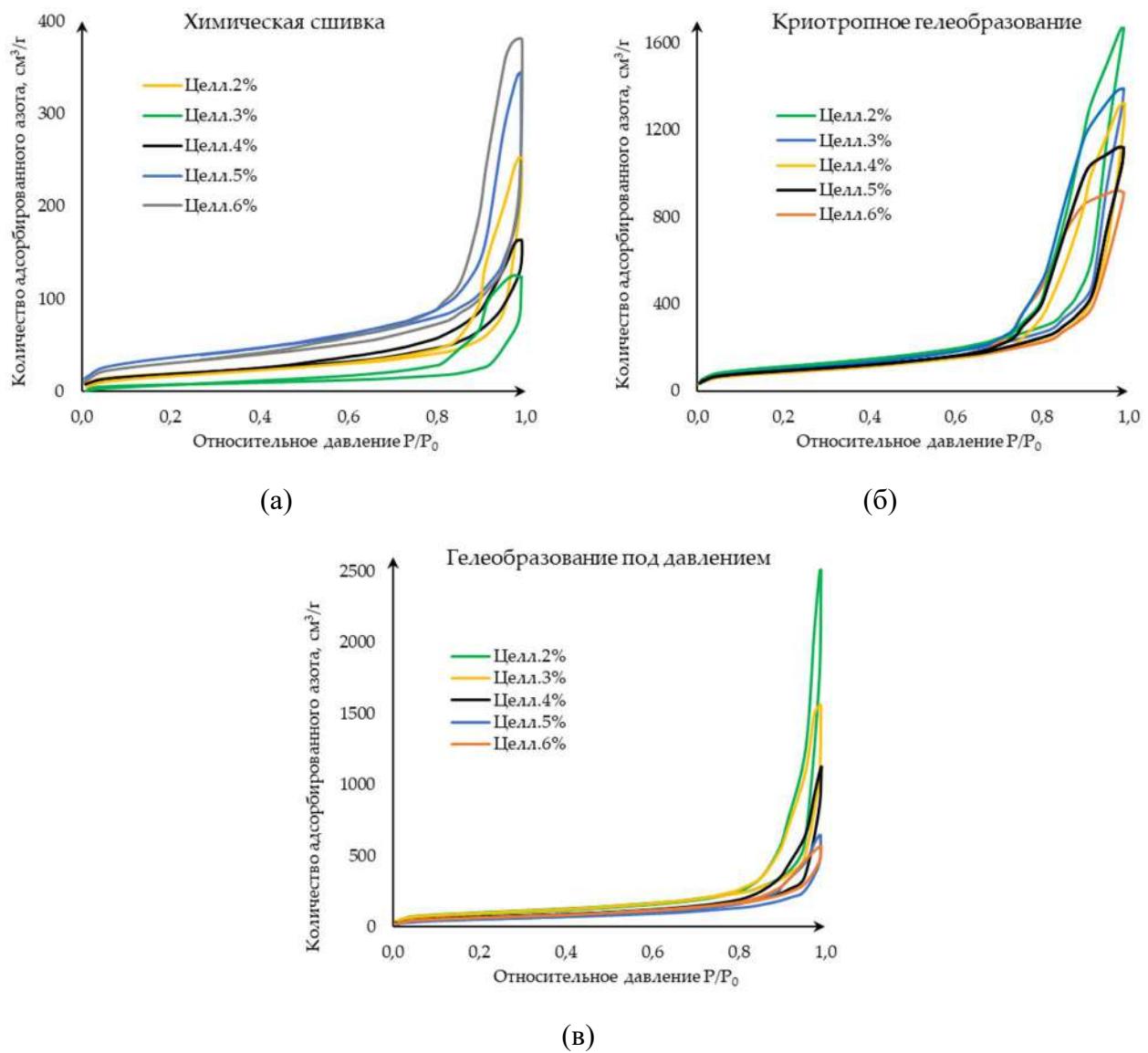


Рисунок 3.12 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе целлюлозы, полученных с использованием методов: (а) – химической сшивки; (б) – криотропного гелеобразования; (в) – гелеобразования под давлением

Согласно классификации IUPAC [131], полученные изотермы относятся к IV типу. Этот тип изотерм является характерным признаком мезопористых материалов, чья структура содержит поры шириной от 2 до 50 нм. Наличие

выраженной петли гистерезиса в изотермах подтверждает, что в процессе анализа происходит капиллярная конденсация – заполнение мезопор конденсированным азотом при давлениях, меньших давления насыщенного пара. Следует отметить, что аэрогели, полученные с применением химической сшивки, адсорбируют значительно меньше азота по сравнению с образцами, синтезированными другими способами. Это прямо указывает на снижение общего объема пор в сшитых образцах.

Для образцов, полученных методами криотропного гелеобразования и гелеобразования под давлением, количество адсорбированного азота понижается с увеличением содержания целлюлозы.

В таблице 3.4 приведены удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, полученная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), и объем мезопор $V_{БДХ}$, полученный методом Барретта-Джойнера-Халенда (БДХ).

Таблица 3.4 – Результаты азотной порометрии для полученных аэрогелей на основе целлюлозы

Способ гелеобразования	$W_{целл}$, масс.%	$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{БДХ}$, $\text{см}^3/\text{г}$
Химическая сшивка	2,0	63 ± 7	$0,34 \pm 0,06$
	3,0	33 ± 7	$0,23 \pm 0,03$
	4,0	58 ± 11	$0,18 \pm 0,07$
	5,0	87 ± 46	$0,31 \pm 0,21$
	6,0	78 ± 34	$0,36 \pm 0,23$
Криотропное гелеобразование	2,0	406 ± 8	$2,64 \pm 0,12$
	3,0	379 ± 7	$2,21 \pm 0,16$
	4,0	332 ± 5	$2,08 \pm 0,11$
	5,0	326 ± 5	$1,95 \pm 0,15$
	6,0	312 ± 8	$1,54 \pm 0,10$
Гелеобразование, вызванное введением CO_2 под давлением	2,0	343 ± 11	$3,70 \pm 0,26$
	3,0	325 ± 21	$2,19 \pm 0,24$
	4,0	281 ± 14	$1,88 \pm 0,13$
	5,0	232 ± 19	$1,13 \pm 0,14$
	6,0	225 ± 13	$0,82 \pm 0,04$

Приведенные в таблице 3.4 параметры $S_{БЭТ}$ и $V_{БДХ}$ для образцов, полученных с применением химической сшивки, значительно ниже, чем для образцов, полученных альтернативными методами. Это позволяет заключить, что методы, исключающие использование сшивающих агентов, обеспечивают более эффективное формирование развитой пористой структуры.

Как видно из таблицы 3.4, с увеличением содержания целлюлозы параметры $S_{БЭТ}$ и $V_{БДХ}$ снижаются. Данную зависимость можно объяснить тем, что происходит уплотнение целлюлозного каркаса и уменьшение доли порового пространства при более высоких концентрациях исходного раствора. Однако для образцов, полученных методом химической сшивки явной зависимости не наблюдается. Отсутствие четкой зависимости может быть связано с непосредственным влиянием сшивающего агента, который формирует дополнительные ковалентные связи между молекулами целлюлозы, что ограничивает их подвижность и подавляет влияние начальной концентрации.

Влияние ультразвукового воздействия на структуру образцов, полученных с использованием криотропного гелеобразования

При исследовании процесса криотропного гелеобразования изучалось влияние ультразвукового воздействия на процесс заморозки и структуру получаемого материала. Выводы о влиянии УЗ-воздействия на процесс заморозки приведены в разделе 3.1.2. В таблице 3.5 представлены структурные характеристики, полученные методом азотной порометрии, для образца с массовым содержанием целлюлозы 2 масс.%.

Таблица 3.5 – Структурные характеристики аэрогелей, полученных с использованием криотропного гелеобразования при УЗ-воздействии

Содержание целлюлозы в исходном растворе, масс.%	Время УЗ-воздействия, мин	Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г	Удельный объём мезопор (БДХ), см ³ /г
2	0	413	2,7
	15	303	2,0
	30	306	2,2
	60	348	2,5

Полученные данные свидетельствуют о том, что ультразвуковое воздействие на этапе заморозки при проведении криотропного гелеобразования способствует снижению удельной площади поверхности и удельного объёма мезопор. Наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что ультразвук вызывает изменение механизма роста кристаллов, которое способствует формированию макропор с уменьшением доли объема мезопор. Однако, стоит отметить, что увеличение продолжительности ультразвукового воздействия приводит к росту удельной площади поверхности. Это, вероятно, связано с диспергирующим действием ультразвука, способствующим образованию более тонкой волокнистой структуры.

Выводы по главе 3

Разработаны процессы получения аэрогелей на основе целлюлозы. Исследованы различные подходы к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Предложены механизмы формирования структуры аэрогелей на основе целлюлозы в зависимости от используемого подхода к проведению процесса гелеобразования.

Проведен комплекс аналитических исследований полученных образцов. Установлено, что методы криотропного гелеобразования и гелеобразования под давлением позволяют получать материалы с более высокой пористостью (более 90%) и удельной поверхностью (до 406 м²/г для образцов, полученных с использованием криотропного гелеобразования, и 343 м²/г для образцов, полученных с использованием гелеобразования под давлением) по сравнению с методом химической сшивки, который приводит к формированию более плотных структур.

Методом СЭМ показано, что используемые методы приводят к формированию волокнистой мезопористой структуры, кардинально отличающейся от структуры исходной микрокристаллической целлюлозы.

Исследована кинетики заморозки растворов целлюлозы, в том числе с использованием УЗ-воздействия. УЗ-воздействие позволяет интенсифицировать процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора.

Полученные аэрогели на основе целлюлозы могут быть использованы в качестве матриксов для культивирования клеток и систем доставки активных фармацевтических ингредиентов.

Глава 4. Переработка бумажных отходов и получение высокопористого материала на основе целлюлозы

Большое количество отходов на основе целлюлозы, производимое по всему миру, в значительной степени остаётся неиспользованным ресурсом. Разработка технологий переработки целлюлозных отходов в широко используемый товар, позволит сократить разрыв между количеством целлюлозных отходов и их оптимальным использованием [132].

В данном разделе описана разработанная методика получения высокопористого материала на основе целлюлозы путем переработки бумажных отходов. Одним из стратегически важных направлений применения полученных из макулатуры материалов является создание сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений водной среды. Использование вторичного целлюлозного сырья для решения экологических задач соответствует принципам рационального природопользования, позволяя одновременно решать проблемы утилизации отходов и создания эффективных средств экологической защиты.

4.1. Процесс переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы

На основе анализа результатов исследований, описанных в разделах 3.1-3.3, для данной методики был выбран метод криотропного гелеобразования. Таким образом, процесс получения высокопористого материала на основе целлюлозы путем переработки бумажных отходов включает следующие этапы: получение суспензии целлюлозы; криотропное гелеобразование; подготовка к сушке; сушка (сублимационная или сверхкритическая); гидрофобизация. В данном разделе исследовалось влияние способа сушки на характеристики получаемого материала. Общая схема получения приведена на рисунке 4.1 [132, 133].



Рисунок 4.1 – Схема получения переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы

В качестве бумажных отходов в работе использовалась газета, которая измельчалась на кусочки размером 1-1,5 см. Для получения суспензии целлюлозы использовался предварительно охлаждённый при -12°C водный раствор, содержащий 7 масс.% гидроксида натрия и 12 масс.% мочевины. К холодному раствору добавляется измельченная бумага массой, необходимой для получения раствора заданной концентрации. Далее осуществляется диспергирование с использованием ротор-статорного гомогенизатора IKA T 25 digital ULTRA-TURRAX при 10 000 об/мин до образования гомогенной суспензии.

На втором этапе осуществляется процесс криотропного гелеобразования. Полученную на первом этапе суспензию разливают по формам и замораживают в течение суток при -22°C . Далее замороженные образцы погружают в этиловый спирт при комнатной температуре для обеспечения процесса гелеобразования. Далее образцы помещают в дистиллированную воду для удаления непрореагировавших веществ. Процесс замены воды продолжается до тех пор, пока не будет достигнут нейтральный уровень рН.

