

УДК 66.083

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ СУШКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. П. Ю. Цыганков^а *, Н. В. Меньшутина^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Светлой памяти П.Г. Романкова посвящается

Поступила в редакцию 13.11.2023.

После доработки 16.04.2024

Принята в печать 30.04.2024

Развитие химической отрасли — одна из приоритетных задач Российской Федерации. Разработка новых подходов к получению ценных материалов, интенсификация и оптимизация существующих процессов позволяют увеличить производительность, получить качественно новые виды продукции, уменьшить экологический след и повысить безопасность. Все это еще в середине прошлого века понимали выдающиеся химики-технологи СССР. Как раз таким был Петр Григорьевич Романков. Сегодня перед химической отраслью страны стоят не менее амбициозные задачи. К вышеперечисленным задачам добавились новые: внедрение достижений нанотехнологии, автоматизация и цифровизация на различных уровнях, разработка принципиально новых процессов и аппаратов. Примером новых подходов для реализации ряда химико-технологических процессов является использование сверхкритических флюидов. В статье на примере сверхкритической сушки рассмотрены подходы к моделированию, интенсификации и оптимизации сверхкритических процессов, показано оборудование высокого давления для различных масштабов. Сверхкритическая сушка — ключевой этап получения высокопористых материалов аэрогелей. В данной работе получены альгинатные аэрогели с иерархической пористой структурой, обладающие высокими значениями удельной площадью поверхности (более 700 м²/г) и объема пор (более 10 см³/г).

С использованием математического моделирования показано, что увеличение температуры интенсифицирует как конвективный, так и диффузионный транспорт. При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта. Влияние конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое пластины особенно заметно на первом этапе сверхкритической сушки. Увеличение давления не оказывает значительного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, сушка, интенсификация

DOI: 10.31857/S0040357124040037 **EDN:** AWTFQF

ВВЕДЕНИЕ

Петр Григорьевич Романков — выдающийся химик-технолог, член-корреспондент Академии наук СССР, автор многочисленных научных публикаций и учебных пособий [1, 2]. Не одно поколение высококвалифицированных химиков-технологов воспитано на его работах.

Область научных интересов П.Г. Романкова была очень разнообразна. Он занимался решением как прикладных задач, так и теоретическими изысканиями ряда тепловых и массообменных процессов (сушки, адсорбции, экстракции, ректификации, газоочистки, перемешивания).

П.Г. Романков, как никто другой, понимал необходимость углубления теоретических знаний с последующим решением прикладных задач в области химической технологии и подготовки высококлассных специалистов для страны. Так и сейчас страна остро нуждается в реализации таких инициатив.

За последние десятилетия химическая технология претерпела значительные изменения с точки зрения цифровизации, увеличения эффективности процессов, применения новых материалов, усиления безопасности и ужесточения норм контроля [3]. Кроме того, были разработаны принци-

пиально новые технологии и подходы. Одним из перспективных направлений развития химической технологии является расширение сфер применения сверхкритических флюидов (СКФ).

Сверхкритический флюид — состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритическим флюидом (рис. 1).

Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются во многом промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе. СКФ обладает высокой плотностью (100–1000 кг/м³) [4], близкой к жидкости, и низкой вязкостью (50–100 × 10⁻⁶ Па·с) [5]. В окрестности критической точки система характеризуется аномальной восприимчивостью к изменениям внешних параметров, так, например, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоемкости резко возрастают. В настоящее время СКФ все больше применяются в качестве растворителей. Основными преимуществами СКФ как растворителей являются:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;
- сочетание малого межфазного натяжения и высокого коэффициента диффузии, позволяющее СКФ проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;
- высокая чувствительность растворяющей способности СКФ к изменению давления или температуры;

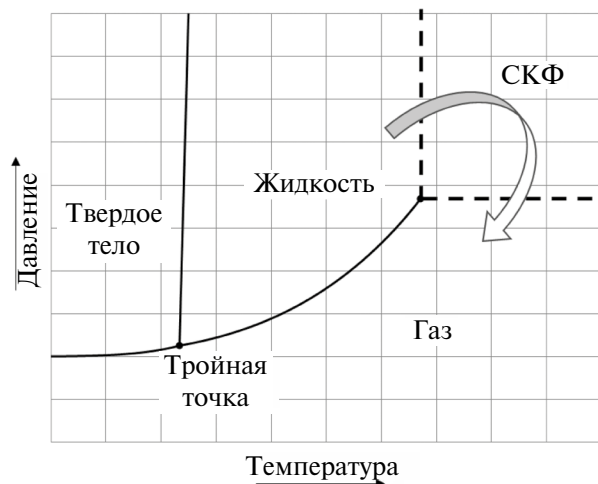


Рис. 1. Фазовая диаграмма.

- простота разделения СКФ и растворенных в них веществ при сбросе давления;
- соответствие основным принципам “зеленой” химии.

Среди научных групп, занимающихся исследованиями в области сверхкритических флюидов, хочется выделить группы Казанского национального исследовательского технологического университета [7], Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН [8, 9], Московского государственного университета [10–12].

Наибольший интерес и распространение в связи с доступностью получил сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂), который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает рядом преимуществ. Диоксид углерода имеет низкие критические параметры температуры и давления ($T_{кр} = 31^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 74.8$ бар), кроме того, СО₂ не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения реализации технологии, диоксид углерода является идеальным компонентом любого процесса. Сверхкритический СО₂ может заменить органические растворители в ряде классических химико-технологических процессов.

Сверхкритические флюиды применяются для экстракции [13], микронизации [14], проведения химических реакций [19], вспенивания полимеров [20].

Среди процессов, реализуемых с использованием СКФ, особое место занимает сверхкритическая сушка. Данный процесс применяется для получения аэрогелей — высокопористых материалов, обладающих: высокими значениями удельной площади поверхности (до 1700 м²/г) и объема пор (до 12 см³/г), узким распределением пор по размерам (преимущественно от 2 до 50 нм). В ходе СК сушки осуществляется удаление растворителя из геля без изменений исходной структуры геля с сохранением развитой трехмерной сети пор. Процесс сверхкритической сушки гелей является одним из самых сложных и весьма затратным этапом получения аэрогелей, таким образом, интенсификация данного процесса с целью сокращения как капитальных, так и эксплуатационных затрат является максимально актуальной [21]. Условно можно выделить следующие основные этапы процесса сверхкритической сушки: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический флюид, сброс давления.

В течение последних лет было проведено множество исследований, направленных на изучение

кинетики, интенсификации и оптимизации процесса сверхкритической сушки. В работах [22–24] делается предположение, что в процессе сверхкритической сушки основной вклад в массообмен вносит диффузионный транспорт. Однако такой подход не позволяет подробно количественно описать кинетику сушки. Авторы работы [25] считают, что для уменьшения расхода диоксида углерода необходимо учесть первый этап сверхкритической сушки, а именно этап набора давления. В процессе набора давления растворитель из пор геля вытекает в двухфазной докритической области. Растворение газов в органических растворителях приводит к значительному увеличению объема жидкой фазы. В статье [25] показано, что более 60 масс. % растворителя из пор геля может быть извлечено в субкритических условиях.

