

---

УДК 66.02

## ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ В АППАРАТАХ РАЗЛИЧНОГО ОБЪЕМА

**Н. В. Меньштина, Д. Д. Ловская\*, А. Е. Лебедев, Е. А. Лебедев**

*Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

\*daria.lovskaia@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Проведено комплексное исследование процессов получения частиц геля на основе альгината натрия масляно-эмulsionным и капельным методами с последующей сушкой в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода. Оценены факторы, влияющие на характеристики получаемых материалов. Исследованные методы реализованы на полупромышленном уровне с использованием гомогенизации при высоком давлении и распыления через пневматические форсунки. Полученные частицы геля высушены в среде СК-СО<sub>2</sub> в аппаратах высокого давления, имеющих объем 0,25 л и 2 л. При масштабном переходе сохраняются необходимые характеристики и качество производимых аэрогелей.

**Ключевые слова:** сверхкритические флюиды, аэрогель, сверхкритическая сушка, гомогенизация, распыление.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели являются уникальными материалами, которые имеют высокий потенциал для применения в различных областях промышленности. Площадь удельной поверхности аэрогелей в зависимости от их природы варьируется от 200 до 1500 м<sup>2</sup>/г, пористость может достигать 99 %, а плотность лежит в пределах от 0,003 до 0,5 г/см<sup>3</sup>. В процессе получения аэрогелей можно выделить следующие основные стадии:

- получение раствора исходного вещества и гелеобразование;
- замена исходного растворителя, который находится внутри геля, на иной растворитель, который должен быть растворим в среде используемого сверхкритического флюида;
- сверхкритическая сушка геля, которая проводится в специальных аппаратах высокого давления.

Радиус пор в получаемых гелях лежит в диапазоне от 5 до 100 нм, что приводит к тому, что величина капиллярного давления внутри таких пор может достигать от 100 до 200 МПа [1]. При таком давлении велика вероятность усадки и растрескивания высушиваемого геля, что в конечном счете приводит к потере желаемой высокопористой и развитой структуры [1, 2]. Процесс СК сушки проводится при таких параметрах, когда система «растворитель — СК флюид» образует гомогенную фазу; таким образом, в порах геля не существует границы раздела

фаз и, следовательно, не возникают капиллярные силы, которые могут вызвать разрушение высушиваемого образца. В качестве СК растворителя, как правило, используют диоксид углерода, что обусловлено его низкими критическими параметрами (304,12 К; 7,374 МПа) [3, 4]. Основными достоинствами CO<sub>2</sub> являются его относительно невысокая стоимость, низкая токсичность и низкая горючность. Кроме того, использование для экстракции растворителя СК-CO<sub>2</sub> приводит к повышению чистоты целевых продуктов, поскольку в них не остается следов токсичных органических растворителей и иных примесей.

Несмотря на перспективы практического использования, промышленное производство аэрогелей на сегодняшний день сильно ограничено и включает лишь их получение на основе диоксида кремния для применения в качестве изоляционных материалов. Производственные линии, которые на данный момент организованы зарубежными компаниями, направлены на получение монолитов аэрогелей определенных размеров [5]. Однако для многих потенциальных областей применения требуются формы, отличные от монолитов. Наиболее востребованными могут оказаться частицы (микрочастицы, гранулы) определенного размера. Одними из наиболее перспективных исходных материалов для получения органических аэрогелей в форме частиц являются различные биосовместимые полимеры (альгинаты, пектины, хитозан и другие). Множество различных биополимеров являются нетоксичными, что делает производство аэрогелей из них экологически безопасным и соответствующим современным требованиям «зеленой» химии. В ряде работ [6—9] показана перспективность и актуальность применения таких аэрогелей для фармацевтики (системы доставки лекарств), медицины (изделия медицинского назначения), пищевой промышленности (носители витаминных добавок и др.).

Если говорить о возможных применениях аэрогелей в качестве адсорбентов газов и влаги, а также в косметической и пищевой промышленности, то для таких целей требуются не монолиты, а микрочастицы заранее определенного размера. В связи с этим требуется разработка промышленного производства для получения органических и гибридных аэрогелей в форме сферических частиц. Процессы получения аэрогелей в форме частиц и монолитов в значительной степени отличаются. Прямое получение частиц малого диаметра имеет несомненные преимущества, так как время на замену растворителя и время сушки для них значительно сокращаются, что приводит к снижению себестоимости процесса в целом. На сегодняшний день технологии получения органических аэрогелей в форме частиц находятся на стадии разработки и представлены по большей части только в качестве лабораторных методик.

Можно заключить, что отсутствие производства органических аэрогелей (в том числе в форме частиц) в промышленных масштабах значительно ограничивает дальнейшие разработки, связанные с их использованием. Таким образом, одной из наиболее важных задач является масштабирование процессов получения органических аэрогелей до полупромышленного и промышленного уровня.

Альгинат натрия является гидрофильным биополимером, способным образовывать стабильные гели. Гель формируется при замещении катионов натрия катионами M<sup>2+</sup> (как правило, это катионы кальция), образующими ионные связи с отрицательно заряженными альгинатными группами различных цепей полимера, в результате чего они оказываются поперечно сшитыми.