Третий этап – подготовка к сушке, в ходе которой осуществляется замена растворителя на ИПС в образцах для сверхкритической сушки. Для проведения процесса сублимационной сушки образцы замораживаются в течение суток в холодильнике при -22°C .

Четвертый этап – сушка. Замороженные образцы помещают в лиофилизатор CoolSafe 100-9 и проводится процесс сублимационной сушки в течение 48 часов.

Сверхкритическая сушка проводилась в среде сверхкритического диоксида углерода в несколько этапов: набор давления до 120 бар, смешение сверхкритического CO_2 с растворителем (ИПС), вытеснение растворителя, сушка при 40°C и 120 бар и постепенный сброс давления. Процесс проводится на установке с аппаратом высокого давления объёмом 2 л, описание которого приводится в разделе 3.1.

Заключительным этапом получения целевых сорбентов для очистки водных сред является гидрофобизация поверхности. Исходная целлюлоза, будучи природным полимером, обладает выраженным гидрофильтным характером, что делает её малопригодной для селективного поглощения неполярных загрязнителей, таких как нефтепродукты. Для придания материалу олеофильных и гидрофобных свойств, необходимых для эффективной сорбции нефти в водной среде, применяют химическую модификацию поверхности.

Наиболее эффективным и широко используемым методом является газофазное осаждение органосиланов [134]. В основе данного метода лежит реакция ковалентного связывания молекул органосилана с гидроксильными

группами, присутствующими на поверхности целлюлозных волокон (рисунок 4.2).

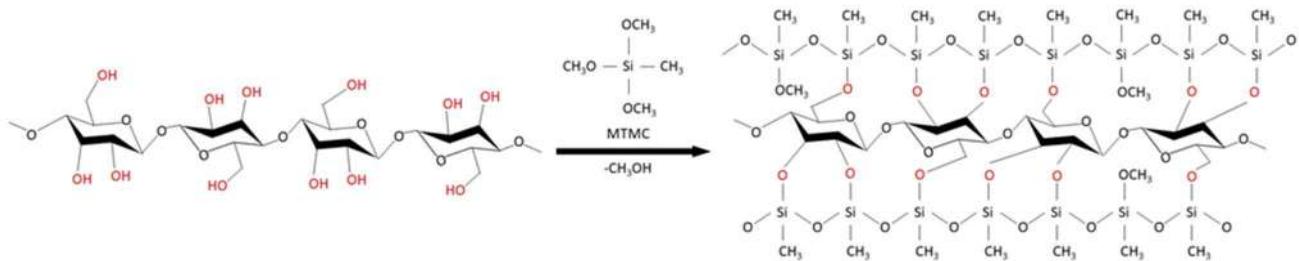


Рисунок 4.2 – Реакция метилтриметоксисилана (МТМС) с гидроксильными группами на поверхности целлюлозного волокна [132]

Для проведения процесса гидрофобизации образцы после сушки вместе с жидким метилтриметоксисиланом (МТМС) помещают в эксикатор, обеспечивая их пространственное разделение. Далее эксикатор герметизируют и устанавливают в сушильный шкаф, где процесс проводится при 70°C в течение 3 часов. В данных условиях МТМС испарялся, а его пары взаимодействовали с гидроксильными группами на поверхности целлюлозных волокон, приводя к формированию гидрофобного слоя.

4.1.1. Характеристики полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы

С использованием вышеописанной методики были получены гидрофобизированные целлюлозные сорбенты с содержанием целлюлозы в исходном растворе 0,75; 1,5; 2 масс.%. Такой диапазон обусловлен тем, что при концентрации ниже 0,75 масс.% образцы не образуют общей однородной структуры, а при концентрации выше 2 масс.% затруднён процесс гомогенизации.

На рисунке 4.3 представлено фото образца гидрофобного сорбента на основе целлюлозы с концентрацией целлюлозного волокна 0,75 масс.% [132].



Рисунок 4.3 – Образец гидрофобного сорбента с каплей воды

Полученные материалы обладают ярко выраженными гидрофобными свойствами.

В таблице 4.1 представлены результаты измерения плотности и пористости полученных сорбентов. Пористость определялась по формуле (3.1), где за истинную плотность целлюлозного волокна принималось значение, взятое из справочных данных ($\rho_i = 1,5 \text{ г/см}^3$) [3].

Таблица 4.1 – Характеристики целлюлозных сорбентов, полученных путем переработки бумажных отходов

Содержание целлюлозы в исходном растворе, масс.%	Способ сушки	$\rho_k, \text{ г/см}^3$	$\Pi, \%$
2	Сублимационная	0,027	98,2
	Сверхкритическая	0,044	97,1
1,5	Сублимационная	0,033	97,8
	Сверхкритическая	0,031	97,9
0,75	Сублимационная	0,026	98,3
	Сверхкритическая	0,024	98,4

Полученные данные показывают, что при увеличении концентрации целлюлозного волокна увеличивается плотность получаемых на выходе материалов и, соответственно, уменьшается их пористость. Использование сверхкритической сушки способствует увеличению пористости сорбентов, но незначительно.

4.1.2. Исследование сорбционных свойств полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы

В рамках работы исследовалась сорбционная ёмкость полученных высокопористых материалов на основе целлюлозы для органических жидкостей: машинное масло, 95%-й этиловый спирт (C_2H_5OH), дихлорметан (CH_2Cl_2) и нефть (восточносибирского месторождения) [132].

Методика определения сорбционной емкости заключается в следующем: сперва измеряют массу образцов до сорбции, затем образцы погружают в органическую жидкость при комнатной температуре. Спустя 30 минут образцы извлекают и определяют массу влажного материала.

Значение сорбционной емкости Q определяется как отношение массы сорбированной органической жидкости к массе образца до сорбции (4.1):

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (4.1)$$

где m_0 – масса образца до сорбции, г; m – масса образца после сорбции, г.

Результаты исследования представлены на рисунке 4.4. Из приведённых графиков видно, что с увеличением концентрации целлюлозного волокна сорбционная емкость уменьшается. Это связано с тем, что при увеличении концентрации целлюлозного волокна пористость сорбентов уменьшается (таблица 4.1). Наибольшей сорбционной емкостью 46 г/г обладал образец с концентрацией 0,75 масс.% при сорбции дихлорметана.

Стоит отметить, что сорбционная ёмкость образцов, полученных с использованием сверхкритической сушки, выше при сорбции масла и ниже при сорбции этилового спирта и дихлорметана, чем у образцов, полученных сублимационно. Предположительно, сверхкритическая сушка способствует формированию структуры, более приспособленной для сорбции высоковязких углеводородов (масло), в то время как сублимационная сушка создает структуру, более эффективную для растворителей с более низким значением вязкости (этанол, дихлорметан).

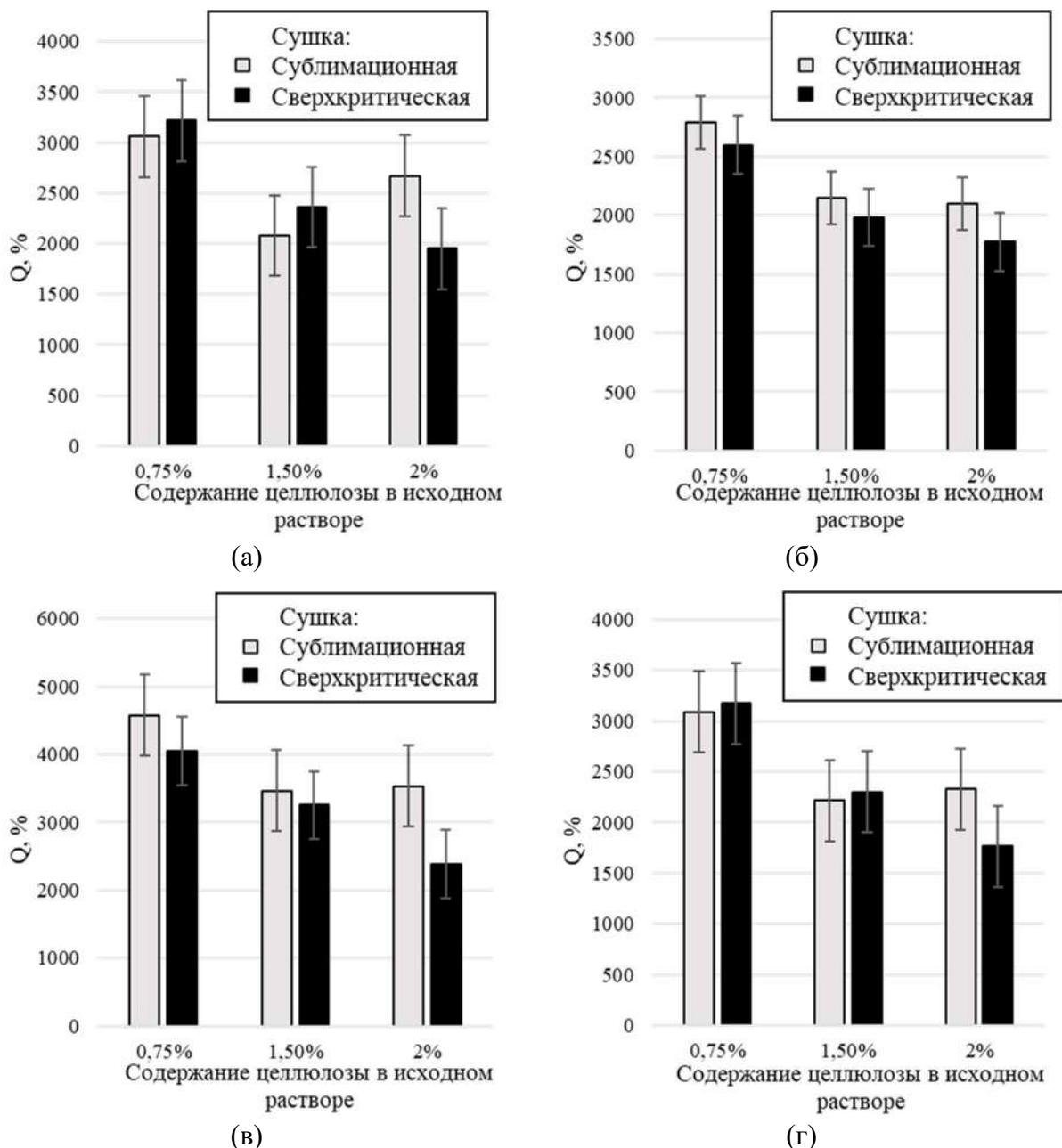


Рисунок 4.4 – Результаты сорбции: (а) – машинного масла; (б) – этилового спирта (C_2H_5OH); (в) – дихлорметана (CH_2Cl_2); (г) – нефти сорбентами на основе целлюлозы

На рисунке 4.5 продемонстрирован процесс селективной сорбции машинного масла из водной среды. Для проведения данного процесса образец материала (с содержанием целлюлозы в исходном растворе 2 масс.%) помещали на поверхность моделированной смеси «масло-вода» (5 г масла и 30 г воды). Масло, подкрашенное жирорастворимым красителем (брюллиантовым голубым FCF, Е133), образует слой на поверхности воды. Образец, погруженный в данную смесь, сорбирует масло и

остается на поверхности воды. Как видно из серии снимков, образец быстро и эффективно поглотил подкрашенный масляный слой в течение 3 минут, сохраняя при этом плавучесть.