Аэрогели на основе биополимеров перспективны для применений в области медицины [26], здравоохранения и фармацевтики [27]. Они используются в качестве систем доставки лекарственных веществ, скаффолдов для культивирования клеток, высокоэффективных сорбентов. Перечисленные применения предъявляют серьезные требования к структуре материалов. Кроме того, для ряда применений необходимо наличие иерархической пористой структуры. Формирование иерархической структуры аэрогелей позволит получить системы доставки активных веществ с контролируемым профилем высвобождением, увеличить пролиферативную активность клеток за счет интенсификации массообменных процессов.

В данной работе на примере сверхкритической сушки аэрогелей с иерархической пористой структурой показаны особенности реализации сверхкритических процессов и намечены возможные пути развития СК технологий. Неотъемлемой составляющей любого процесса с использованием сверхкритического диоксида углерода является разработка и масштабирование оборудования высокого давления. В свою очередь, для проектирования оборудования, выбора оптимальных параметров, масштабирования процессов СК сушки широко применяются методы математического моделирования.

Оборудование и экспериментальные исследования процесса СК сушки

Принципиальная схема лабораторной установки, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева, с аппаратом объемом 250 мл для проведения процесса сверхкритической сушки приведена на рис. 2. Внешний вид аппарата объемом 250 мл приведен на рис. 3.

Диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 5°C во избежание образования газовой фазы. Для нагнетания давления используется насос (3) с пневматическим приводом производства компании Maximator. Предварительный подогрев диоксида углерода осуществляется в теплообменнике (4). Далее диоксид углерода поступает в аппарат высокого давления объемом 250 мл (5). Регулирование расхода диоксида углерода осуществляется с помощью серии вентиля, установленных на выходе из аппарата высокого давления и снабженных нагревательным элементом (6) во избежание их замерзания. Для отделения жидкой фазы используется сборник растворителя с охлаждающей рубашкой (7). Сбор данных с датчиков FT1, TE2, TE5, PT6 осуществляется программируемым логическим контроллером (8) 154-

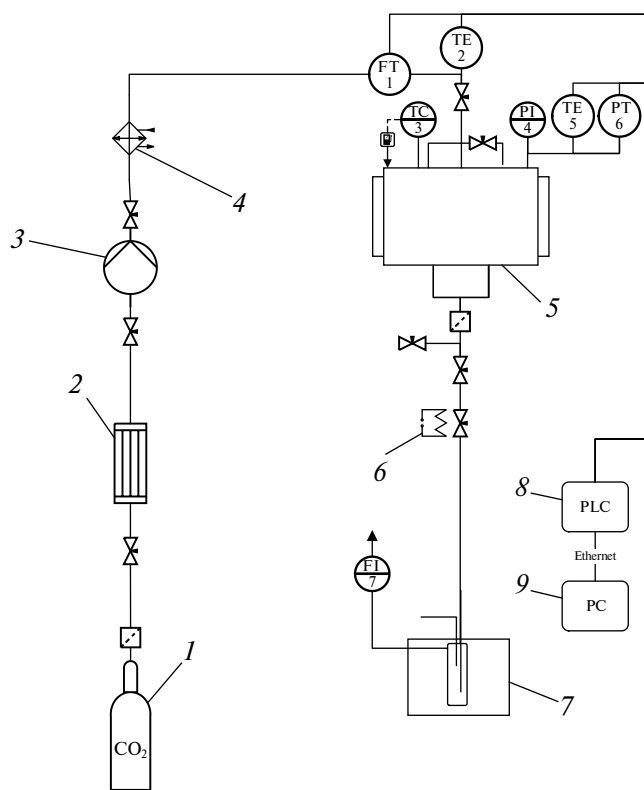


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения СК сушки: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 – нагревательный элемент; 7 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 – программируемый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

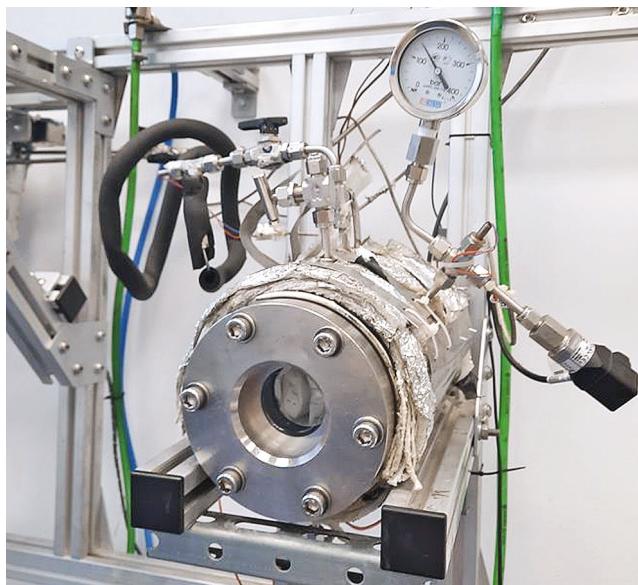


Рис. 3. Внешний вид аппарата высокого давления объемом 250 мл.

220.А-М производства компании ОВЕН®. Далее все данные с программируемого логического контроллера (ПЛК) передаются на персональный компьютер (9) по интерфейсу Ethernet, где данные отображаются и хранятся.

В рамках настоящей работы были получены биополимерные аэрогели с иерархической пористой структурой. В качестве биополимера использовался альгинат натрия.

Альгинат натрия растворялся в дистиллированной воде комнатной температуры с использованием ротор-статорного гомогенизатора (IKA T25 digital ULTRA-TURRAX). В качестве порообразующего компонента в раствор добавлялся зеин, суспензия гомогенизировалась при скорости перемешивания 6000 об/мин в течение 5 мин с использованием ротор-статорного гомогенизатора. Далее суспензия вводилась в раствор сшивающего агента (1 масс. % хлорида кальция). Полученные частицы оставлялись в растворе сшивающего агента на сутки для обеспечения завершения процесса гелеобразования. Для удаления зеина из структуры и получения иерархических пористых материалов проводилась ступенчатая замена растворителя с постепенным увеличением массового содержания изопропилового спирта (20% → 40% → 60% → 80% → 100%). Последний этап замены (на 100%) проводится не менее трех раз для обеспечения полной замены растворителя в порах геля.

Образцы геля помещаются в аппарат высокого давления. Аппарат герметизируется. Открывается подача предварительного нагретого диоксида углерода и с помощью насоса нагнетается

давление 120 бар, температура в аппарате постоянна и поддерживается на уровне 40°C. Система выдерживается на протяжении 20 мин для установления равновесия.

Процесс сверхкритической сушки включал два этапа: вытеснение растворителя из свободного объема аппарата и диффузионное замещение растворителя на сверхкритический диоксид углерода. В ходе первого этапа расход диоксида углерода составлял 1000 г/ч, давление процесса 120 бар, температура 40°C, продолжительность — 1 ч. На этапе диффузионного замещения расход диоксида углерода составлял 800 г/ч, давление 120 бар, температура 40°C, продолжительность — 4 ч. По завершении процесса сушки подача диоксида углерода прекращалась, и проводился сброс давления со скоростью 4 бар/мин. После сброса давления аппарат разгерметизировался и высушенные образцы извлекались из аппарата. На рис. 4 представлены внешний вид и изображения, полученные с использованием оптической микроскопии, частиц аэрогелей с иерархической пористой структурой.

Полученные частицы обладают высокими значениями удельной площади поверхности (более 700 м²/г), объема пор (более 10 см³/г).