Целью данной работы явилось исследование процессов получения частиц геля на основе альгината натрия с последующей сверхкритической сушкой в

среде диоксида углерода и оценка возможности масштабирования данных процессов от лабораторного к полупромышленному уровню. Для достижения заданной цели исследовали процессы получения частиц геля на основе альгината натрия двумя различными методами: масляно-эмulsionным и капельным. Эти методы были реализованы с использованием оборудования различного объема, после чего было проведено сравнение структурных характеристик полученных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** Для получения водного раствора альгината натрия был использован альгинат натрия пищевой (пищевая добавка Е401). В рамках данной работы для образования геля на основе альгината натрия масляно-эмulsionным методом в роли источника катионов кальция использовали карбонат кальция (компания «Sigma-Aldrich»). Для образования геля на основе альгината натрия капельным методом в роли источника катионов кальция использовали хлорид кальция (компания «Sigma-Aldrich»). Для получения масляной эмульсии применяли подсолнечное масло рафинированное дезодорированное. Для проведения процесса замены растворителя был использован изопропиловый спирт химически чистый. В качестве сверхкритического растворителя применяли диоксид углерода высокой чистоты марки 4.0. Все реактивы использовали без дополнительной очистки. Для получения водных растворов альгината натрия и растворов хлорида кальция использовали дистиллированную воду.

**Проведение замены растворителя.** Для подготовки геля в форме частиц к процессу СК сушки проводили многоступенчатую замену дистиллированной воды на изопропиловый спирт. На каждой стадии частицы помещали в смесь «вода — спирт» и выдерживали в течение 3—4 ч. На каждой следующей стадии увеличивали массовую долю спирта в смеси, пока его содержание не достигало 100 %, после чего частицы считались готовыми к СК сушке.

**Процесс сверхкритической сушки частиц геля.** СК сушку частиц геля на основе альгината натрия проводили:

— в лабораторном масштабе в аппарате высокого давления объемом 0,25 л при температуре 40 °C, давлении от 12 до 14 МПа и расходе диоксида углерода 100 нл/ч; время сушки 6 ч;

— в полупромышленном масштабе в аппарате высокого давления объемом 2 л при температуре 40 °C, давлении от 12 до 14 МПа и расходе диоксида углерода 800 нл/ч; время сушки 6 ч.

**Аналитические исследования.** Для определения распределения частиц по размерам использовали лазерный прибор Analysette 22 NanoTec plus. По полученным дифференциальным кривым распределения частиц по размерам был найден средний диаметр частиц. Определение площади поверхности и среднего размера пор полученных аэрогелей проводили на автоматическом анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP. В качестве газа-адсорбента использовали азот. Площадь удельной поверхности вычисляли по методу БЭТ. Для расчета среднего диаметра пор использовали метод БДХ, основанный на изотермах сорбции/десорбции. Перед исследованием проводили пробоподготовку, в ходе которой аэрогель выдерживали при 60 °C в течение 1 ч. Снимки методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для исследования морфологии поверхности полученных аэрогелей были получены с использованием сканирующего электронного мик-

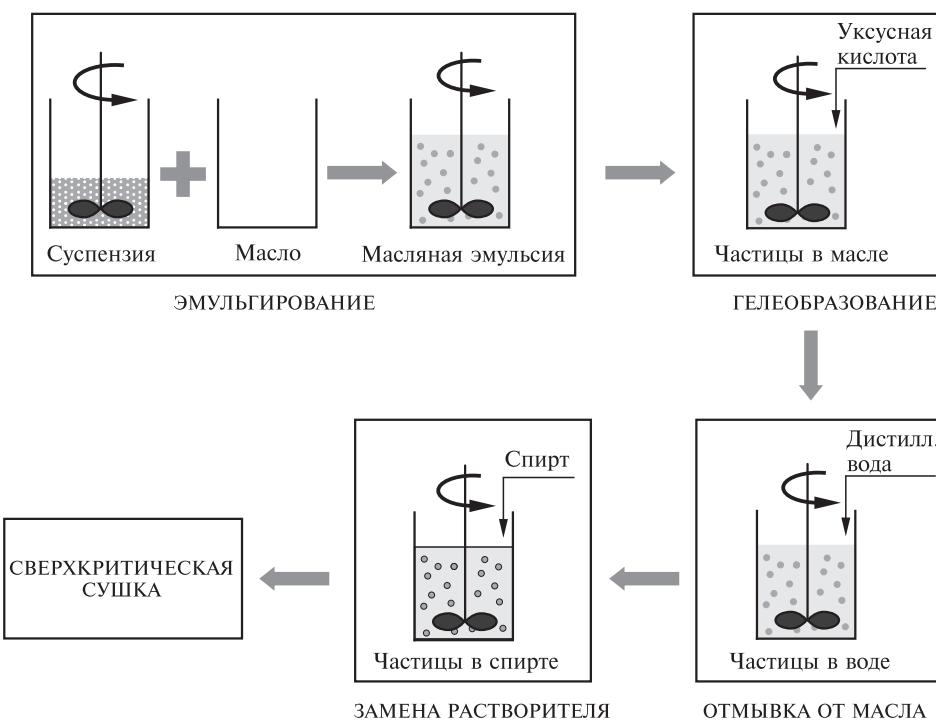
роскопа JEOL 1610LV. Для снятия заряда и экранирования падающего пучка образцы аэрогелей предварительно подвергали напылению платиной (толщина напыления 10 нм). Исследования проводили в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### **1. Получение частиц аэрогелей на основе альгината натрия лабораторными способами в аппарате объемом 0,25 л**