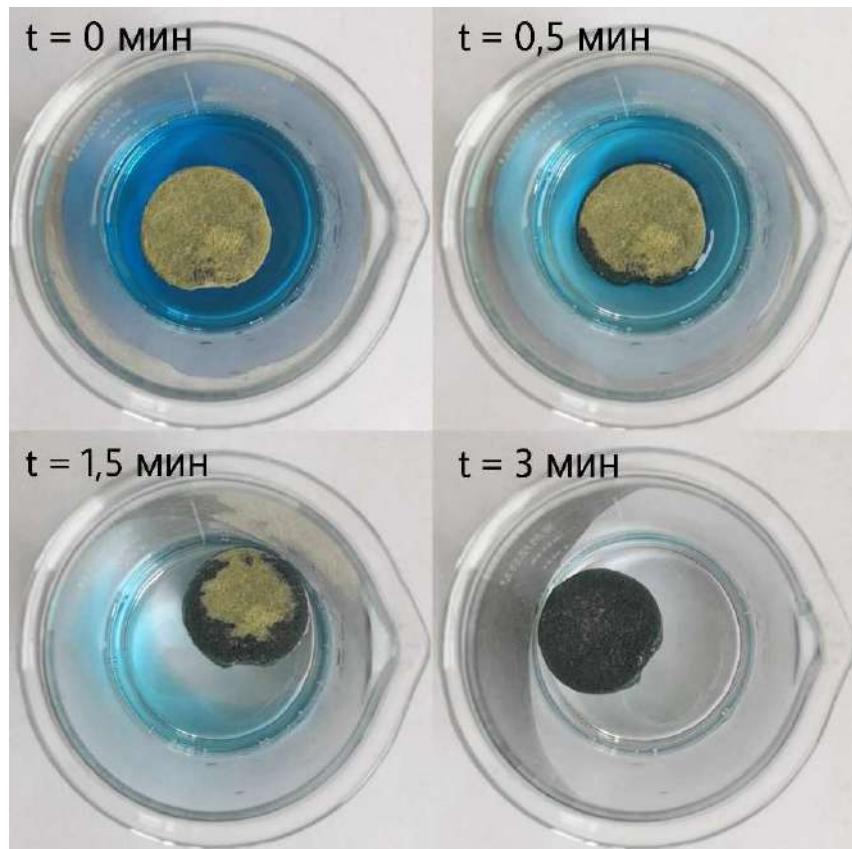


Рисунок 4.5 – Сорбция масла из смеси воды с маслом образцом с 2 масс.% целлюлозного волокна

Проведенный эксперимент показывает, что получаемый материал эффективен для использования при очистке воды от разливов нефти.

В рамках работы была исследована кинетика сорбции нефти для образцов с различным содержанием целлюлозы в исходном растворе. Для этого образцы полученных высокопористых материалов погружались в жидкость и через несколько временных интервалов (0, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60 и 120 с) вынимались и взвешивались. Результаты приведены на рисунке 4.6.

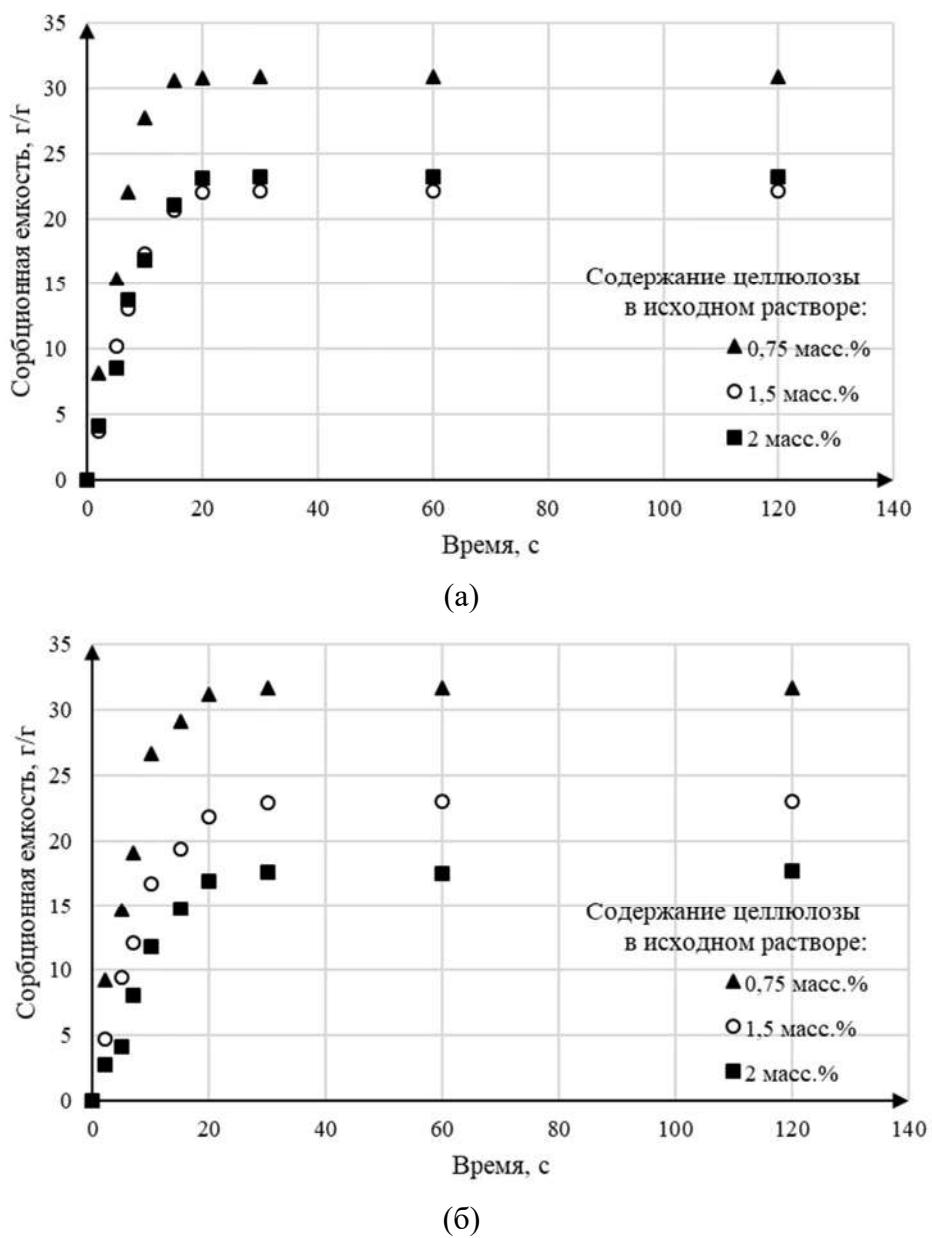


Рисунок 4.6 – Кинетика сорбции нефти образцами, полученными с применением: (а) – сублимационной сушки; (б) – сверхкритической сушки

Анализ кинетики сорбции показал, что процесс протекает наиболее интенсивно в начальной стадии: в первые 10 секунд наблюдается максимальная скорость сорбции. Равновесное состояние, при котором сорбционная емкость достигает постоянного значения, устанавливается уже через 30 секунд. Столь быстрый выход на равновесие свидетельствует о том, что полученный материал обладает пористой структурой, обеспечивающей высокую доступность центров

сорбции и быструю диффузию сорбата, что является ключевым преимуществом для применения.

4.2. Компьютерное моделирование процесса сорбции в высокопористых материалах на основе целлюлозы

В данном разделе представлены результаты разработки гибридной модели процесса сорбции нефти в структуре высокопористых сорбентов, основанная на объединении метода решеточного уравнения Больцмана для расчета гидродинамики и клеточно-автоматного подхода для моделирования процесса сорбции.

4.2.1. Модель сорбции на основе клеточно-автоматного подхода и метода решеточного уравнения Больцмана

Исследуемый процесс сорбции, который включает в себя гидродинамику жидкости в гетерогенной системе, состоящей из пор, заполненных воздухом, и твердого каркаса сложной формы, а также взаимодействия жидкости и твердого каркаса в настоящее время успешно рассчитывается с использованием дискретных моделей на основе метода решеточного уравнения Больцмана (lattice Boltzmann method, LBM) [135]. В настоящей работе предлагается гибридная модель сорбции нефти в пористой структуре аэрогелей на основе метода решеточного уравнения Больцмана и клеточно-автоматного подхода.

В методе решеточного уравнения Больцмана система представлена в виде решетки $DpQn$, где p – количество измерений решетки, а n – количество возможных направлений.

Важная особенность метода решеточных уравнений Больцмана следует из требования, что частица может перемещаться только в соседнюю ячейку за один временной шаг – модель использует собственную систему единиц, которая не связана напрямую с системой СИ. Размер ячейки решетки всегда имеет единичную длину, а временной шаг всегда равен 1. Следовательно, частицы, движущиеся в

направлениях $\vec{e}_1 - \vec{e}_4$ за один временной шаг, проходят расстояние 1, а в направлениях $\vec{e}_5 - \vec{e}_8$ - $\sqrt{2}$. Процесс преобразования физических величин из системы СИ в параметры модели и обратно является отдельной задачей.

Движение жидкости разделено на дискретные временные шаги. На каждом временном шаге частицы жидкости перемещаются в соседние ячейки (этап распространения потоков, *streaming step*), а затем перераспределяются по направлениям движения в результате их столкновения в ячейке (этап столкновения, *collision step*).

Каждая ячейка решетки характеризуется общим количеством частиц внутри нее и распределением общего количества частиц по возможным направлениям [135]. Частицы в данном случае представляют собой абстрактные частицы жидкости, количество которых характеризует массу жидкости в ячейке. Общее количество частиц внутри ячейки задается дискретной плотностью ρ^* , а количество частиц, распределенных вдоль i -го направления движения, обозначается как f_i . Таким образом:

$$\sum_{i=0}^N f_i = \rho^*, \quad (4.2)$$

где N – общее количество возможных направлений движения частиц.

Уравнение Больцмана в дискретной форме имеет следующий вид [135]:

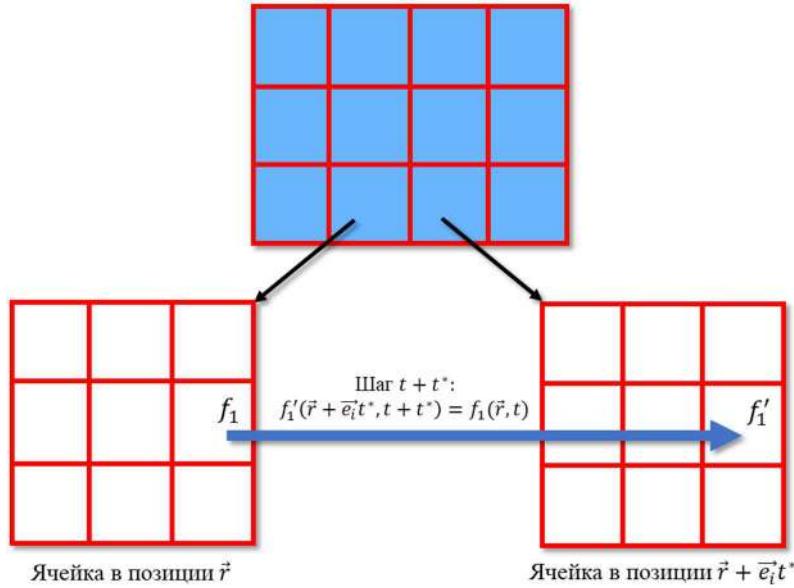
$$f_i(\vec{r} + \vec{e}_i t^*, t + t^*) = f_i(\vec{r}, t) - \Omega_i, \quad (4.3)$$

где t^* – дискретный шаг по времени, i – индекс направления движения, f_i – количество частиц жидкости, движущихся в направлении i , Ω_i – оператор столкновения для направления i , \vec{r} – радиус-вектор, который характеризует положение ячейки в пространстве, \vec{e}_i – единичный вектор направления i .

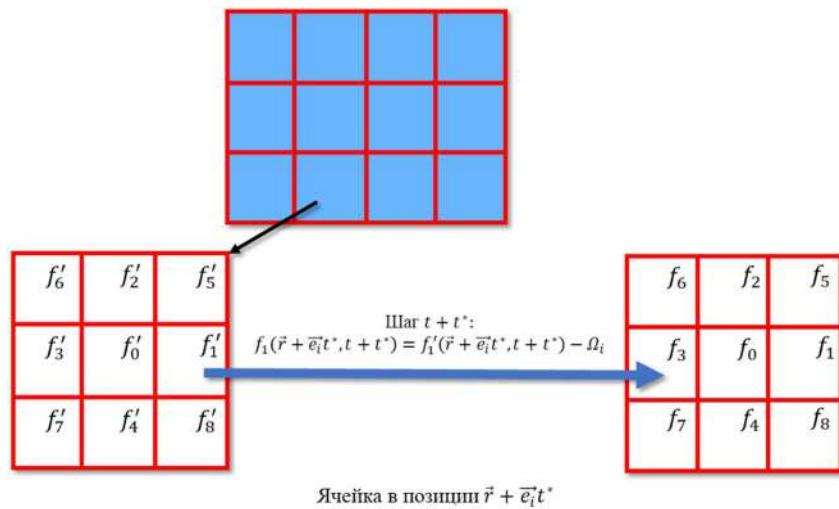
Для расчета уравнения (4.3) процесс можно разделить на две фазы: распространение потоков и столкновение (рисунок 4.7).