Моделирование процесса сверхкритической сушки

Для решения задач интенсификации и оптимизации СК сушки наибольший интерес представляет исследование лимитирующей стадии процесса, а именно стадии диффузионного замещения растворителя — изопропилового спирта (ИПС) в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Далее представлена математическая модель, основанная на положениях механики сплошных сред.

Для математического описания процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения:

- рассматривается этап диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода;
- изучается движение гомогенной системы (вязкой сжимаемой жидкости), состоящей из двух компонентов: изопропанол — сверхкритический диоксид углерода;
- рассматриваются две вычислительные области — свободный объем аппарата Θ и пористое тело Ω (рис. 5);
- массовый расход в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учета конвективного переноса;
- температура стенки аппарата постоянна.

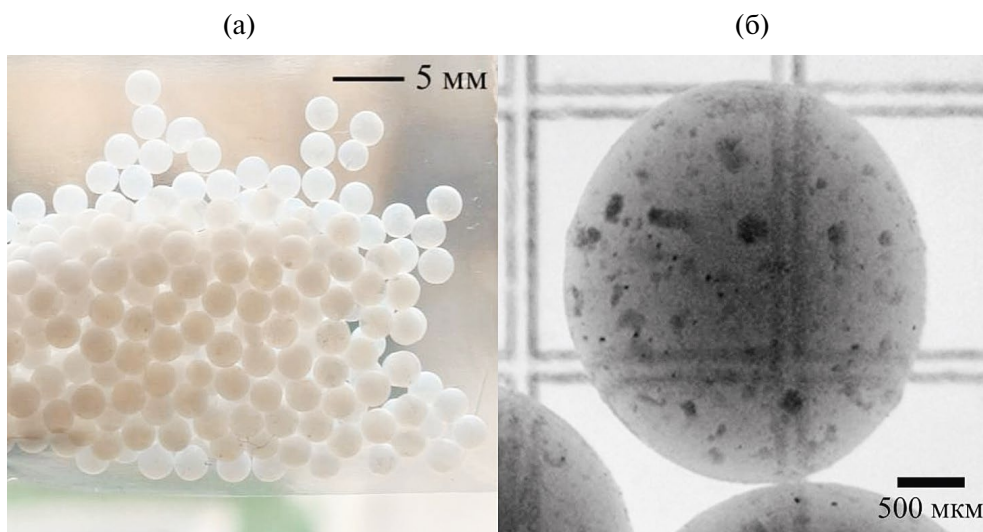


Рис. 4. Внешний вид (а) и изображения, полученные с использованием оптической микроскопии (б), частиц аэрогелей с иерархической пористой структурой.

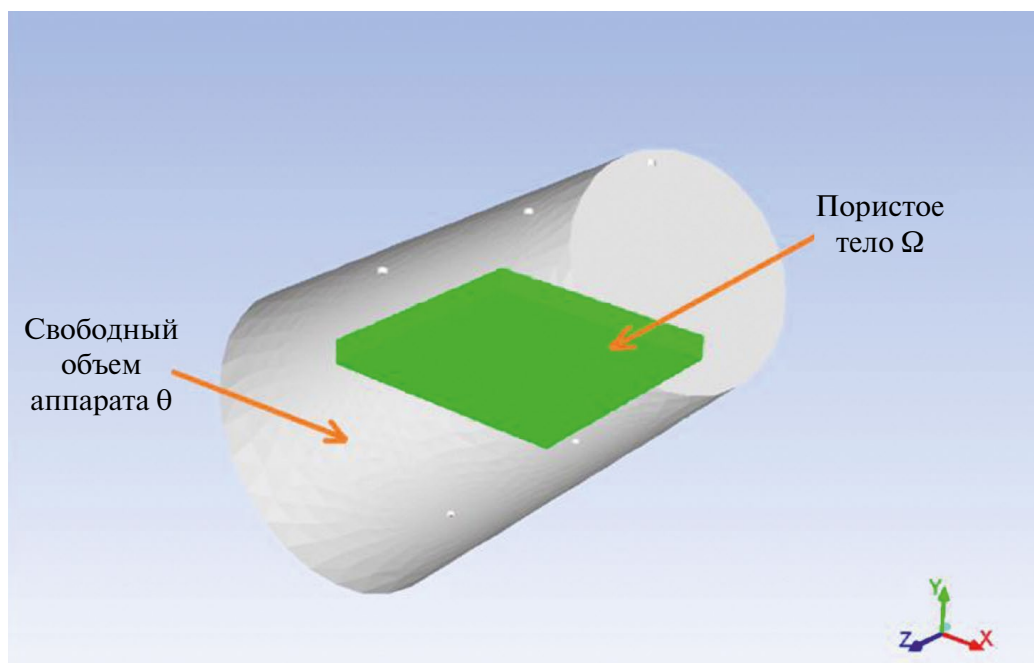


Рис. 5. Компьютерное представление вычислительных областей аппарата.

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

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

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1), & (1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2), & (2) \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g}, & (3) \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(\lambda \nabla T). & (4) \end{cases}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla(\rho D_{эфф} \nabla Y_1), \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla(\rho D_{эфф} \nabla Y_2), \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T). \end{array} \right. \quad (5)$$

$$(6)$$

$$(7)$$

Дополнительное соотношение:

$$\tau^{kl} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]. \quad (8)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} &= \vec{v}_{нач}, \\ T(x, y, z, t)_{t=0} &= T_{нач}, \\ \forall x, y, z \in \Theta Y_2(x, y, z, t)_{t=0} &= Y_{2нач\Theta}, \\ \forall x, y, z \in \Omega Y_2(x, y, z, t)_{t=0} &= Y_{2нач\Omega}, \\ \vec{v}(x_{\Theta}, y_{\Theta}, z_{\Theta}, t) &= \vec{v}_0, \\ \vec{v}(x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, t) &= 0, \\ \vec{v}(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} &= 0, \\ T(x_{\Theta}, y_{\Theta}, z_{\Theta}, t) &= T_0, \\ T(x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, t) &= T_{cm}, \\ \nabla T(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} &= \\ = \nabla T(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Omega}, \\ Y_2(x_{\Theta}, y_{\Theta}, z_{\Theta}, t) &= 0, \\ \nabla Y_2(x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, t) &= 0, \\ \nabla Y_2(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Theta} &= \\ = \nabla Y_2(x_2, y_2, z_2, t)_{\forall x_2, y_2, z_2 \in \Omega}, \end{aligned} \quad (9)$$

где ρ — плотность смеси, кг/м³; $\vec{v}$ — вектор скорости движения смеси, м/с; T — температура смеси, К; p — давление, Па; Y_1 — массовая доля диоксида углерода, кг/кг_{см}; Y_2 — массовая доля изопропилового спирта, кг/кг; $\vec{g}$ — ускорение свободного падения, м/с²; D — коэффициент диффузии, м²/с; λ — коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К; E — полная энергия, Дж/кг; τ^{kl} — тензор вязких напряжений кг/м·с²; $Y_{1\Omega}$ — массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{2\Omega}$ — массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Ω , кг/кг_{см}; $Y_{1\Theta}$ — массовая доля

диоксида углерода на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $Y_{2\Theta}$ — массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Θ , кг/кг_{см}; $a_{эл}$ — площадь элементарного участка границы, м²; μ — вязкость смеси, кг/м·с; I — единичный тензор; v — молярный объем, м³/кмоль; индексы: vx — вход в аппарат, $ст$ — стенка аппарата, $г$ — граница между расчетными областями.