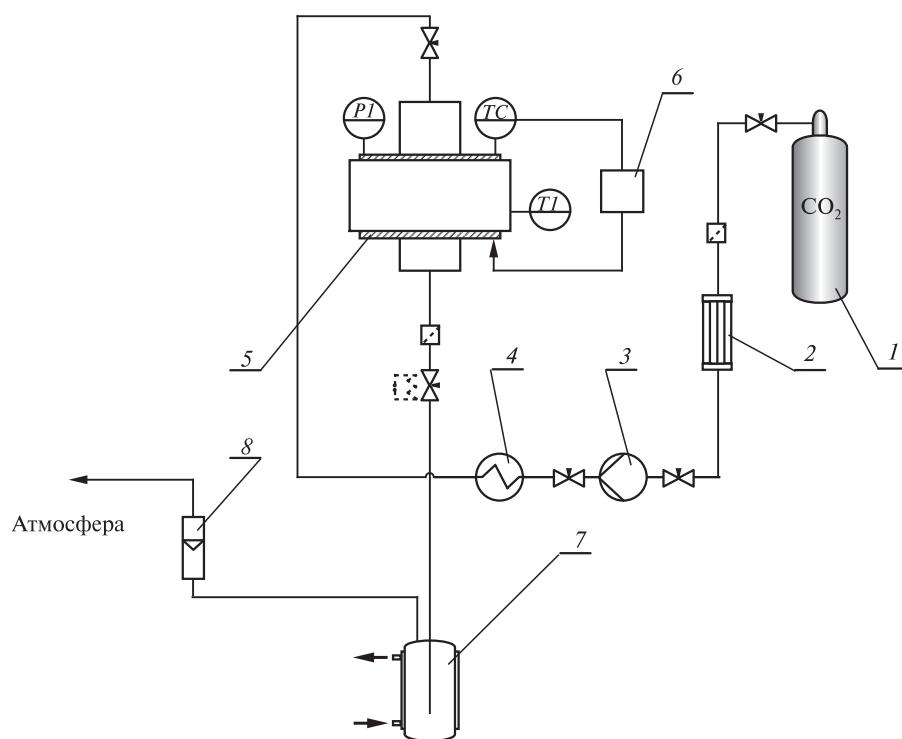
**Процесс получения частиц геля масляно-эмulsionным методом.** При интенсивном перемешивании (900 об/мин, 5 мин) готовили эмульсию, в которой дисперсионной средой являлось подсолнечное масло, а дисперсной фазой — суспензия карбоната кальция в водном растворе альгината натрия (на 1 г сухого альгината натрия 0,1825 г карбоната кальция). Исходную концентрацию раствора альгината натрия в воде меняли в пределах 0,1—3,0 % масс. В эмульсию вводили уксусную кислоту для снижения pH и инициирования процесса гелеобразования, при этом количество кислоты рассчитывали исходя из соотношения: на 1 г карбоната кальция необходимо 3,5 г уксусной кислоты. Формирование геля состояло в связывании ионов кальция с отрицательно заряженными группами глюкуроновой кислоты, которая входит в состав альгината натрия. Общая схема лабораторного способа получения частиц представлена на рис. 1.

Далее образовавшиеся частицы отделяли от масляной фазы центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой для удаления подсолнечного масла, после чего проводили замену воды на изопропиловый спирт.

На заключительной стадии проводили СК сушку частиц геля в аппарате объемом 0,25 л в течение 6 ч при температуре 40 °C, давлении в пределах от 12 до



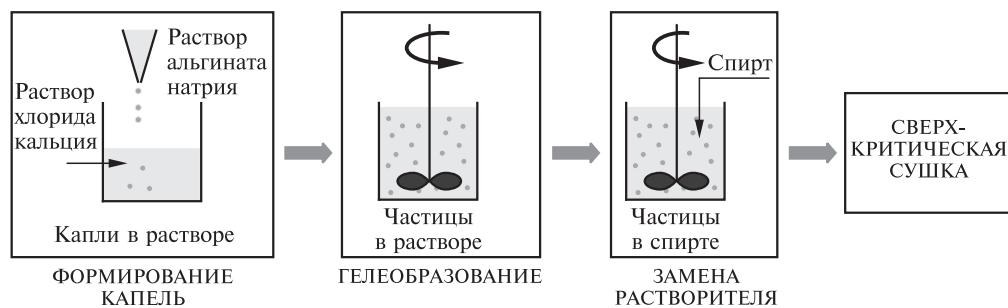
**Рис. 1.** Схема получения частиц аэрогелей масляно-эмulsionным методом



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки для СК сушки в аппарате объемом 0,25 л:  
1 — баллон с диоксидом углерода; 2 — конденсатор; 3 — поршневой насос высокого давления;  
4 — термостат; 5 — реактор высокого давления; 6 — система терморегулирования; 7 — сепаратор с охлаждающей рубашкой; 8 — ротаметр; PI — манометр; TC и TI — датчики температуры

14 МПа и расходе диоксида углерода 100 нл/ч. Принципиальная схема установки для СК сушки представлена на рис. 2.