В течение фазы распространения потоков частицы перемещаются из текущей ячейки в соседние в соответствии с их векторами движения. На рисунке 4.7(а) показан пример перемещения частиц из ячейки в соседнюю в направлении 1 (в

правую ячейку). Движение частиц осуществляется синхронно для всех ячеек решетки. В конце в каждой ячейки образуется новое количество частиц жидкости f'_i , поступивших из всех соседних ячеек.



(a)



(б)

Рисунок 4.7 – Фаза распространения потоков (а) и столкновения (б)

После расчета фазы распространения для каждой ячейки рассчитывается фаза столкновения (рисунок 4.7 (б)): к каждому f'_i применяется оператор Ω_i . Фаза столкновения отражает взаимодействие частиц внутри одной ячейки. В результате столкновений частицы внутри ячейки изменяют свое направление движения, и, следовательно, f_i изменяется для каждого направления i . Характер взаимодействий

определяется видом оператора столкновения Ω_i . Наиболее распространенным из них является приближение Бхатнагара-Гросса-Крука [135]:

$$\Omega_i = -\frac{f_i(\vec{r}, t) - f_i^{eq}(\vec{r}, t)}{\tau} \quad (4.4)$$

где $f_i^{eq}(\vec{r}, t)$ – функция равновесного распределения, τ – дискретный параметр релаксации.

Функцию равновесного распределения можно вычислить следующим образом:

$$f_i^{eq}(\vec{r}, t) = d_i \rho^* \left[1 + 3\vec{e}_i \cdot \vec{u} + \frac{9|\vec{e}_i \cdot \vec{u}|^2}{2} - \frac{3|\vec{u}|^2}{2} \right] \quad (4.5)$$

Дискретная плотность ρ^* характеризует общее количество частиц в ячейке. Следовательно, дискретная плотность жидкости в ячейке и макроскопическая скорость в ячейке рассчитываются следующим образом [135]:

$$\rho^* = \sum_{i=0}^N f_i(\vec{r}, t), \quad (4.6)$$

$$\rho^* \vec{u} = \sum_{i=0}^N \vec{e}_i f_i(\vec{r}, t), \quad (4.7)$$

где N – общее количество возможных направлений движения частиц.

Весовые коэффициенты решетки d_i рассчитываются отдельно для каждого типа решетки.

Дискретный параметр релаксации τ безразмерен и связан с кинематической вязкостью следующим соотношением:

$$\nu = \frac{1}{3} \left(\tau - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \quad (4.8)$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$, Δx – размер ячейки, м , Δt – шаг по времени, с . Значения τ должны лежать в следующем диапазоне:

$$0,5 < \tau < 2 \quad (4.9)$$

В противном случае система становится нестабильной и может нарушаться закон сохранения массы.

Для моделирования сорбции в данной работе, использовался клеточно-автоматный (КА) подход. Клеточные автоматы – это дискретные модели, в которых пространство моделирования разделено на одинаковые ячейки, которые могут находиться в одном из определенных состояний. Ячейка изменяет свое состояние в зависимости от состояний соседних ячеек в соответствии с правилами переходов. Правила переходов определяют поведение модели, поэтому КА позволяют моделировать сложные системы, используя относительно простой набор состояний и правил [136].

Разработанная КА-модель имеет следующие допущения:

- Пространство модели разделено на кубические ячейки заданного размера. Предполагается, что каждая ячейка представляет собой конечный объем аэрогеля или пустого пространства, которое может быть заполнено жидкостью.
- Каждая ячейка имеет одно из следующих состояний: «каркас аэрогеля», «пограничный слой», «жидкость».
- Процессы сорбции происходят только в ячейках с состоянием «пограничный слой». Ячейки «пограничный слой» – это ячейки, которые одновременно граничат и с ячейками «жидкость», и с ячейками «каркас аэрогеля». Предполагается, что это пограничный слой аэрогеля, и в нем происходят сорбция и десорбция.
- Ячейки «жидкость» характеризуются параметрами ячеек LBM: количеством частиц сорбируемой жидкости.

Ячейка с состоянием «пограничный слой» имеет эмпирический параметр: дискретный коэффициент сорбции K_c . Расчет сорбции в этом случае происходит следующим образом: предположим, что в ячейке находится F частиц жидкости, K_c равен X . Таким образом, на каждом временном шаге в ячейках «пограничный слой» работает следующее правило перехода (рисунок 4.8): $F*X$ частиц в ячейке считаются сорбированными и не могут покинуть ячейку. В течение шага по времени жидкость движется в ячейке «жидкость» и «пограничный слой» и сталкивается там по правилам LBM. Затем ячейки «пограничный слой» обрабатываются приведенным

выше правилом для клеточного автомата. В конце шага по времени в ячейке находятся две группы частиц жидкости: свободные частицы, которые участвуют в дальнейших расчетах LBM, и сорбированные частицы, которые хранятся в ячейке. На следующем шаге по времени новые частицы добавляются к сорбированным. Таким образом, на каждом шаге частицы жидкости сорбируются. Их количество зависит от коэффициента K_c . Значения этого коэффициента являются эмпирическими и зависят от условий эксперимента, таких как давление и температура, а также от свойств изучаемого материала аэрогеля и сорбируемого вещества.

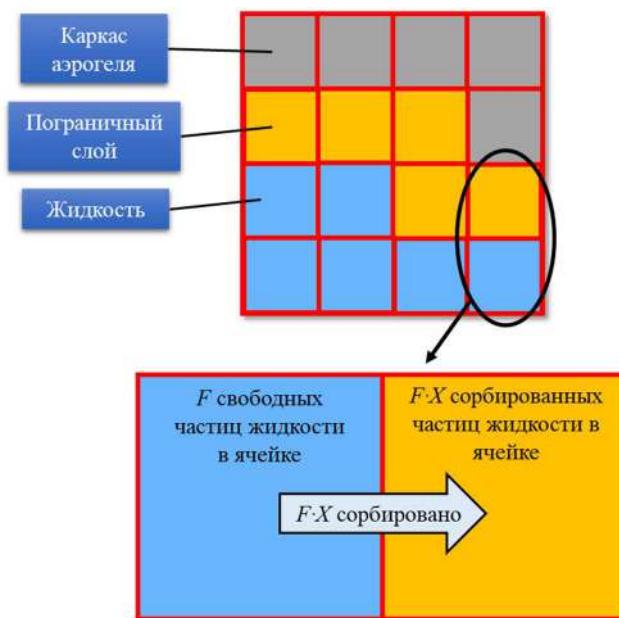


Рисунок 4.8 – Схематическое представление дискретного пространства:
 F – число частиц жидкости в ячейке, X – дискретный коэффициент сорбции

Как гидродинамическая модель, основанная на методе LBM, так и модель сорбции, основанная на подходе КА, были объединены в единую гибридную модель сорбции.

Моделирование гидродинамики осуществляется с помощью метода решеточного уравнения Больцмана, а сорбция рассчитывается с использованием оригинальной модели клеточных автоматов.

Допущения модели основаны на дискретности системы и особенностях LBM и КА. Моделируемое пространство дискретно и разделено на однородные ячейки

заданных размеров. Каждая ячейка предполагает одно из трех состояний – «жидкость», «аэрогель» или «пограничный слой». Ячейки «жидкость» и «пограничный слой» могут пропускать жидкость, тогда как ячейки «аэрогель» представляют структуру аэрогеля, поэтому жидкость не может через них проходить.

Каждая ячейка имеет дополнительные параметры для описания характеристик потока жидкости: 1) дискретная плотность, которая представляет количество частиц жидкости в ячейке; 2) Распределение частиц по дискретным направлениям. Кроме того, существует несколько параметров для характеристики процесса сорбции в ячейке: 1) Только ячейка «пограничный слой» может сорбировать; 2) Коэффициент K_c , который представляет долю свободных частиц жидкости, которые будут сорбированы на текущем временном шаге.

Следует отметить, что модель не учитывает температуру и давление напрямую, но они могут быть учтены в эмпирическом коэффициенте K_c .

В качестве входных параметров разработанная модель использует цифровую копию аэрогеля, которая содержит данные о ячейках с матрицей аэрогеля и порами, кинематическую вязкость жидкости, скорость звука в среде, коэффициент сорбции K_c и размер ячейки.

4.2.2. Результаты вычислительных экспериментов по моделированию сорбции

С использованием гибридной модели гидродинамики и сорбции на основе клеточно-автоматного подхода и метода решеточного уравнения Больцмана были проведены вычислительные эксперименты по моделированию сорбции в полученных образцах при различном содержании целлюлозы в исходном растворе.

Цифровые копии полученных аэрогелей были сгенерированы с помощью клеточно-автоматной модели на основе кривых Безье с использованием программно-аналитического комплекса, разработанного на кафедре ХФИ [137].

Далее полученные цифровые копии были использованы в качестве входных параметров для модели сорбции.

Все входные параметры модели сорбции могут быть напрямую взяты из физических величин и аналитических данных за исключением дискретного коэффициента сорбции K_c , который является эмпирической величиной. Поэтому для образца полученного с содержанием 0,75 масс.% в исходном растворе была проведена серия калибровочных вычислительных коэффициентов, где варьировалось значение K_c в диапазоне от 0,05 до 0,95 с шагом 0,05. Всего было проведено 18 вычислительных экспериментов, в результате которых были получены расчетные накопительные сорбционные кривые. Наименьшим отклонением от экспериментальной сорбционной кривой обладала расчетная кривая, соответствующая $K_c = 0,15$ (рисунок 4.9):

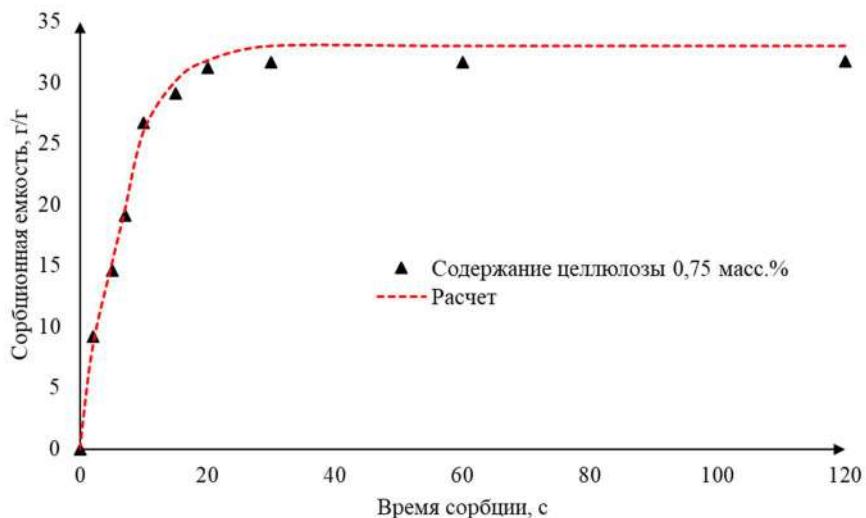


Рисунок 4.9 – Сравнение расчетной и экспериментальной кривых кинетики сорбции для образца с содержанием целлюлозы в исходном растворе 0,75 масс.%

С использованием полученного коэффициента K_c были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию сорбции нефти в оставшихся образцах (рисунок 4.10).