Для расчета плотности рассматриваемой системы “изопропиловый спирт — диоксид углерода” используется уравнение состояния Пенга—Робинсона.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (10)$$

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

Для расчета эмпирических коэффициентов a и b используются уравнения:

$$\begin{aligned} a &= \frac{0.457247 R^2 T_{кр}^2}{P_{кр}} \left\{ 1 + n \left[1 - \left(\frac{T}{T_{кр}} \right)^{0.5} \right] \right\}^2, \\ n &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2, \\ b &= \frac{0.07780 R T_{кр}}{P_{кр}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где ω — ацентрический фактор смеси.

Для расчета критических параметров смеси используются уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{\left(\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}} \right)^2}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (12)$$

$$P_{кр} = \frac{T_{кр}}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (13)$$

где x_1 — мольная доля диоксида углерода, моль/моль; x_2 — мольная доля изопропилового спирта, моль/моль; $T_{кр1}$ — критическая температура диоксида углерода, К; $T_{кр2}$ — критическая температура изопропилового спирта, К; $P_{кр1}$ — критическое давление диоксида углерода, Па; $P_{кр2}$ — критическое давление изопропилового спирта, Па.

Для расчета бинарного коэффициента диффузии используется следующее соотношение [28]:

$$D = (D_{12})^{x_2} (D_{21})^{x_1}, \quad (14)$$

где D_{12} — коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, $\text{м}^2/\text{с}$; D_{21} — коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для описания диффузии в жидкостях при высоких давлениях широкое распространение получило уравнение Тина и Калуса [29]. Данное уравнение основано на теории Стокса–Эйнштейна и подразумевает следующее: если молекулы системы имеют сходные размеры, для учета межмолекулярного взаимодействия используется отношение молярных объемов при нормальной температуре кипения. Уравнение Тина и Калуса используется для определения коэффициента диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта:

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_1}{V_2^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2}, \quad (15)$$

где V_1 , V_2 — молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; P_1 , P_2 — параторы диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; η_2 — динамическая вязкость изопропилового спирта, сП.

В работе Хи и Ю [30] предложено уравнение, специально разработанное для сверхкритических флюидов. Данное уравнение основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя. Для определения коэффициента диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода используется уравнение Хи и Ю.

$$D_{21} = \alpha \times 10^{-5} \left(\frac{T}{M_2} e^{\frac{-0.3887}{V_{np1} - 0.023}} \right), \quad (16)$$

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

где V_{np1} — приведенный молярный объем диоксида углерода, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; M_2 , M_1 — молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода соответственно, $\text{кг}/\text{кмоль}$; $T_{кр1}$ — критическая темпе-

ратура диоксида углерода, К; $V_{кр1}$ — критический молярный объем диоксида углерода, $\text{м}^3/\text{моль}$.

Для расчета массопереноса внутри пористого тела используется эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{эфф} = \frac{\varepsilon \cdot D}{\xi}, \quad (17)$$

где ε — пористость; ξ — извилистость пор.

Для расчета полной энергии E используется уравнение:

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2}, \quad (18)$$

где h — удельная энтальпия, $\text{Дж}/\text{кг}$; P — давление системы, Па; ρ — плотность системы, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\vec{v}$ — вектор скорости, $\text{м}/\text{с}$.

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

$$h_{ud} = Y_1 h_1 + Y_2 h_2,$$

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

$$h_2 = \int_{T_{н.у.}}^T C_{p,2} dT, \quad (19)$$

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

Для реальных систем должна быть введена поправка:

$$h = h_{ud} - \frac{\Delta h}{M},$$

$$\Delta h = -PV + RT -$$

$$- \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{2.82b^2} \ln \left[\frac{2V + 2b + 2.82b^2}{2V + 2b - 2.82b^2} \right], \quad (20)$$

где M — молярная масса смеси, $\text{кг}/\text{кмоль}$; $h_{уд}$ — энтальпия для идеального газа, $\text{Дж}/\text{кг}$; a и b — эмпирические коэффициенты, рассчитанные по уравнениям (11).

Решение системы уравнений осуществлялось методом конечных объемов в пакете программ Ansys Fluent.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная выше математическая модель позволяет исследовать влияние параметров (давление, температура, расход СК диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса.

На рис. 6 представлены примеры расчета – профили массовой доли растворителя (массовая доля спирта, равная 1, соответствует концентрации 100 масс. %) в различные моменты времени. Параметры процесса: температура стенки 40°C, давление 120 бар, расход CO₂ 0,3 л/час.

На основе результатов математического моделирования были построены зависимости содержания спирта в пластине аэрогеля от времени при различных значениях температуры, расхода диоксида углерода и давления (рис. 7–9).

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры скорость процесса сушки увеличивается. Увеличение температуры интенсифицирует как конвективный, так и диффузионный транспорт. При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта. Влияние конвективного транспорта в свободном объеме аппарата и в пограничном слое пластины особенно заметно на первом этапе сверхкритической сушки. Увеличение давления не оказывает