**Процесс получения частиц геля капельным методом.** В процессе формирования частиц геля раствор альгината натрия вводили по каплям в раствор хлорида кальция через иглу при постоянном перемешивании. При этом концентрация исходного раствора альгината натрия составляла 0,1 и 1,0 % масс., концентрация раствора хлорида кальция — 1,0 и 5,0 % масс. Общая схема этого способа представлена на рис. 3.



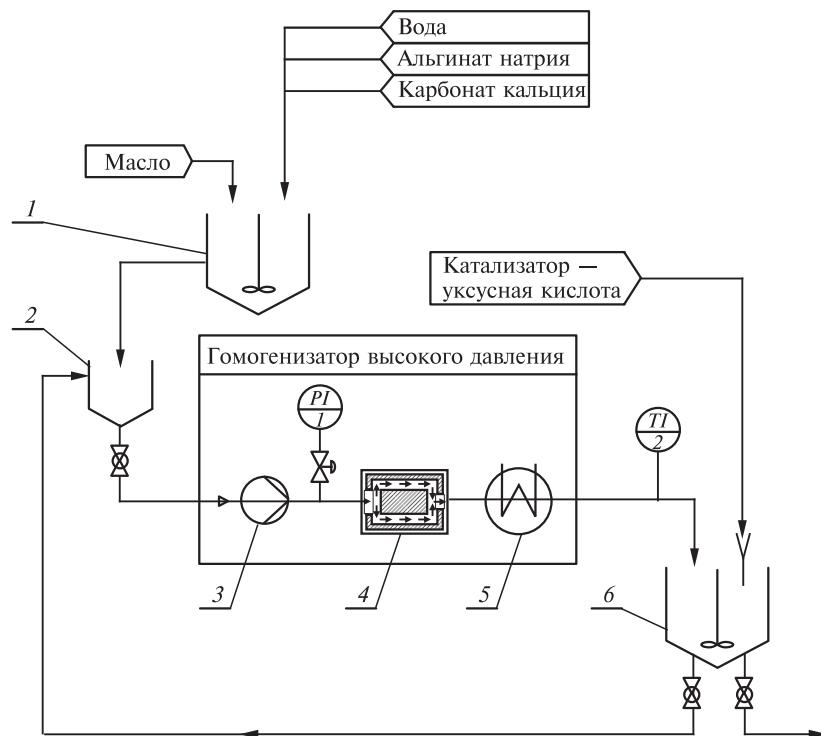
**Рис. 3.** Схема получения частиц аэрогелей капельным методом

Для полноты протекания химических реакций полученные частицы геля оставляли в растворе хлорида кальция на 24 ч, после чего проводили замену воды на изопропиловый спирт. Процесс СК сушки геля проводили аналогично масляно-эмulsionному методу.

## **2. Получение частиц аэрогелей полупромышленными способами в аппарате объемом 2 л**

**Процесс получения частиц геля с применением гомогенизации при высоком давлении.** Суть способа заключается в продавливании предварительно подготовленной эмульсии высоконапорным насосом через каналы малого диаметра и определенной формы. Для эмульгирования исходных компонентов в масле использовали гомогенизатор высокого давления (30–50 МПа) Microfluidics Microfluidizer M-110EH-30 Pilot/Production Processor (тип counter-jet-dispersgator), рабочая камера H30Z (минимальный диаметр проходного сечения 200 мкм). Для получения геля собрана установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 4.

В емкости 1 при интенсивном перемешивании получали суспензию карбоната кальция в водном растворе альгината натрия (1 % масс.), к которой добавляли необходимое количество масла, и смесь перемешивали не менее 5 мин для получения масляной эмульсии. Соотношение исходных веществ аналогично используемому в масляно-эмulsionном методе.



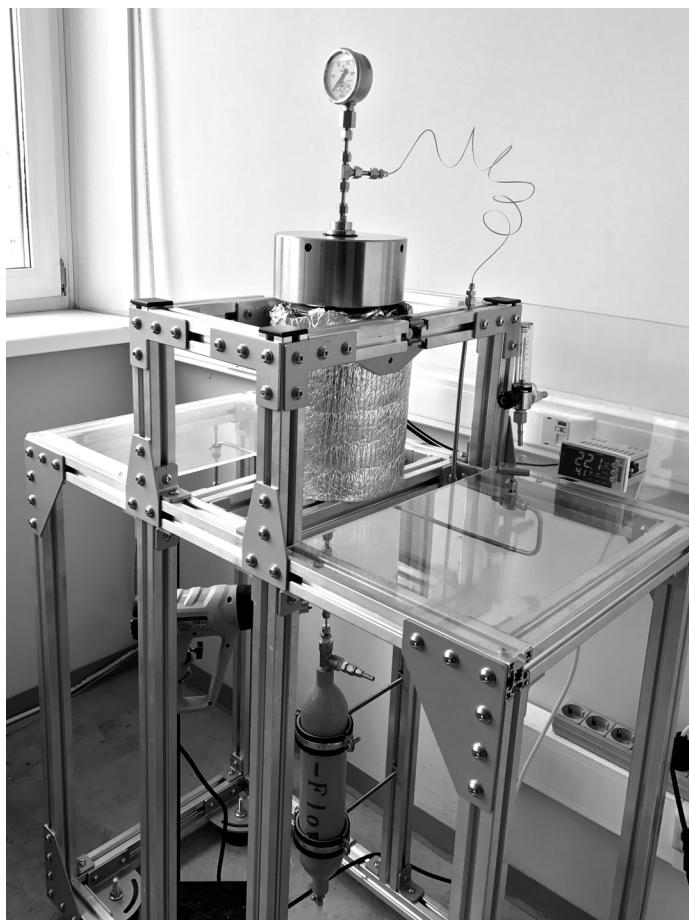
**Рис. 4.** Принципиальная схема процесса гомогенизации:

1 — емкость с перемешивающим устройством для создания предварительной эмульсии; 2 — приемная емкость; 3 — высоконапорный плунжерный насос; 4 — рабочая камера гомогенизатора H30Z; 5 — теплообменник гомогенизатора для охлаждения продукта; 6 — приемная емкость с перемешивающим устройством; *P11* — манометр; *T12* — термодатчик

**Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием сверхкритической сушки в аппаратах различного объема**

Масляную эмульсию подавали в приемную емкость 2 и с помощью высоконапорного плунжерного насоса 3 проводили гомогенизацию эмульсии путем ее продавливания через каналы рабочей камеры гомогенизатора 4 в приемную емкость 6. Давление и температуру (50 °С) гомогенизации контролировали манометром *P11*, датчиком температуры *T12* и теплообменником. Для предотвращения возможного разделения эмульсии в приемной емкости 6 осуществляли перемешивание смеси (200–300 об/мин). В каждом эксперименте проводили четыре цикла гомогенизации.

По окончании всех циклов гомогенизации в эмульсию (в емкости 6) для инициирования процесса гелеобразования вводили уксусную кислоту, перемешивали еще 10–20 мин и затем выдерживали 30 мин без перемешивания для завершения процесса гелеобразования. Образовавшиеся частицы геля отделяли от масляной фазы центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой для удаления подсолнечного масла, после чего проводили многоступенчатую замену воды на изопропиловый спирт. Процесс СК сушки геля проводили в аппарате объемом 2 л в течение 6 ч при температуре 40 °С, давлении от 12 до 14 МПа и расходе диоксида углерода 800 нл/ч. Общий вид установки для сверхкритической сушки объемом 2 л представлен на рис. 5.

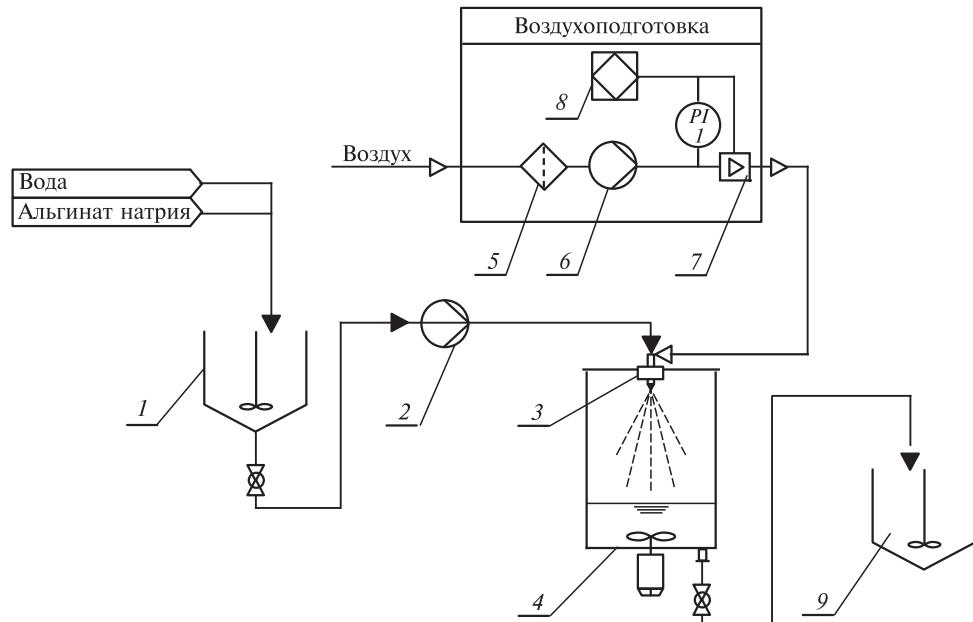


**Рис. 5.** Внешний вид установки для сверхкритической сушки объемом 2 л

**Процесс получения частиц геля путем распыления через пневматические форсунки.** Получение частиц проводили распылением водного раствора альгината натрия через пневматические форсунки внешнего смешения с различными диаметрами сопла. В качестве формы факела использовали «полный конус». Соотношение компонентов в этом методе аналогично используемому в капельном способе получения, приведенном выше. Принципиальная схема установки представлена на рис. 6.

Водный раствор альгината натрия (1,0 % масс.) готовили в емкости 1 при длительном перемешивании до полного растворения (4–6 ч). Водный раствор хлорида кальция (1,0 % масс.) смешивали в отдельной емкости и загружали в емкость 4. Подачу раствора альгината натрия из емкости 1 в форсунку осуществляли перистальтическим насосом 2. Система воздухоподготовки состояла из воздушного фильтра 5 и компрессора 6. С помощью датчика давления РII, вихревого расходомера 7 и контроллера 8 осуществляли индикацию, регулирование и контроль создаваемого избыточного давления и расхода воздуха.