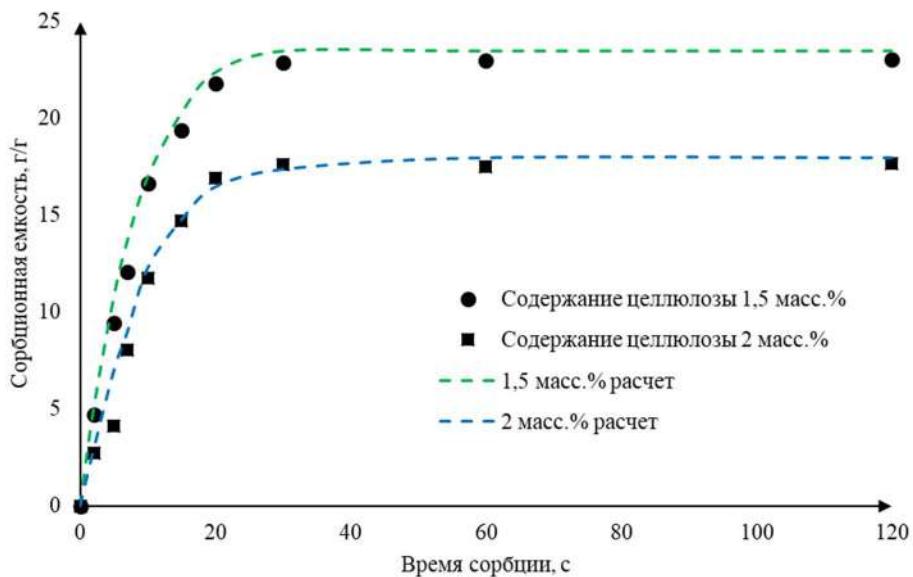


Рисунок 4.10 – Сравнение расчетных и экспериментальных сорбционной кривых для образцов с содержанием целлюлозы в исходном растворе 1,5 и 2 масс.%

Отклонение расчетных кривых от экспериментальных не превышает 11,4%, что говорит о корректной работе модели.

Таким образом, предложенная модель сорбции, отличающаяся от ранее существующих моделей объединением подхода к расчету гидродинамики с помощью метода решеточного уравнения Больцмана и клеточно-автоматного подхода для расчета сорбции, позволяет учитывать гидродинамику внутри пористого гетерогенного тела со сложной геометрией и взаимодействие каркаса аэрогеля и сорбируемой жидкости, что более полно соответствует реальной физико-химической картине исследуемого процесса сорбции и позволяет прогнозировать процесс сорбции внутри пористых гетерогенных тел различной формы, частично заменяя натурный эксперимент вычислительным.

4.3. Технологическая схема процесса переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы. Расчет себестоимости

На рисунке 4.11 представлена технологическая схема полупромышленной установки для переработки бумажных отходов и получения высокопористого

материала на основе целлюлозы. Технологическая схема отображает все основные стадии переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы согласно методики, описанной в разделе 4.1. В реакторе Р1 осуществляется подготовка растворителя целлюлозы – водного раствора, содержащего 7 масс.% гидроксида натрия и 12 масс.% мочевины. Растворитель подается на теплообменник ТО1, где осуществляется его охлаждение до -12°C, и с помощью насоса Н1 поступает в реактор Р2. Исходное сырье – бумажные отходы – подаются в измельчитель И. Затем измельченное сырье поступает в реактор Р2, где происходит получение раствора целлюлозы. Далее раствор разливают по формам, которые затем подаются в холодильную установку. Замороженные образцы поступают в реактор Р3, куда с помощью насоса Н4 подается этиловый спирт для осуществления процесса гелеобразования. После проведения процесса гелеобразования этиловый спирт сливается и с помощью насоса Н2 осуществляется подача воды для очистки от остатков растворителя целлюлозы. Далее следует этап замены растворителя на изопропиловый спирт, для чего вода сливается и осуществляется подача ИПС насосом Н3. Полученный гель затем поступает в реактор высокого давления Р4. Для проведения процесса сверхкритической сушки диоксид углерода из баллона подается на конденсатор ТО3, где происходит его охлаждение для предотвращения перехода из жидкого состояния в газообразное. Далее диоксид углерода поступает на насос Н5 и, после достижения необходимого давления, подается в теплообменник ТО2, где нагревается до температуры выше критической точки. Нагретый диоксид углерода подается в реактор высокого давления Р4. Процесс сверхкритической сушки проводится при следующих параметрах: расход диоксида углерода 100 н.л/ч, температура 40°C, давление 120 бар.

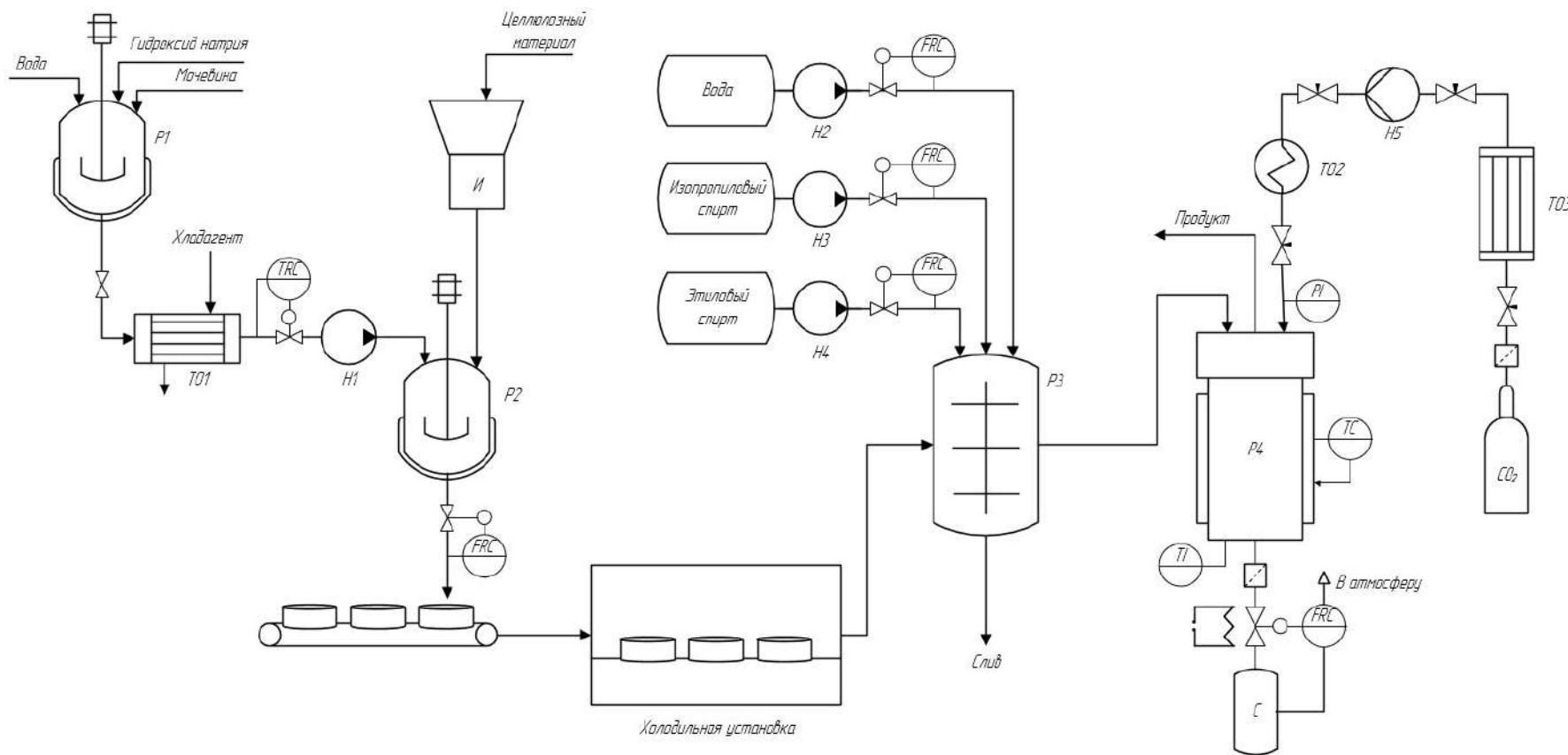


Рисунок 4.11 – Технологическая схема переработки бумажных отходов и получения высокопористого материала на основе целлюлозы:
 Р1 – реактор получения растворителя; Р2 – реактор получения раствора целлюлозы; Р3 – реактор для замены растворителя; Р4 – реактор высокого давления для проведения СКС; И – измельчитель; Н1, Н2, Н3, Н4 – насосы для подачи жидкости; Н5 – насос подачи диоксида углерода; ТО1 – теплообменник для охлаждения растворителя; ТО2 – теплообменник для нагрева диоксида углерода; ТО3 – конденсатор;
 С – сепаратор

Расчет себестоимости получения высокопористого целлюлозного материала осуществлялся на основе поэтапного учета всех затрат, связанных с производственным процессом. В себестоимость продукта входят следующие основные составляющие:

- стоимость сырья и материалов;
- энергетические затраты;
- амортизационные отчисления;
- трудовые затраты;
- прочие расходы.

Таким образом, формула для расчета себестоимости выглядит следующим образом [52]:

$$C = \frac{1}{B} (S_c + S_{dy} + S_e + S_a + S_{zp}) \quad (4.10)$$

где C – себестоимость целлюлозного сорбента, руб/л; B – производительность установки сверхкритической сушки, л/год; S_c – затраты на сырье, руб/год; S_{dy} – затраты на диоксид углерода, руб/год; S_e – затраты на электроэнергию, руб/год; S_a – амортизационные отчисления, руб/год; S_{zp} – затраты на заработную плату, руб/год.

Производительность установки по получению целлюлозных сорбентов определялась следующим образом:

$$B = V_{гель} \cdot (1 - L_a) \cdot N_{скс} \quad (4.11)$$

где $V_{гель}$ – объем геля, л; L_a – усадка аэрогеля после сверхкритической сушки (0,09); $N_{скс}$ – количество циклов сверхкритической сушки в год, рассчитанное по формуле (4.12):

$$N_{скс} = \frac{T_{год}}{\tau} \quad (4.12)$$

где $T_{год}$ – количество рабочих часов в год, ч; τ – продолжительность процесса сверхкритической сушки, ч.

В таблице 4.2 представлены затраты на сырье, рассчитанные на производство целлюлозного сорбента объемом 1 л. Все компоненты и их соотношение были

взяты на основе разработанной методики, описанной в разделе 4.1. Исключением является соляная кислота. Её использование предусмотрено на стадии нейтрализации щелочной среды после процесса гелеобразования, что позволяет существенно сократить объем промывной воды, необходимой для доведения геля до нейтральных значений рН.

Самыми дорогостоящими компонентами являются этанол и изопропиловый спирт. Их расход был скорректирован с учетом возможности организации рекуперации и повторного использования в технологическом цикле. Расчетный объем спиртов, потребляемый на стадиях замены растворителя, определялся по формуле (4.13) [52]:

$$V_{\text{спирт}} = 4 \cdot V_{\text{гель}} \cdot N_{\text{зам}} \cdot (1 - k_p) \quad (4.13)$$

где $V_{\text{спирт}}$ – объем спирта на стадии замены, л; $N_{\text{зам}}$ – количество стадий замены растворителя; k_p – коэффициент рекуперации (принят равным 0,8 для этанола и 0,9 для изопропилового спирта [52]).

Таблица 4.2 – Затраты на сырье

Наименование компонента	Цена за единицу, руб.	Сумма затрат на производство 1 л продукта, руб
Бумага (газетная), кг	7,00	0,06
Гидроксид натрия, кг	200,00	6,04
Мочевина, кг	20,00	1,03
Вода, м ³	65,77	0,02
HCl, кг	24,00	0,66
Этанол, кг	500,00	70,95
ИПС, кг	400,00	27,60
MTMC, кг	300,00	0,66
ИТОГО		107,03

Затраты на производство целлюлозных сорбентов в год использовалась формула (4.14):

$$S_c = s_c \cdot B \quad (4.14)$$

где s_c – затраты на производство 1 л целлюлозного сорбента, руб/л.

Затраты на диоксид углерода рассчитывались по формуле (4.15):

$$S_{\text{ду}} = M_{\text{ду}} \cdot N_{\text{скс}} \cdot c_{\text{ду}} \cdot (1 - k_{\text{ду}}) \quad (4.15)$$

где $M_{\text{ду}}$ – масса потребляемого диоксида углерода за один цикл сушки, кг; $c_{\text{ду}}$ – цена за 1 кг диоксида углерода, 50,00 руб/кг; $k_{\text{ду}}$ – коэффициент рекуперации диоксида углерода, 0,85.