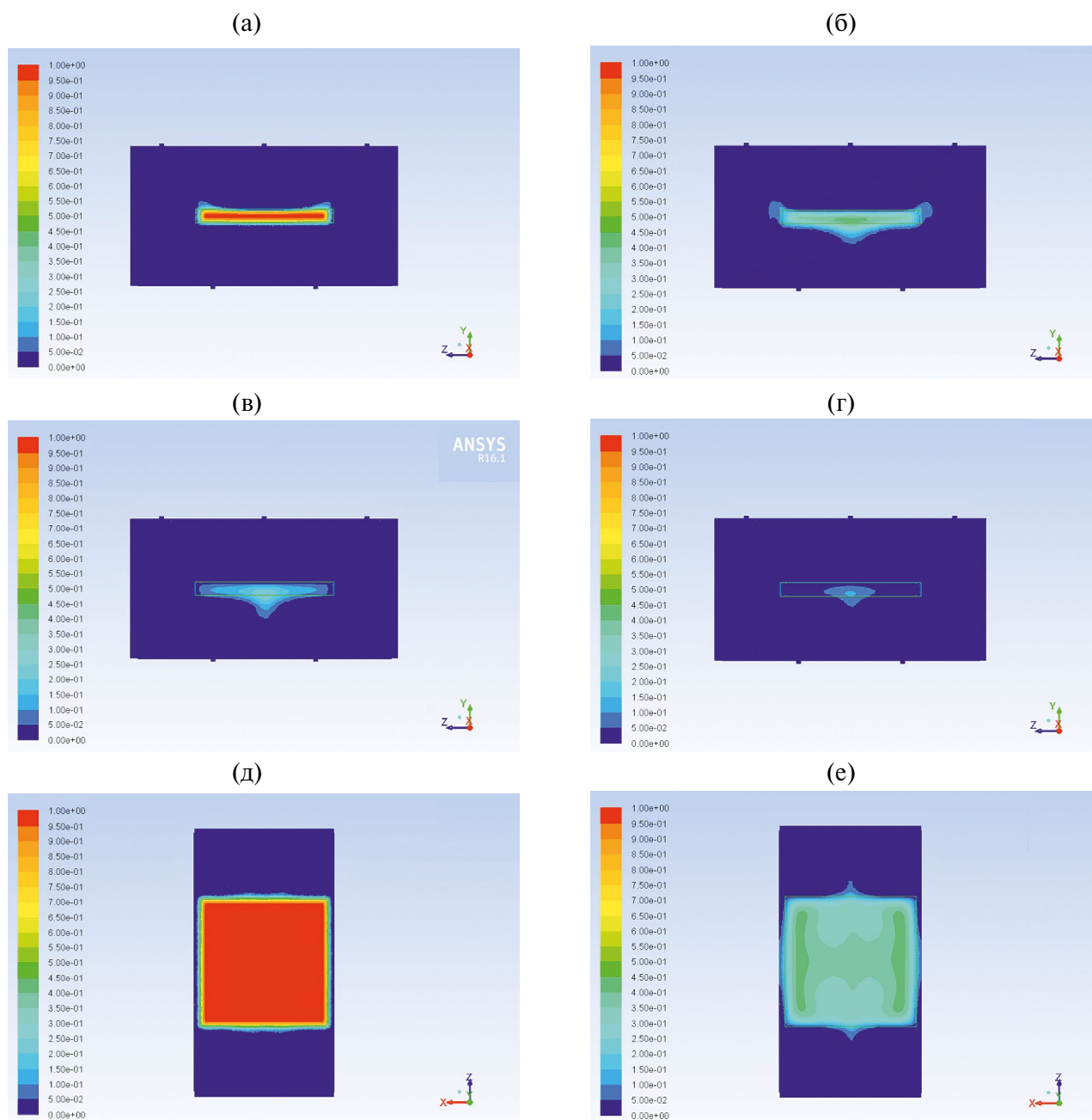


Рис. 6. Профили массовой доли растворителя: (а–г) – XZ-проекция, (д–з) – XZ-проекция, а, д) $\tau = 500$ с; б), е) $\tau = 10\,000$ с; в). (Продолжение на след. стр.)

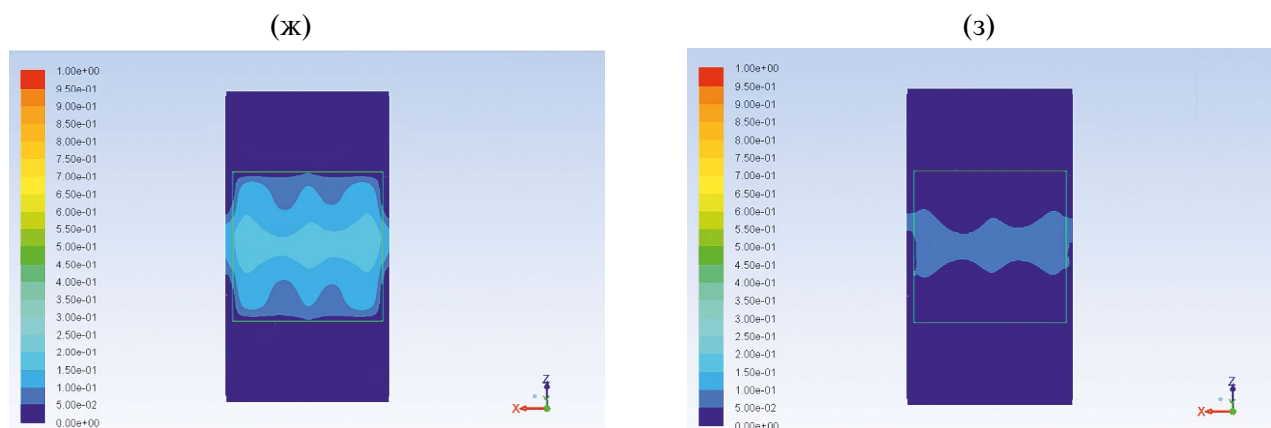


Рис. 6. (Продолжение). Профили массовой доли растворителя: ж) $\tau = 20\,000\text{ c}$; г), з) $\tau = 30\,000\text{ c}$.

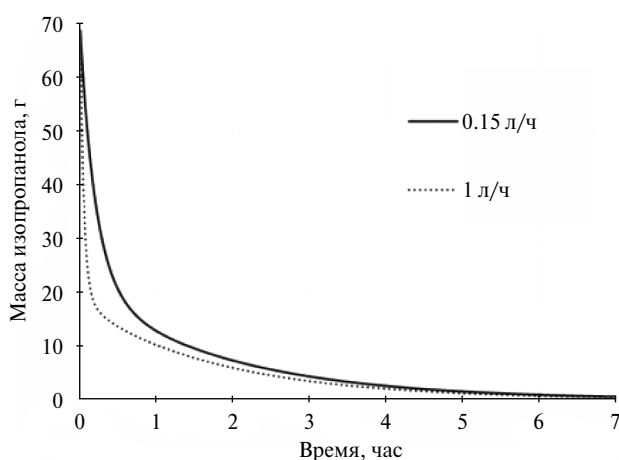


Рис. 7. Зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние температуры), давление 120 бар, расход CO_2 0.15 л/ч.

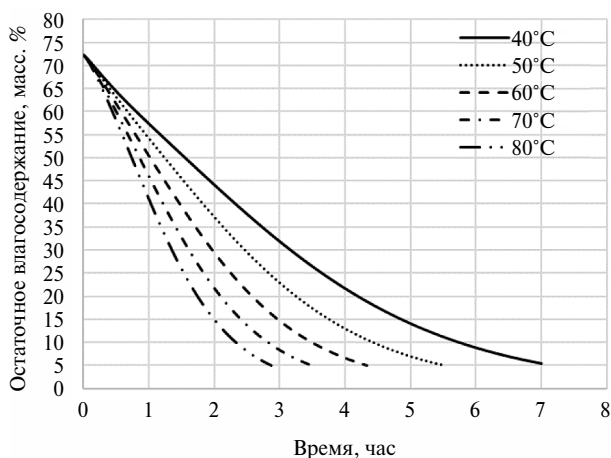


Рис. 8. Зависимости содержания изопропилового спирта в аппарате от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние расхода диоксида углерода), давление 120 бар, температура 40°C.

значительного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки.

Интенсификация процесса сверхкритической сушки

С точки зрения интенсификации химико-технологических процессов можно выделить две принципиально разные группы методов[31]:

- режимно-технологические методы;
- аппаратно-конструктивные методы.

Варьирование режимно-технологических параметров (температура, давление, расход сушильного агента) является наиболее очевидным подходом для интенсификации процесса. Например, импульсное изменение давления в ходе процесса сверхкритической сушки позволяет повысить интенсивность массопереноса за счет резкого изменения плотности среды.

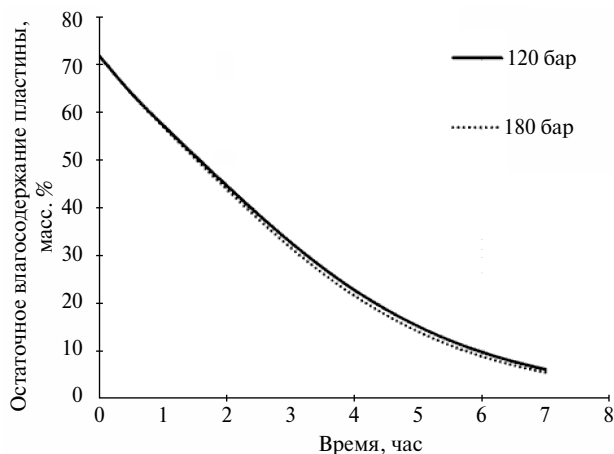


Рис. 9. Зависимости содержания изопропилового спирта в пластине от времени в процессе сверхкритической сушки (влияние давления), расход CO_2 0.15 л/ч, температура 40°C.