Расход жидкости подбирали так, чтобы получить стабильный факел распыления «полный конус», что обеспечивает равномерное формирование капель в растворе и образование частиц геля. Чтобы предотвратить агломерацию получаемых частиц, в емкости 4 осуществляли перемешивание с использованием лопастной мешалки. Далее смесь частиц в растворе хлорида кальция переносили из емкости 4 в 9, где ее при медленном перемешивании выдерживали 24 ч и проводили замену растворителя. Сушку частиц геля проводили аналогично предыдущему способу.



**Рис. 6.** Принципиальная схема установки:

1 — приемная емкость с перемешивающим устройством; 2 — перистальтический насос; 3 — форсунка; 4 — приемная емкость; 5 — воздушный фильтр; 6 — компрессор; 7 — расходомер вихревой; 8 — контроллер; 9 — приемная емкость с перемешивающим устройством; РII — датчик давления

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

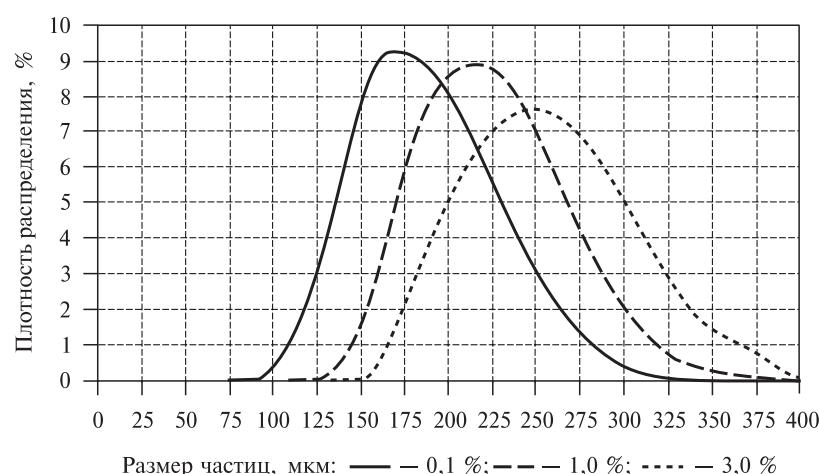
На рис. 7 приведено распределение частиц по размерам для образцов, полученных лабораторным масляно-эмulsionным методом при различных концентрациях раствора альгината натрия.

Как следует из этих данных, с увеличением концентрации раствора альгината натрия наблюдается укрупнение формируемых частиц. Так, средний диаметр частиц в случае 0,1 % масс. раствора альгината в ~1,36 раз меньше, чем при использовании 3,0 % масс. раствора. Поскольку значительное влияние на размер формируемых частиц оказывает вязкость дисперсной фазы, то с повышением концентрации альгината натрия размер капель возрастает и, следовательно, увеличивается средний размер частиц, получаемых после гелеобразования.

Распределение частиц по размерам и их характеристики, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, приведены в таблице 1.

Приведенные результаты показывают, что концентрация раствора альгината натрия оказывает влияние как на размер получаемых частиц, так и на структурные характеристики аэрогелей.

При получении частиц геля капельным методом также изучали влияние концентраций растворов альгината натрия и хлорида кальция на их структурные характеристики. Результаты СЭМ при различном увеличении приведены

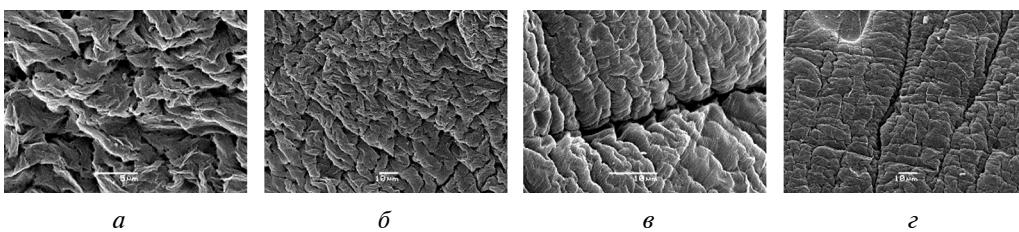


**Рис. 7.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для образцов, полученных лабораторным масляно-эмulsionным методом при различных концентрациях исходного раствора альгината натрия

*Таблица 1*

### Свойства частиц, полученных масляно-эмulsionным методом

Концентрация раствора альгината натрия, % масс.	Характеристика частиц		
	$d_{cp}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
0,1	173	$454 \pm 1,13$	34
1,0	213	$430 \pm 2,26$	31
3,0	235	$421 \pm 2,07$	33



**Рис. 8.** Снимки СЭМ частиц, полученных капельным методом:

*а* — раствор альгината 0,1 % масс. в 1,0 % масс. растворе хлорида кальция; *б* — раствор альгината 0,1 % масс. в 5,0 % масс. растворе хлорида кальция; *в* — раствор альгината 1,0 % масс. в 1,0 % масс. растворе хлорида кальция; *г* — раствор альгината 1,0 % масс. в 5,0 % масс. растворе хлорида кальция

на рис. 8, а в таблице 2 представлено распределение частиц по размерам и их характеристики, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

Полученные результаты показывают, что и в этом методе размер формируемых частиц заметным образом зависит от концентрации раствора альгината натрия. Например, средний размер частиц при использовании 0,1 % масс. раствора альгината натрия оказывается в 1,3 раза меньше, чем в случае 1,0 % масс. раствора. В капельном методе при подаче раствора через иглу размер формируемой капли и, соответственно, размеры получаемых частиц определяются поверхностным натяжением раствора. Таким образом, меньшая концентрация альгината натрия приводит к образованию более мелких частиц.