Для расчета энергопотребления производства целлюлозного сорбента были приняты в расчет следующие технологические процессы: замораживание до -22°C (на этапе криотропного гелеобразования), сверхкритическая сушка, гидрофобизация сухого материала (нагрев до 70°C). Стоимость 1 кВт·ч составляет 7,87 руб. Расчет энергопотребления установки для проведения сверхкритической сушки приведен в работе [52].

Затраты на энергопотребление в год рассчитывались по формуле (4.16):

$$S_{\text{э}} = s_{\text{э}} \cdot N_{\text{скс}} \quad (4.16)$$

где $s_{\text{э}}$ – затраты на энергопотребление одного цикла производства целлюлозного сорбента, руб.

Амортизационные отчисления рассчитывались по формуле (4.17):

$$S_{\text{а}} = \Phi \cdot H_{\text{а}} \quad (4.17)$$

где Φ – объем капитальных вложений, руб; $H_{\text{а}}$ – норма амортизации, рассчитанная по формуле (4.18):

$$H_{\text{а}} = \frac{\Phi + S_{\text{кп}} + S_{\text{л}}}{\Phi \cdot C_{\Phi}} \quad (4.18)$$

где Φ – объем капитальных вложений, руб; $S_{\text{кп}}$ – затраты на капитальный ремонт, руб; $S_{\text{л}}$ – ликвидационная стоимость основных фондов, руб; C_{Φ} – срок службы основных фондов.

Таким образом, рассчитанная по формуле (4.10) себестоимость целлюлозных сорбентов составляет 190,03 руб/л. Несмотря на превышение стоимости над коммерческими аналогами, данный показатель является экономически обоснованным. Это объясняется исключительно высокой сорбционной емкостью материала, которая составляет от 17,7 до 31,7 грамм нефти на грамм сорбента, что на порядок превосходит большинство существующих решений.

Выводы по главе 4

Разработана технология переработки бумажных отходов (газетной макулатуры) в высокопористые гидрофобные сорбенты на основе целлюлозы с использованием криотропного гелеобразования и последующей гидрофобизации метилтриметоксисиланом (МТМС). Полученные материалы обладают высокой пористостью (97-98%) и низкой плотностью.

Материалы демонстрируют высокую сорбционную емкость по отношению к органическим жидкостям и нефти (до 46 г/г для дихлорметана и 18-32 г/г для нефти). Доказана их селективность и эффективность для сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

Исследована кинетика процесса сорбции образцов нефти с поверхности воды высокопористыми материалами на основе целлюлозы. Установлено, максимальное значение сорбционной емкости достигается в течение первых 30 с процесса. Сорбционная емкость полученных материалов по отношению к нефти лежит в диапазоне от 18 до 32 г/г. По результатам исследования кинетики процесса сорбции была доказана эффективность полученных материалов в качестве средств экологической защиты.

Разработана гибридная модель, основанная на объединении метода решеточного уравнения Больцмана для расчета гидродинамики и клеточно-автоматного подхода для моделирования процесса сорбции. Доказана адекватность разработанной модели. Отклонение расчетных кривых кинетики сорбции от экспериментальных составило не более 11,4%.

Разработана технологическая схема полупромышленной установки и проведен расчет себестоимости продукта, которая составила 190,03 руб/л. Несмотря на относительно высокую стоимость, материал экономически обоснован благодаря своей высокой сорбционной емкости.

Заключение

В результате выполненных в рамках диссертационной работы исследований сформулированы следующие выводы:

1. Проведены экспериментальные исследования процесса переработки целлюлозы в субкритической воде для получения НКЦ. Установлено, что увеличение температуры с 160 до 200 °С и давления с 10 до 20 МПа приводит к увеличению выхода НКЦ. Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности процесса уменьшает выход НКЦ, что связано с разложением целлюлозы до низкомолекулярных соединений. Получено уравнение регрессии, отражающее влияние параметров процесса на выход НКЦ.

2. Проведены комплексные аналитические исследования образцов НКЦ, полученных с использованием процесса гидролиза в субкритической воде. Выявлены зависимости характеристик полученных образцов НКЦ от параметров процесса. Увеличение времени процесса с 1 часа до 3 часов приводит к снижению размера частиц. Кроме того, установлено, что увеличение температуры и давления процесса до 200°С и 20 МПа, соответственно, приводит к формированию частиц большего размера. При увеличении температуры и давления формируются частицы более склонные к агломерации.

3. Разработаны процессы получения аэрогелей на основе целлюлозы. Исследованы различные подходы к проведению процесса гелеобразования целлюлозы (химическая сшивка, криотропное гелеобразование, гелеобразование под давлением). Установлено влияние концентрации целлюлозы и процесса гелеобразования на характеристики аэрогелей. Образцы, полученные с использованием процесса криотропного гелеобразования, характеризуются наибольшими значениями удельной площади поверхности (до 406 м²/г) и пористости (до 97,5%). Исследована кинетики заморозки растворов целлюлозы, в том числе с использованием УЗ-воздействия. УЗ-воздействие позволяет интенсифицировать процесс начала кристаллизации без переохлаждения раствора.

4. Разработан процесс переработки бумажных отходов для получения гидрофобных высокопористых материалов на основе целлюлозы. Исследована кинетика процесса сорбции образцов нефти с поверхности воды высокопористыми материалами на основе целлюлозы. Установлено, максимальное значение сорбционной емкости достигается в течение первых 30 с процесса. Сорбционная емкость полученных материалов по отношению к нефти лежит в диапазоне от 18 до 32 г/г. По результатам исследования кинетики процесса сорбции была доказана эффективность полученных материалов в качестве средств экологической защиты.

5. Разработана гибридная модель, основанная на объединении метода решеточного уравнения Больцмана для расчета гидродинамики и клеточно-автоматного подхода для моделирования процесса сорбции. Доказана адекватность разработанной модели. Отклонение расчетных сорбционных кривых от экспериментальных составило не более 11,4%.

6. Разработана технологическая схема процесса переработки бумажных отходов для которой проведены расчеты себестоимости высокопористого материала на основе целлюлозы на полупромышленном уровне. Себестоимость высокопористых материалов на основе целлюлозы составила 190,03 руб/л.

Перспективы разработок, представленных в диссертационной работе, заключаются в создании экологически безопасных технологий переработки целлюлозосодержащего сырья, включая возобновляемую биомассу и вторичные бумажные отходы, в функциональные материалы с заданными свойствами – такие как нанокристаллическая целлюлоза и высокопористые аэрогели. Полученные материалы обладают значительным прикладным потенциалом в области очистки воды (сорбция нефтепродуктов), биомедицины (носители активных веществ, тканевая инженерия).

Список литературы

1. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров. – Москва : Мир, 1985. – 251 с.
2. Кафаров В. В. Анализ и синтез химико-технологических систем : учебник для химико-технологических специальностей вузов / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин. – Москва : Химия, 1991. – 431 с.
3. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – Москва : Изд-во АН СССР, 1962. – 715 с.
4. Arantes V. The current status of the enzyme-mediated isolation and functionalization of nanocelluloses: production, properties, techno-economics, and opportunities / V. Arantes, I. K. R. Dias, G. L. Berto, B. Pereira, B. S. Marotti, C. F. O. Nogueira // Cellulose. – 2020. – Vol. 27, № 18. – P. 10571–10630.
5. Heinze T. Cellulose: Structure and Properties / T. Heinze // Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials / ed. O. J. Rojas. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 1–52.
6. Hon D. N.-S. Cellulose and Its Derivatives: Structures, Reactions, and Medical Uses / D. N.-S. Hon // Polysaccharides in Medicinal Applications / ed. S. Dumitriu. – New York : Routledge, 1996. – P. 87–105.
7. Жбанков Р. Г. Физика целлюлозы и ее производных / Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов. – Минск : Наука и техника, 1983. – 296 с.
8. Dumitriu S. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility / S. Dumitriu. – 2nd ed. – Boca Raton : CRC Press, 2004. – 1210 p.
9. Hallac B. B. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol / B. B. Hallac, A. J. Ragauskas // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2011. – Vol. 5, № 2. – P. 215–225.
10. Kondo T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives / T. Kondo // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1998. – Vol. 35, № 4. – P. 717–723.

11. Березин А. С. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор) / А. С. Березин, О. И. Тужиков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – № 2 (62). – С. 5–23.
12. Алешина Л. А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Л. А. Алешина, С. В. Глазкова, Л. А. Луговская, М. В. Подойникова, А. Д. Фофанов, Е. В. Силина // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5–36.
13. Tashiro K. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds / K. Tashiro, M. Kobayashi // Polymer. – 1991. – Vol. 32, № 8. – P. 1516–1526.
14. Mohammadinejad R. Plant-derived nanostructures: types and applications / R. Mohammadinejad, S. Karimi, S. Iravani, R. S. Varma // Green Chemistry. – 2016. – Vol. 18, № 1. – P. 20–52.
15. Alves L. C. H. Cellulose solutions: Dissolution, regeneration, solution structure and molecular interactions: PhD thesis / L. C. H. Alves. – Coimbra: University of Coimbra, 2015. – 115 p.
16. Liebert T. Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future / T. Liebert // Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification / eds. T. Liebert, T. Heinze, K. Edgar. – Washington, DC : American Chemical Society, 2010. – P. 3–54.
17. Poletto M. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose / M. Poletto, V. Pistor, A. J. Zattera // Cellulose: Fundamental Aspects / eds. T. G. M. van de Ven, L. Godbout. – Rijeka : InTech, 2013. – P. 45–68.
18. Kamide K. Cellulose and Cellulose Derivatives / K. Kamide. – Amsterdam : Elsevier, 2005. – 653 p.
19. Egal M. The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions / M. Egal, T. Budtova, P. Navard // Cellulose. – 2008. – Vol. 15, № 3. – P. 361–370.
20. Le Moigne N. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH–water / N. Le Moigne, P. Navard // Cellulose. – 2010. – Vol. 17, № 1. – P. 31–45.

21. Trache D. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and biocomposites application – A review / Trache D., Hussin M.H., Hui Chuin C.T., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Hassan T.M., Haafiz M.K.M. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 93, Part A. – P. 789–804.
22. Trache D. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production / D. Trache, M. H. Hussin, M. K. M. Haafiz, V. K. Thakur // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9, № 5. – P. 1763–1786.
23. Зарубина А. Н. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор / Зарубина А. Н., Иванкин А. Н. Кулезнев, А. С., Кочетков В. А. // Лесной вестник. – 2019. – Т. 23, № 5. – С. 116–125.
24. Doan T. K. Q. Characteristics and kinetics study of spherical cellulose nanocrystal extracted from cotton cloth waste by acid hydrolysis / T. K. Q. Doan, K. Y. Chiang // Sustainable Environment Research. – 2022. – Vol. 32, № 1. – P. 26.
25. Kargarzadeh H. Advances in cellulose nanomaterials / Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N. // Cellulose. – 2018. – Vol. 25, № 4. – P. 2151–2189.
26. Yu X. Double network microcrystalline cellulose hydrogels with high mechanical strength and biocompatibility for cartilage tissue engineering scaffold / Yu X., Li X., Kan L., Pan P., Wang X., Liu W., Zhang J. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 238. – P. 124113.
27. Zou P. Advances in Cellulose-Based Hydrogels for Biomedical Engineering: A Review Summary / P. Zou, J. Yao, Y.-N. Cui, T. Zhao, J. Che, M. Yang, Z. Li, C. Gao // Gels. – 2022. – Vol. 8, № 6. – P. 364.
28. Li X. Promising cellulose-based functional gels for advanced biomedical applications: A review / X. Li, G. Jiang, G. Wang, J. Zhou, Y. Zhang, D. Zhao // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 260, № 2. – P. 129600.