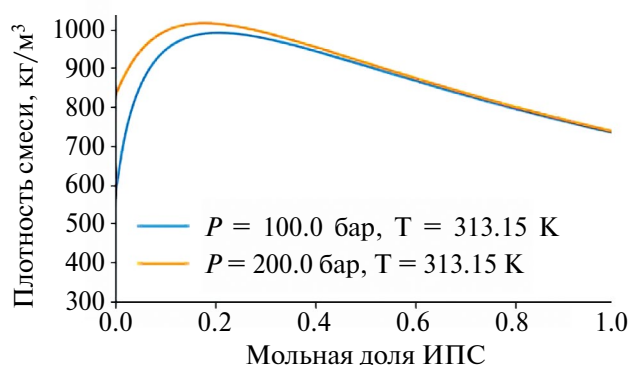
Таблица 1. Сравнение сверхкритической сушки при постоянном давлении и с импульсным изменением давления

P , бар	τ , мин	M_{CO_2} , г	M_{CO_2}/V_r , г/см ³	$\Delta\tau/\tau$, %	$\Delta M_{CO_2}/M_{CO_2}$, %
120	320	2015	618	—	—
100–200	295	1805	554	7.8	10.4

Резкое изменение давления приводит к изменению плотности смеси “CO₂ – ИПС”. Увеличение давления приводит к увеличению плотности смеси, таким образом, внутри геля и на его поверхности увеличивается количество диоксида углерода. Затем при понижении давления концентрация диоксида углерода уменьшается, что приводит к повышению движущей силы процесса. На рис. 10 представлена зависимость плотности смеси “диоксид углерода – ИПС” от мольной доли ИПС при разном давлении. Кроме того, к режимно-технологическим методам интенсификации относятся: совмещение технологических процессов (стадий гелеобразования, замены растворителя, сушки) и проведение в одном аппарате.

При низкой мольной доле диоксида углерода изменение давления практически не приводит к изменению плотности смеси. Изменение плотности наблюдается при мольной доле диоксида углерода 0.7 и выше. Таким образом, импульсы давления могут повысить интенсивность процесса сверхкритической сушки после удаления основной массы изопропанола, которое происходит на этапе вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. На рис. 11 представлены данные изменения давления в ходе процесса сверхкритической сушки при температуре 313 К, расходе диоксида углерода 500 г/ч.

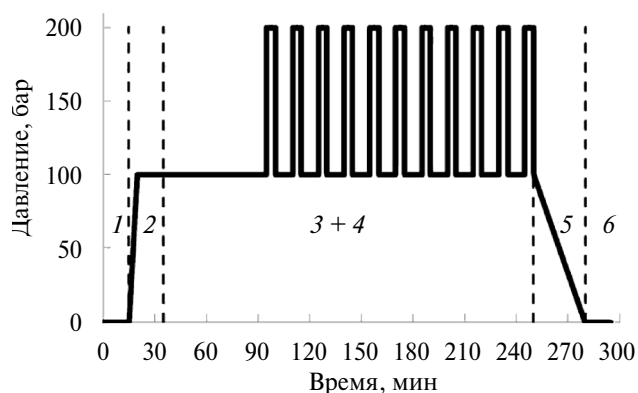
В табл. 1 представлены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с импульсным изменением давления и при постоянных параметрах процесса: давление 120 бар, расход 500 г/ч, температура 313 К, где P – давление процесса сверхкритической сушки, бар; τ – продол-


Рис. 10. Зависимость плотности смеси “диоксид углерода – ИПС” от мольной доли ИПС.

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

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

К аппаратно-конструктивным методам интенсификации процесса относится варьирование геометрии аппарата на стадии проектирования новых установок, оптимизация гидродинамического режима, организация рецикла диоксида углерода, использование внешних дополнительных источников энергии. Так, для интенсификации сверхкритических процессов перспективно использовать микроволновое излучение и ультразвуковые колебания. Ультразвуковое воздействие осуществлялось на этапах набора давления, вытеснения растворителя из свободного


Рис. 11. Импульсное изменение давления в ходе процесса сверхкритической сушки: 1 – загрузка аппарата; 2 – набор давления; 3 – вытеснение растворителя из свободного объема аппарата; 4 – диффузионное замещение растворителя в порах геля; 5 – сброс давления; 6 – разгрузка аппарата.

объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля. Ультразвуковые колебания создают конвективные потоки, которые повышают интенсивность массопереноса в свободном объеме аппарата. На этапе набора давления процесса сверхкритической сушки в аппарат с гелями подается диоксид углерода и устанавливаются параметры ведения процесса сверхкритической сушки: 313 К и 120 бар. Диоксид углерода смешивается с изопропанолом. При 313 К и 120 бар система “диоксид углерода – изопропанол” находится в гомогенном состоянии, однако для достижения гомогенности требуется время. Процесс установления равновесия в системе на этапе набора давления может быть интенсифицирован с помощью ультразвукового воздействия.

В табл. 2 приведены результаты исследований и сравнение СКС, проводимых с ультразвуковым воздействием и без него. Эксперименты проводились при давлении 120 бар и расходе диоксида углерода 500 г/ч, где УВ – ультразвуковое воздействие; $\tilde{V}_{\text{ап}}$ – объемная загрузка аппарата высокого давления, %; $\Delta\tau/\tau$ – сокращение времени процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %; $\Delta M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}$ – сокращение потребления диоксида углерода за один цикл сушки процесса при ультразвуковом воздействии относительно процесса без ультразвукового воздействия при прочих равных параметрах, %.

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

ультразвукового воздействия приводит к сокращению как времени процесса, так и потребления диоксида углерода за один цикл сушки. Предположительно, ультразвуковое воздействие приводит к повышению интенсивности массопереноса на этапе набора давления. Это, в свою очередь, приводит к сокращению продолжительности этапов вытеснения растворителя из свободного объема аппарата и диффузионного замещения растворителя в порах геля.

Масштабирование процесса сверхкритической сушки

Масштабирование процессов, протекающих в сверхкритических условиях – комплексная задача. Выбор наиболее эффективного рабочего диапазона параметров ведения процесса – важный фактор для осуществления масштабирования и дальнейшей коммерциализации, так как это непосредственно влияет на производственную мощность и эксплуатационные расходы. При масштабировании процесса сверхкритической сушки использовались ранее представленные результаты математического моделирования с переходом к аппаратам большего объема.

РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ООО “Ниагара” (г. Щелково) при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации разработали и ввели в эксплуатацию опытно-промышленную установку для проведения процесса сверхкритической сушки.

На рис. 12 представлена схема пилотной установки с аппаратом высокого давления объемом 70 л для проведения процесса сверхкритической сушки.

Образцы гелей загружаются в аппарат А-1. Аппарат герметизируется. Насосом Н-1 диоксид углерода из промежуточной емкости А-4 перекачивается через теплообменник Т-2 в аппарат. Внутри аппарата устанавливается заданное давление и температура. С использованием вентилей на выходе из аппарата устанавливается расход диоксида углерода.