Показано также, что на величину удельной поверхности оказывает влияние концентрация раствора хлорида кальция. При ее увеличении площадь удельной поверхности полученных аэрогелей уменьшается в среднем в 1,2 раза. Избыток катионов кальция может способствовать формированию сильно сшитого полимера с жесткой структурой, что может препятствовать образованию желаемой пористой структуры [10, 11].

При получении частиц геля с использованием полупромышленного оборудования (гомогенизатора высокого давления) величина давления составляла 30 или 50 МПа. Распределение частиц по размерам для образцов, полученных при этих значениях, а также данные по характеристике частиц представлены в таблице 3.

Полученные результаты показывают, что повышение давления гомогенизации оказывает небольшое влияние на распределение частиц по размерам. Средний диаметр частиц при этом снижается лишь в 1,13 раз.

*Таблица 2*

**Свойства частиц, полученных капельным методом**

Концентрация раствора альгината натрия, % масс.	Концентрация раствора хлорида кальция, % масс.	Характеристика частиц		
		$d_{cp}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
0,1	1,0	2000	$574 \pm 3,48$	25
1,0	1,0	2700	$512 \pm 2,15$	27
0,1	5,0	2100	$420 \pm 2,07$	23
1,0	5,0	2900	$494 \pm 2,47$	25

Таблица 3

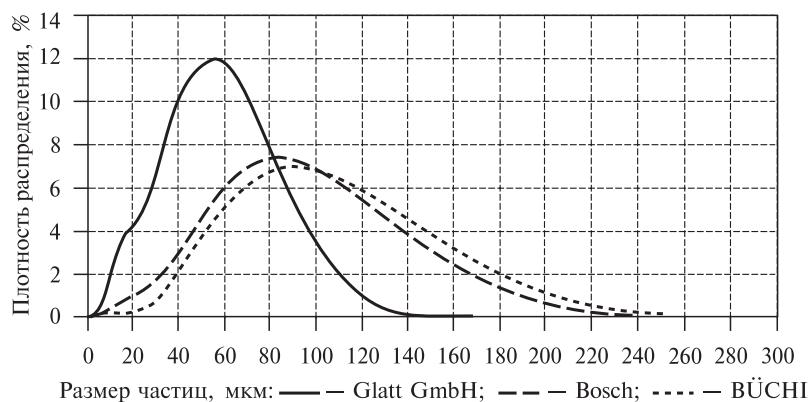
**Свойства частиц, полученных гомогенизацией**

Давление гомогенизации, МПа	Характеристика частиц		
	$d_{cp}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
30	92	$503 \pm 2,07$	21
50	81	$554 \pm 1,17$	23

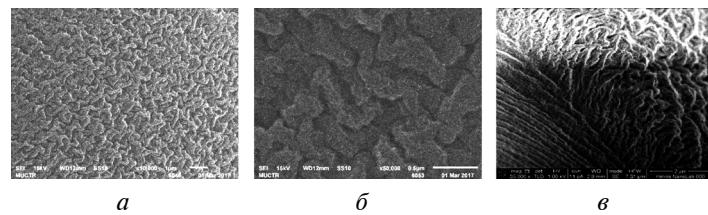
Анализ структурных характеристик полученных аэрогелей показал, что образцы имеют значительную площадь удельной поверхности, превышающую  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , что является высоким показателем для аэрогелей на основе альгината натрия, для которых эта величина, исходя из литературных источников, находится в пределах от  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $550 \text{ м}^2/\text{г}$  [5, 8, 9, 12].

В случае получения частиц геля способом распыления были использованы пневматические форсунки внешнего смешения трех производителей с различными диаметрами внутренних отверстий: Glatt GmbH (0,5 мм), Bosch (0,6 мм), BÜCHI (0,7 мм). Распределение частиц по размерам для образцов, полученных с использованием форсунок различных производителей, представлено на рис. 9; на рис. 10 приведены соответствующие изображения СЭМ.

Как следует из приведенных данных, при использовании форсунок трех производителей были получены частицы с разными значениями среднего диаметра и, соответственно, с различным распределением по размерам. В целом, при увеличении



**Рис. 9.** Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц, полученных распылением через форсунки различных производителей



**Рис. 10.** Данные СЭМ для частиц, полученных распылением через различные форсунки:  
а — Glatt GmbH (0,5 мм); б — Bosch (0,6 мм); в — BÜCHI (0,7 мм)

*Таблица 4*

**Свойства частиц, полученных распылением**

Производитель	Диаметр сопла форсунки, мм	Характеристика частиц		
		$d_{cp}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
Glatt GmbH	0,5	48	$484 \pm 2,50$	23
Bosch	0,6	81	$478 \pm 1,88$	21
BÜCHI	0,7	94	$481 \pm 2,48$	24

диаметра сопла размер частиц несколько увеличивается, а распределение частиц по размерам становится более широким. В итоге для получения более мелких частиц с узким распределением по размерам следует использовать меньший диаметр сопла и, по возможности, малый расход исходного раствора, подаваемого в форсунку.