29. Patel D. K. Fabrication and characterization of 3D printable nanocellulose-based hydrogels for tissue engineering / D. K. Patel, S. D. Dutta, W.-C. Shin, K. Ganguly, K.-T. Lim // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11, № 13. – P. 7466–7478.
30. Yoon H. S. Cellulose nanocrystals as support nanomaterials for dual droplet-based freeform 3D printing / H. S. Yoon, K. Yang, Y. M. Kim, K. Nam, Y. H. Roh // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 272. – P. 118469.
31. Nath P. C. Recent Advances in Cellulose-Based Hydrogels: Food Applications / P. C. Nath, S. Debnath, M. Sharma, K. Sridhar, P. K. Nayak, B. S. Inbaraj // Foods. – 2023. – Vol. 12, № 2. – P. 350.
32. Kang H. Cellulose-Based Gels / H. Kang, R. Liu, Y. Huang // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 217, № 12. – P. 1322–1334.
33. Bai Y. Preparation and application of cellulose gel in flexible supercapacitors / Y. Bai, W. Zhao, S. Bi, S. Liu, W. Huang, Q. Zhao // Journal of Energy Storage. – 2021. – Vol. 42. – P. 103058.
34. Alam M. N. Sustainable Production of Cellulose-Based Hydrogels with Superb Absorbing Potential in Physiological Saline / M. N. Alam, M. S. Islam, L. P. Christopher // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4, № 5. – P. 9419–9426.
35. Qin X. Gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous system via cross-linking / X. Qin, A. Lu, L. Zhang // Cellulose. – 2013. – Vol. 20, № 4. – P. 1669–1677.
36. Cai J. Cellulose Aerogels from Aqueous Alkali Hydroxide–Urea Solution / J. Cai, S. Kimura, M. Wada, S. Kugo, L. Zhang // ChemSusChem. – 2008. – Vol. 1, № 1-2. – P. 149–154.
37. Schroeter B. Cellulose aerogel particles: control of particle and textural properties in jet cutting process / B. Schroeter, V. P. Yonkova, N. A. M. Niemeyer, I. Jung, I. Preibisch, P. Gurikov, I. Smirnova // Cellulose. – 2021. – Vol. 28, № 1. – P. 223–239.
38. Zhang L. Effects of Coagulation Conditions on the Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared in NaOH/Urea Aqueous Solution / L. Zhang, Y. Mao, J. Zhou,

J. Cai // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – Vol. 44, № 3. – P. 522–529.

39. Huang K. Wood cellulose films with different foldabilities triggered by dissolution and regeneration from concentrated H_2SO_4 and $NaOH$ /urea aqueous solutions / K. Huang, O. Chateaugiron, L. Mairot, Y. Wang // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 273, Part 1. – Art. 133141.

40. Lewis L. Freeze–Thaw Gelation of Cellulose Nanocrystals / L. Lewis, S. G. Hatzikiriakos, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // ACS Macro Letters. – 2019. – Vol. 8, № 5. – P. 486–491.

41. Preibisch I. In Situ Measurement Methods for the CO_2 -Induced Gelation of Biopolymer Systems / I. Preibisch, L.-M. Ränger, P. Gurikov, I. Smirnova // Gels. – 2020. – Vol. 6, № 3. – P. 28.

42. Loodts V. Impact of pressure, salt concentration, and temperature on the convective dissolution of carbon dioxide in aqueous solutions / V. Loodts, L. Rongy, A. De Wit // Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science. – 2014. – Vol. 24, № 4. – P. 043120.

43. Gurikov P. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation / P. Gurikov, S. P. Raman, D. Weinrich, M. Fricke, I. Smirnova // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 11. – P. 7812–7818.

44. Floren M. L. Carbon Dioxide Induced Silk Protein Gelation for Biomedical Applications / M. L. Floren, S. Spilimbergo, A. Motta, C. Migliaresi // Biomacromolecules. – 2012. – Vol. 13, № 7. – P. 2060–2072.

45. Ji C. Fabrication of porous chitosan scaffolds for soft tissue engineering using dense gas CO_2 / C. Ji, N. Annabi, A. Khademhosseini, F. Dehghani // Acta Biomaterialia. – 2011. – Vol. 7, № 4. – P. 1653–1664.

46. Zubal L. Soluble collagen dissolution and assembling in pressurized carbon dioxide water solutions / Zubal L., Bonani W., Maniglio D., Ceccato R., Renciuk D., Hampl A., Migliaresi C., Jancar J., Vojtova L. // eXPRESS Polymer Letters. – 2018. – Vol. 12, № 2. – P. 159–170.

47. Du A. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel / A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, J. Shen // Materials. – 2013. – Vol. 6, № 3. – P. 941–968.
48. Tan C. Organic Aerogels with Very High Impact Strength / C. Tan, B. M. Fung, J. K. Newman, C. Vu // Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 9. – P. 644–646.
49. Jin H. Nanofibrillar cellulose aerogels / H. Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 240, № 1. – P. 63–67.
50. Al Abdallah H. Cellulose and nanocellulose aerogels, their preparation methods, and potential applications: a review / H. Al Abdallah, J. H. Tannous, B. Abu-Jdayil // Cellulose. – 2024. – Vol. 31, № 4. – P. 2001–2029.
51. Budtova T. Cellulose II aerogels: a review / T. Budtova // Cellulose. – 2019. – Vol. 26, № 1. – P. 81–121.
52. Худеев И.И. Энерго- и ресурсосбережение в процессе сверхкритической сушки: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.08 / Худеев Илларион Игоревич. – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2022. – 175 с.
53. Buchtová N. Cellulose aero-, cryo- and xerogels: towards understanding of morphology control / N. Buchtová, T. Budtova // Cellulose. – 2016. – Vol. 23, № 4. – P. 2585–2595.
54. García-González C. A. 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, C. Zetzl, I. Smirnova // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 66. – P. 297–306.
55. Залепугин Д. Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–51.
56. Алексеев Е. С. Сверхкритические флюиды в химии / Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова

Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононевич Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музрафов А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. // Успехи химии. – 2020. – Т. 89, № 12. – С. 1337–1427.

57. Poling B. E. Properties of Gases and Liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. – New York: McGraw-Hill Education, 2001. – 768 p.

58. Polikhronidi N. Supercritical CO₂: Properties and Technological Applications - A Review / N. Polikhronidi, R. Batyrova, A. Aliev, I. Abdulagatov // Journal of Thermal Science. – 2019. – Vol. 28, № 3. – P. 394–430.

59. Zheng S. Supercritical Fluid Drying: Classification and Applications / S. Zheng, X. Hu, A.-R. Ibrahim, D. Tang, Y. Tan, J. Li // Recent Patents on Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 3, № 3. – P. 230–244.

60. 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.

61. Yoshimura M. Hydrothermal processing of materials: past, present and future / M. Yoshimura, K. Byrappa // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43, № 7. – P. 2085–2103.

62. Hayashi H. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water / H. Hayashi, Y. Hakuta // Materials. – 2010. – Vol. 3, № 7. – P. 3794–3817.

63. Аникеев В. И. Гидротермальный синтез нано- и микрочастиц оксидов металлов в сверхкритической воде / В. И. Аникеев // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 440–445.

64. Платонов И. А. Извлечение биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья экстрагентами в субкритическом состоянии /

Платонов И.А., Павлова Л.В., Новикова Е.А., Никитченко Н.В., Рощупкина И.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 633–639.

65. Мазанов С. В. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО «Нижнекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» / Мазанов С.В., Фан К.М., Аетов А.У., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Шинкарев А.А., Карадин Э.А., Гумеров Ф.М. // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27, № 4. – С. 10–16.

66. Федяева О. Н. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде/ О. Н. Федяева, А. А. Востриков // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 64–88.

67. Gao Y. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose / Y. Gao, X.-H. Wang, H.-P. Yang, H.-P. Chen // Energy. – 2012. – Vol. 42, № 1. – P. 457–465.

68. Галкин А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24–40.

69. Machmudah S. Chapter 3 - Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water / S. Machmudah, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto // Water Extraction of Bioactive Compounds / eds. H. Dominguez González, M. J. González Muñoz. – Elsevier, 2017. – P. 69–107.

70. Marcus Y. On transport properties of hot liquid and supercritical water and their relationship to the hydrogen bonding / Y. Marcus // Fluid Phase Equilibria. – 1999. – Vol. 164, № 1. – P. 131–142.

71. Ischia G. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling / G. Ischia, L. Fiori // Waste and Biomass Valorization. – 2021. – Vol. 12, № 6. – P. 2797–2824.

72. Byrappa K. Hydrothermal technology for nanotechnology / K. Byrappa, T. Adschari // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2007. – Vol. 53, № 2. – P. 117–166.

73. Cantero D. A. Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining / D. A. Cantero, M. D. Bermejo, M. J. Cocero // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 96. – P. 21–35.
74. Younas R. Hydrothermal liquefaction of rice straw with NiO nanocatalyst for bio-oil production / R. Younas, S. Hao, L. Zhang, S. Zhang // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 113. – P. 532–545.
75. Мескин П. Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков на основе оксидов титана, циркония, гафния с использованием ультразвукового и микроволнового воздействий: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Мескин Павел Евгеньевич. – МГУ имени М. В. Ломоносова, 2007. – 29 с.
76. Sakaki T. Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor / T. Sakaki, M. Shibata, T. Sumi, S. Yasuda // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41, № 4. – P. 661–665.
77. Аетов А. У. Гетерогенно-кatalитическое обезвреживание промышленного водного отхода завода по производству стирола и полиэфирных смол с применением сверхкритических флюидных технологий / А. У. Аетов, Фан Куанг Мань, С. В. Мазанов, Р. А. Усманов, Ф. М. Гумеров // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных, Архангельск, 27 – 30 июня 2022 года. – Архангельск, САФУ имени М.В.Ломоносова, 2022. – С. 17–21.
78. Патент на полезную модель № 185703 У1 Российская Федерация, МПК B01J 19/24, C02F 1/72, B01J 3/04. Реактор проточного типа для осуществления реакции сверхкритического водного окисления : № 2018133794 : заявл. 24.09.2018 : опубл. 14.12.2018 / Р. Р. Габитов, А. У. Аетов, С. В. Мазанов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ"). – 6 с.
79. Патент на полезную модель № 124590 У1 Российская Федерация, МПК B01J 19/08. реактор гидротермального синтеза : № 2012138781/05 : заявл.

31.08.2012 : опубл. 10.02.2013 / А. А. Селютин ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Теплоком". – 12 с.

80. Cantero D. A. Kinetic analysis of cellulose depolymerization reactions in near critical water / D. A. Cantero, M. D. Bermejo, M. J. Cocero // The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – Vol. 75. – P. 48–57.

81. Cantero D. A. High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors / D. A. Cantero, M. D. Bermejo, M. J. Cocero // Bioresource Technology. – 2013. – Vol. 135. – P. 697–703.

82. Satari B. Cellulose solvent-based pretreatment for enhanced second-generation biofuel production: a review / B. Satari, K. Karimi, R. Kumar // Sustainable Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 11–62.

83. Rajnish K. N. Immobilization of cellulase enzymes on nano and micro-materials for breakdown of cellulose for biofuel production-a narrative review / K. N. Rajnish, M. S. Samuel, J. A. John, S. Datta, N. Chandrasekar, R. Balaji, S. Jose, E. Selvarajan // International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 182. – P. 1793–1802.

84. Almashhadani A. Q. Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: Importance of hydrolysis parameters / A. Q. Almashhadani, C. P. Leh, S.-Y. Chan, C. Y. Lee, C. F. Goh // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 286. – P. 119285.

85. Kulkarni S. P. Supercritical water hydrolysis of cellulose: State-of-the-art of green depolymerisation technique / S. P. Kulkarni // Biomass and Bioenergy. – 2024. – Vol. 184. – P. 107182.

86. Möller M. Hydrothermal liquefaction of cellulose in subcritical water – the role of crystallinity on the cellulose reactivity / M. Möller, F. Harnisch, U. Schröder // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3, № 27. – P. 11035–11044.

87. Sasaki M. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water / M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39, № 8. – P. 2883–2890.