Таблица 2. Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс сверхкритической сушки

№	$T, \text{ К}$	УВ	$\tilde{V}_{\text{ап}}, \%$	$\tau, \text{ мин}$	$M_{\text{CO}_2}, \text{ г}$	$M_{\text{CO}_2}/V_{\text{г}}, \text{ г/см}^3$	$\Delta\tau/\tau, \%$	$\Delta M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CO}_2}, \%$
1	313	нет	15	320	2015	618	—	—
2	313	да	15	300	1845	566	6.3	8.3
3	323	нет	15	260	1510	463	—	—
4	323	да	15	250	1425	437	3.8	5.6
5	323	нет	45	290	1755	179	—	—
6	323	да	45	270	1590	163	6.9	9.5

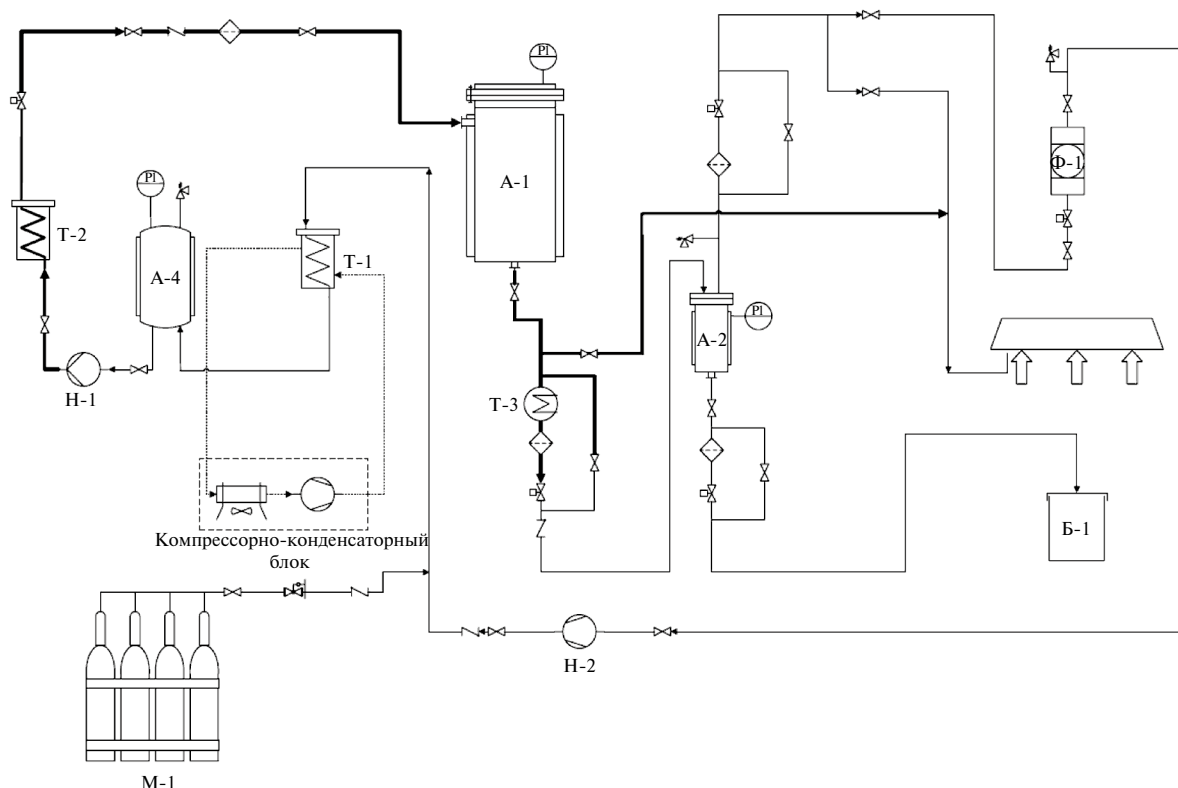


Рис. 12. Технологическая схема пилотной установки для проведения процесса сверхкритической сушки: М-1 – моноблок диоксида углерода; А-4 – промежуточная емкость; А-1 – аппарат высокого давления объемом 70 л; А-2 – сепаратор; Б-1 – емкость для хранения изопропанола; К-1 – компрессорно-конденсаторный блок; Н-1 – насос высокого давления; Т-1 – конденсатор; Т-2, Т-3 – теплообменники; Б-1 – накопительная емкость жидкой фазы; Ф-1 – адсорбционные колонны.

Смесь диоксида углерода и ИПС через нагревательный элемент Т-3 поступает в сепаратор А-2. В сепараторе при понижении давления осуществляется разделение смеси на жидкую и газообразную фазы. Жидкая фаза сливается в

накопительную емкость Б-1. Газообразная фаза для очистки диоксида углерода от остаточного содержания изопропанола поступает на адсорбционную колонну Ф-1. После адсорбционных колонн диоксид углерода поступает в компрес-

Аппараты высокого давления (А-1)

Теплообменник (Т-2)

Насос (Т-1)

Емкости с CO_2 (А-4)



Рис. 13. Внешний вид пилотной установки с аппаратами высокого давления объемом 70 л.

сор Н-2, где происходит адиабатическое сжатие среды и диоксид углерода поступает в систему для повторного использования.

Внешний вид пилотной установки с аппаратами высокого давления объемом 70 л (3 шт.) представлен на рис. 13.

Опытно-промышленное производство может быть использовано для получения аэрогелей и материалов на его основе широкого спектра значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследования сверхкритической сушки для получения аэрогелей с иерархической пористой структурой. Показана значимость теоретических основ и математического моделирования сверхкритических процессов для проектирования нового оборудования, оптимизации и интенсификации существующих технологий и осуществления масштабирования.

Получены материалы — аэрогели с иерархической пористой структурой, являющиеся перспективными кандидатами для разработки систем доставки лекарственных веществ с контролируемым профилем высвобождения, и 3-мерных скаффолдов для культивирования клеток. Использование зеина в качестве порообразующего компонента позволяет задавать макропористую структуру аэрогелей.

На базе ООО “Ниагара” (г. Шелково) введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка для проведения процесса сверхкритической сушки. Важным аспектом масштабирования является оптимизация режимно-технологических параметров процесса с целью минимизации экономических затрат и уменьшения стоимости готовой продукции — аэрогеля и материалов на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом № 23-13-00368 “Наноструктурированные материалы с иерархической пористой структурой для решения задач медицины и фармацевтики”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ρ	плотность смеси, кг/м ³
$\vec{v}$	вектор скорости движения смеси, м/с
T	температура смеси, К
p	давление, Па