88. Sasaki M. Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water / M. Sasaki, T. Adschari, K. Arai // *AIChE Journal*. – 2004. – Vol. 50, № 1. – P. 192–202.
89. Adschari T. Cellulose hydrolysis in supercritical water to recover chemicals / T. Adschari, M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, K. Arai // *Reaction Engineering for Pollution Prevention* / eds. M. A. Abraham, R. P. Hesketh. – Amsterdam: Elsevier Science, 2000. – P. 205–220.
90. Novo L. P. Subcritical Water: A Method for Green Production of Cellulose Nanocrystals / L. P. Novo, J. Bras, A. García, N. Belgacem, A. A. S. Curvelo // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2015. – Vol. 3, № 11. – P. 2839–2846.
91. Novo L. P. A study of the production of cellulose nanocrystals through subcritical water hydrolysis / L. P. Novo, J. Bras, A. García, N. Belgacem, A. A. S. Curvelo // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – Vol. 93. – P. 88–95.
92. O Osei-Bonsu R. Subcritical water digestion of woody biomass: extraction of cellulose nanomaterials under acid-lean condition / R. Osei-Bonsu, M. Hoque, P. S. McMichael, E. Johan Foster // *Nanoscale Advances*. – 2024. – Vol. 6, № 15. – P. 3923–3933.
93. Hasanin M. S. Cellulose-based biomaterials: chemistry and biomedical applications / M. S. Hasanin // *Starch-Stärke*. – 2022. – Vol. 74, № 7-8. – P. 2200060.
94. Cheng W. Sustainable cellulose and its derivatives for promising biomedical applications / W. Cheng, Y. Zhu, G. Jiang, K. Cao, S. Zeng, W. Chen, D. Zhao, H. Yu // *Progress in Materials Science*. – 2023. – Vol. 138. – P. 101152.
95. Pandey A. Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: a review / A. Pandey // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 19, № 3. – P. 2043–2055.
96. Lynd L. R. Toward low-cost biological and hybrid biological/catalytic conversion of cellulosic biomass to fuels / R. Lynd L., T. Beckham G., M. Guss A., N. Jayakody L., M. Karp E., Maranas C., L. McCormick R., Amador-Noguez D., J. Bomble Y., H. Davison B., Foster C., E. Himmel M., K. Holwerda E., S. Laser M.,

Yu Ng C., G. Olson D., Román-Leshkov Y., T. Trinh C., A. Tuskan G., Upadhyay V., R. Vardon D., Wang L., E. Wyman C. // Energy & Environmental Science. – 2022. – Vol. 15, № 3. – P. 938–990.

97. Zhao D. Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics / D. Zhao, Y. Zhu, W. Cheng, W. Chen, Y. Wu, H. Yu // Advanced materials. – 2021. – Vol. 33, № 28. – P. 2000619.

98. Jiang J. 3D printing of lightweight, super-strong yet flexible all-cellulose structure / J. Jiang, H. Oguzlu, F. Jiang // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 405. – P. 126668.

99. Jiang Z. Application of biodegradable cellulose-based biomass materials in wastewater treatment / Z. Jiang, S.-H. Ho, X. Wang, Y. Li, C. Wang // Environmental Pollution. – 2021. – Vol. 290. – P. 118087.

100. Persano F. Cellulose-Based Hydrogels for Wastewater Treatment: A Focus on Metal Ions Removal / F. Persano, C. Malitestà, E. Mazzotta // Polymers. – 2024. – Vol. 16, № 9. – P. 1292.

101. Qin L. Preparation, Characterization, and In Vitro Evaluation of Resveratrol-Loaded Cellulose Aerogel / L. Qin, X. Zhao, Y. He, H. Wang, H. Wei, Q. Zhu, T. Zhang, Y. Qin, A. Du // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 7. – P. 1624.

102. Cui N. In Vivo Effect of Resveratrol-Cellulose Aerogel Drug Delivery System to Relieve Inflammation on Sports Osteoarthritis / N. Cui, Z. Xu, X. Zhao, M. Yuan, L. Pan, T. Lu, A. Du, L. Qin // Gels. – 2022. – Vol. 8, № 9. – P. 544.

103. El-Wakil N. Risedronate-loaded aerogel scaffolds for bone regeneration / N. El-Wakil, R. Kamel, A. A. Mahmoud, A. Dufresne, R. E. Abouzeid, M. T. Abo El-Fadl, A. Maged // Drug Delivery. – 2023. – Vol. 30, № 1. – P. 51–63.

104. Zhong S. Hierarchical Cellulose Aerogel Reinforced with In Situ-Assembled Cellulose Nanofibers for Building Cooling / Zhong S., Yuan S., Zhang X., Zhang J., Xu L., Xu T., Zuo T., Cai Y., Yi L. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, № 33. – P. 39807–39817.

105. Li Z. Sustainable, Flexible, and Superhydrophobic Functionalized Cellulose Aerogel for Selective and Versatile Oil/Water Separation / Z. Li, L. Zhong, T. Zhang, F. Qiu, X. Yue, D. Yang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7, № 11. – P. 9984–9994.
106. Nguyen S. T. Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning / S. T. Nguyen, J. Feng, N. T. Le, A. T. T. Le, N. Hoang, V. B. C. Tan, H. M. Duong // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52, № 51. – P. 18386–18391.
107. Mali P. Cellulose nanocrystals: Fundamentals and biomedical applications / P. Mali, A. P. Sherje // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 275. – P. 118668.
108. Ghosh T. Agricultural waste-derived cellulose nanocrystals for sustainable active food packaging applications / T. Ghosh, S. Roy, A. Khan, K. Mondal, P. Ezati, J.-W. Rhim // Food Hydrocolloids. – 2024. – Vol. 154. – P. 110141.
109. Halloub A. Intelligent food packaging film containing lignin and cellulose nanocrystals for shelf life extension of food / A. Halloub, M. Raji, H. Essabir, H. Chakchak, R. Boussen, M. O. Bensalah, R. Bouhfid, A. el kacem Qaiss // Carbohydrate Polymers. – 2022. – Vol. 296. – P. 119972.
110. Bai L. Application of cellulose nanocrystals in water treatment membranes: A review / L. Bai, A. Ding, G. Li, H. Liang // Chemosphere. – 2022. – Vol. 308, № 1. – P. 136426.
111. Ashori A. Effect of cellulose nanocrystals on performance of polyethersulfone nanocomposite membranes using electrospinning technique / A. Ashori, F. Rafieyan, F. Kian, M. Jonoobi, K. Rezaei Tavabe // Polymer Composites. – 2019. – Vol. 40, № S1. – P. E835–E841.
112. Lessan F. Phase separation and performance of polyethersulfone/cellulose nanocrystals membranes / F. Lessan, M. Karimi, J. L. Bañuelos, R. Foudazi // Polymer. – 2020. – Vol. 186. – P. 121969.
113. Farooq A. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials / A.

Farooq, M. K. Patoary, M. Zhang, H. Mussana, M. Li, M. A. Naeem, M. Mushtaq, A. Farooq, L. Liu // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 154. – P. 1050–1073.

114. Li X. A collagen/nanocellulose/lignin hydrogel dressing mimicking to the plant cell wall for enhanced wound healing and bacterial inhibition / X. Li, R. Chen, X. Tang, M. Chen, Y. Fan // Industrial Crops and Products. – 2025. – Vol. 228. – P. 120872.

115. Singh P. 3D-printed cellulose nanocrystals and gelatin scaffolds with bioactive cues for regenerative medicine: Advancing biomedical applications / Singh P., Baniasadi H., Gupta S., Ghosh R., Shaikh S., Seppälä J., Kumar A. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 278. – P. 134402.

116. Федотова О.В. Получениеnanoцеллюлозы гидролизом в субкритической воде / О.В. Федотова, Л.Р. Ларреа Лапшина, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XX международной научно-практической конференции, Нальчик, 04 – 10 июля 2024 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2024. – С. 308.

117. Ларреа Лапшина Л.Р. Исследование процесса получения нанокристаллов целлюлозы методом гидролиза в субкритической воде / Л.Р. Ларреа Лапшина, О.В. Федотова, П.Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 9 (288). – С. 98-101.

118. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – Москва : Высшая школа, 1985. – 327 с.

119. Мочалова М.С. Процессы получения частиц хитозановых аэрогелей: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.13. / Мочалова Мария Сергеевна. – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2024. – 216 с.

120. Гисматулина Ю. А. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии / Ю. А. Гисматулина, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 177–181.
121. Шипина О. Т. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений / О. Т. Шипина, М. Р. Гараева, А. А. Александров // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 148–152.
122. Rotaru R. Ferromagnetic iron oxide–cellulose nanocomposites prepared by ultrasonication / R. Rotaru, M. Savin, N. Tudorachi, C. Peptu, P. Samoila, L. Sacarescu, V. Harabagiu // Polymer Chemistry. – 2018. – Vol. 9, № 7. – P. 860–868.
123. Kim D. S. Mucoadhesive cellulose Nanocrystal-chitosan nanocomposite for the delivery of hydrophobic compounds / D. S. Kim, F. Haji, J. Jun, J. Baek, L. Han, P. Wu, B. Dixon, K. C. Tam // JCIS Open. – 2023. – Vol. 11. – P. 100092.
124. Menshutina N. Investigation of Gelation Techniques for the Fabrication of Cellulose Aerogels / Menshutina N., Fedotova O., Trofimova K., Tsygankov P. // Gels. – 2023. – Vol. 9, No. 12. – P. 919.
125. Березовская Е.А. Исследование технологии получения аэрогелей на основе целлюлозы с использованием различных способов гелеобразования / Е.А. Березовская, Л.Р. Ларреа Лапшина, О.В. Федотова, П.Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, № 11 (273). – С. 120-122.
126. Федотова О.В. Исследование влияния параметров получения высокопористых целлюлозных материалов на их структурные характеристики / О.В. Федотова, К.В. Трофимова, П.Ю. Цыганков, Р.Р. Сафаров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 2. – С. 107-113.
127. Menshutina N. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production / N. Menshutina, P. Tsygankov, I. Khudeev, A. Lebedev // Drying Technology. – 2022. – Vol. 40, № 7. – P. 1278–1291.
128. Цыганков П.Ю. Процессы получения аэрогелей с внедрёнными углеродными нанотрубками в аппаратах высокого давления и их интенсификация:

дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Цыганков Павел Юрьевич. – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2018. – 191 с.

129. Мохова Е.К. Интенсификация и моделирование вакуумной сублимационной сушки материалов различной структуры (на примере биополимерных матриков и суспензий): дис. ... канд. техн. наук: 2.6.13. / Мохова Елизавета Константиновна. – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2024. – 241 с.

130. Haghi R. K. pH of CO₂ saturated water and CO₂ saturated brines: Experimental measurements and modelling / R. K. Haghi, A. Chapoy, L. M. C. Peirera, J. Yang, B. Tohidi // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – Vol. 66. – P. 190–203.

131. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, № 9-10. – P. 1051–1069.

132. Федотова О.В. Разработка процессов получения высокоэффективных целлюлозных сорбентов из макулатуры / О.В. Федотова, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 2. – С. 2-7.

133. Федотова О.В. Процессы получения высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы / О.В. Федотова, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Том 34, № 6 (229) – С. 136-138.

134. Jo J. Changes in Mechanical Properties of Polyhydroxyalkanoate with Double Silanized Cellulose Nanocrystals Using Different Organosiloxanes / J. Jo [и др.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 6. – P. 1542.

135. Krüger T. Lattice Boltzmann method: Fundamentals and engineering applications with computer codes / T. Krüger, H. Kusumaatmaja, A. Kuzmin, O. Shardt, G. Silva, E. M. Viggen. – Cham: Springer, 2017. – 712 p.

136. Menshutina N. V. Cellular Automata in Chemistry and Chemical Engineering / N. V. Menshutina, A. V. Kolnoochenko, E. A. Lebedev // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2020. – Vol. 11. – P. 87–108.

137. Lebedev I. V. Information-Analytical Software for Developing Digital Models of Porous Structures' Materials Using a Cellular Automata Approach / I. V. Lebedev, A. A. Uvarova, N. V. Menshutina // Technologies. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 1.

Приложение. Методики

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



ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА НКЦ-1

Получение нанокристаллической целлюлозы с использованием гидротермального
 процесса

Заведующий кафедрой ХФИ
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2025

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

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

Е.В. Хайдуков

«20» 11 2025 г.



ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА АЭРОЦЕЛЛ-1
 Получение аэрогелей на основе целлюлозы с разными подходами к
 гелеобразованию

Заведующий кафедрой ХФИ
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2025