Y_1	массовая доля диоксида углерода, кг/кг _{см}
Y_2	массовая доля изопропилового спирта, кг/кг
$\vec{g}$	ускорение свободного падения, м/с ²
D	коэффициент диффузии, м ² /с
$D_{эфф}$	эффективный коэффициент диффузии, м ² /с
ε	пористость
ξ	извилистость пор
λ	коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К
E	полная энергия, Дж/кг, τ^{kl} — тензор вязких напряжений, кг/м·с ²
$Y_{1\Omega}$	массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Ω , кг/кг _{см}
$Y_{2\Omega}$	массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Ω , кг/кг _{см}
$Y_{1\Theta}$	массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области Θ , кг/кг _{см}
$Y_{2\Theta}$	массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области Θ , кг/кг _{см}
$a_{эл}$	площадь элементарного участка границы, м ²
μ	вязкость смеси, кг/м·с
I	единичный тензор
v	молярный объем, м ³ /кмоль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К)
a, b	эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах — от состава
ω	ацентрический фактор смеси
x_1	молярная доля диоксида углерода, моль/моль
x_2	молярная доля изопропилового спирта, моль/моль
$T_{кр1}$	критическая температура диоксида углерода, К
$T_{кр2}$	критическая температура изопропилового спирта, К
$P_{кр1}$	критическое давление диоксида углерода, Па
$P_{кр2}$	критическое давление изопропилового спирта, Па
D_{12}	коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, м ² /с
D_{21}	коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, м ² /с
V_1, V_2	молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно, м ³ /кмоль
P_1, P_2	парахоры диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, Дж ^{1/4} ·м ^{5/2} ·кмоль ⁻¹

η_2	динамическая вязкость изопропилового спирта, сП
$V_{\text{пр1}}$	приведенный молярный объем диоксида углерода, м ³ /кмоль
M_2, M_1	молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода, соответственно, кг/кмоль
$T_{\text{кр1}}$	критическая температура диоксида углерода, К
$V_{\text{кр1}}$	критический молярный объем диоксида углерода, м ³ /моль
h	удельная энтальпия, Дж/кг
P	давление системы, Па
ρ	плотность системы, кг/м ³
$\vec{v}$	вектор скорости, м/с
Y_1, Y_2	массовая доля диоксида углерода и изопропилового спирта соответственно, кг/кг
$C_{\text{p,1}}, C_{\text{p,2}}$	теплоемкость диоксида углерода и изопропилового спирта соответственно, Дж/К
$T_{\text{н.у.}}$	температура, равная 298 К
M	молярная масса смеси, кг/кмоль
$h_{\text{ид}}$	энтальпия для идеального газа, Дж/кг

ИНДЕКСЫ

ВХ	вход в аппарат
СТ	стенка аппарата
Г	граница между расчетными областями

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия, 1987.
2. Романко П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). М.: ХИМИЗДАТ, 2009.
3. Мусина Ф.А., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Нургалеева А.А., Харитонова О.С. Экологически чистые химические технологии для устойчивого развития химической промышленности // Вестник технологического университета. 2019, Т. 22. № 8. С. 79.
4. Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J. Supercritical fluids fundamentals and applications: Series E: Applied Sciences. V. 366. Springer-Science, 1998.
5. Heidaryan E., Hatami T., Rahimi M., Moghadasi J. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach // J. Supercritical Fluids. 2011. V. 56. № 2. P. 144.
6. Suárez J.J., Medina I., Bueno J.L. Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations // Fluid Phase Equilibria, 1998, V. 153, Diffusion coefficients in supercritical fluids, № 1. P. 167.
7. Гумеров Ф.М. Сверхкритические Флюидные Технологии. Экономическая Целесообразность. К.: ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2019.
8. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M. Preparation of polymer – multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation // Polymer. 2016, V. 95. P. 77.
9. Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Vorobei A.M. et al. Partial oxidation of methane to syngas over SmCoO₃-derived catalysts: the effect of the supercritical fluid assisted modification of the perovskite precursor // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 8. P. 2998.
10. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V. et al. Supercritical fluids in chemistry // Russian Chemical Reviews. 2020. V. 89. № 12. P. 1337.
11. Pokrovskiy O., Vorobei A., Zuev Y., Kostenko M., Lunin V. Investigation of precipitation selectivity and particle size concentration dependences in supercritical antisolvent method via online supercritical fluid chromatography // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. № 6. P. 2257.
12. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Lunin V.V. A method for measuring solubility in multi-component sub- and supercritical fluids using an online hyphenation of supercritical antisolvent precipitation and supercritical fluid chromatography // J. Mol. Liquids. 2019. V. 280. P. 212.
13. McHugh M., Krukonis V. Supercritical fluid extraction: principles and practice. Supercritical Fluid Extraction. Elsevier, 2013.
14. Martín A., Cocero M.J. Micronization processes with supercritical fluids: fundamentals and mechanisms: drug delivery applications of supercritical fluid technology // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60, Micronization processes with supercritical fluids, № 3. P. 339.
15. Menshutina N., Tsygankov P., Khudeev I., Lebedev A. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production // Drying Technol. 2022. V. 40. № 7. P. 1278–1291.
16. Carvalho V.S., Dias A.L.B., Rodrigues K.P., Hatami T., Mei L.H.I., Martínez J., Viganó J. Supercritical fluid adsorption of natural extracts: Technical, practical, and theoretical aspects // J. CO₂ Utilization. 2022. V. 56. P. 101865.
17. Perrut M. Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review): special edition on the occasion of Gerd Brunner's 70th Birthday // J. Supercritical Fluids. 2012. V. 66. P. 359.
18. West C. Current trends in supercritical fluid chromatog-

- raphy // *Analytical Bioanalytical Chem.* 2018. V. 410. № 25. P. 6441.
19. *Brunner G.* Supercritical fluids as solvents and reaction media. 1st ed. Amsterdam Boston: Elsevier, 2004.
20. *Di Maio E., Kiran E.* Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges: 30th Year Anniversary Issue of the *Journal of Supercritical Fluids* // *J. Supercritical Fluids*. 2018. V. 134. P. 157.
21. *Khudeev I., Lebedev A., Mochalova M., Menshutina N.* Modeling and techno-economic optimization of the supercritical drying of silica aerogels // *Dry. Technol.* 2024. V. 42. P. 1–24.
22. *Özbakır Y., Erkey C.* Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels // *J. Supercritical Fluids*. 2015. V. 98. P. 153–166.
23. *Quiño J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A.* Supercritical drying of aerogel: *In situ* analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy // *J. Supercritical Fluids*. 2016. V. 108. P. 1–12.
24. *Griffin J.S., Mills D.H., Cleary M., Nelson R., Manno V.P., Hodes M.* Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel // *J. Supercritical Fluids*. 2014. V. 94. P. 38–47.
25. *Bueno A., Selmer I., S.P R., Gurikov P., Lölsberg W., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I.* First evidence of solvent spillage under subcritical conditions in aerogel production // *Indust. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 26. P. 8698–8707.
26. *Nita L.E., Ghilan A., Rusu A.G., Neamtu I., Chiriac A.P.* New trends in bio-based aerogels // *Pharmaceutics*. 2020. V. 12. № 5. P. 449.
27. *Smirnova I., García-González C.A., Gurikov P.* Pharmaceutical applications of aerogels // *Springer Handbook of Aerogels: Springer Handbooks* / eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M. Koebel, S.A. Steiner III. Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 1489.
28. *Vignes A.* Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition // *Indust. Eng. Chem. Fundamentals*. 1966. V. 5. № 2. P. 189–199.
29. *Tyn M.T., Calus W.F.* Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 1975. V. 20. № 1. P. 106–109.
30. *He C.-H., Yu Y.-S.* New equation for infinite-dilution diffusion coefficients in supercritical and high-temperature liquid solvents // *Indust. Eng. Chem. Res.* 1998. V 37. № 9. P. 3793–3798.
31. *Кафаров В., Дорохов И., Жаворонков Н.* Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии 2-е изд., пер. и доп. Монография. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Litres, 2018.