В таблице 4 приведено распределение частиц по размерам и структурные свойства аэрогелей, откуда видно, что удельная поверхность и средний размер пор меняются незначительно для различных форсунок.

При осуществлении масштабного перехода от лабораторного на полупромышленный уровень необходимо учитывать характеристики аэрогелей, полученных различными методами (таблица 5).

Как видно из таблицы, использование промышленного оборудования позволяет получать аэрогели с уменьшенным размером частиц, при этом их структурные характеристики сохраняются, что подтверждает возможность масштабного перехода с точки зрения качества получаемого продукта. Еще одним преимуществом использования оборудования промышленного масштаба является возможность варьировать различные технологические параметры процесса. К примеру, при проведении процесса гомогенизации можно варьировать давление и выбирать количество циклов гомогенизации, для процесса распыления возможен выбор форсунок различного типа для получения капель заданного размера.

Если рассматривать процессы получения аэрогелей на полупромышленном оборудовании с технологической точки зрения, то масляно-эмulsionийный метод включает в себя дополнительную стадию отделения частиц от масла, которая отсутствует в капельном методе. Эта стадия является затратной по времени и по количеству необходимых реагентов, что повышает стоимость технологии. Если высокие значения удельной поверхности играют второстепенную роль, а наиболее важным параметром является малый размер частиц, целесообразнее использо-

*Таблица 5*

**Характеристики частиц, полученных различными методами**

Масштаб	Способ	Средний диаметр частиц, мкм	Средняя удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм
Лабораторный	Масляно-эмulsionийный	207	435	3
	Капельный	2425	501	25
Полупромышленный	Масляно-эмulsionийный	87	529	22
	Капельный	56	481	23

вать метод, имеющий более простое техническое решение. Однако и в случае капельного метода присутствует стадия гелеобразования частиц, которая занимает 24 ч для полного завершения процесса. Таким образом, при планировании производственного процесса необходимо учитывать все факторы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование процесса получения частиц геля на основе альгината натрия различными методами: масляно-эмulsionным и капельным с последующей СК сушкой в среде диоксида углерода в аппарате объемом 0,25 л. Оценены факторы, влияющие на характеристики получаемых материалов. Показано, что для обоих методов повышение концентрации исходного раствора альгината натрия приводит к увеличению среднего размера образуемых частиц. В случае капельного метода при увеличении концентрации хлорида кальция наблюдается уменьшение площади удельной поверхности аэрогелей, что объясняется негативным воздействием избытка катионов кальция на формирующую пористую структуру.

Лабораторные способы получения частиц геля на основе альгината натрия были реализованы на промышленных установках с использованием процессов гомогенизации при высоком давлении (для масляно-эмulsionного метода) и распыления через пневматические форсунки (для капельного метода) с последующей СК сушкой в среде диоксида углерода в аппарате объемом 2 л. Масштабный переход от лабораторного на полупромышленный уровень позволяет получать частицы геля с меньшими и контролируемыми размерами при сохранении необходимых структурных характеристик аэрогелей. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при создании промышленного производства аэрогелей в форме частиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.586.21.0028 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58616X0028).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. J. of Materials Processing Technology. 2008. Vol. 199. No. 1—3. P. 10.
2. Blaszczyński T., Śłosarczyk A., Morawski M. Procedia Engineering. 2013. Vol. 57. P. 200.
3. Shimoyama Y., Ogata Y., Ishibashi R., Iwai Y. Chemical Engineering Research and Design. 2010. Vol. 88. No. 10. P. 1427.
4. Koebel M., Rigacci A., Achard P. J. of Sol-Gel Science and Technology. 2012. Vol. 63. No. 3. P. 315.
5. Ulker Z., Erkey C. J. of Controlled Release. 2014. Vol. 177. P. 51.
6. Ahmadi M., Madadlou A., Saboury A.A. Food Chemistry. 2016. Vol. 196. P. 1016.
7. Lu T., Li Q., Chen W., Yu H. Composites Science and Technology. 2014. Vol. 94. P. 132.
8. Marin M.A., Mallepally R.R., McHugh M.A. J. of Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 91. P. 84.
9. Mehling T., Smirnova I., Guenther U., Neubert R.H.H. J. of Non-Crystalline Solids. 2009. Vol. 355. No. 50—51. P. 2472.
10. Veronovski A., Knez Z., Novak Z. J. of Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 79. P. 209.
11. Mallepally R.R., Bernard I., Marin M.A., Ward K.R., McHugh M.A. J. of Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 79. P. 202.
12. Agulhon P., Robitzer M., David L., Quignard F. Biomacromolecules. 2012. Vol. 13. P. 215.
13. Pantić M., Knez Ž., Novak Z. J. of Non-Crystalline Solids. 2016. Vol. 432. Part B. P. 519.

## **PRODUCTION OF SODIUM ALGINATE-BASED AEROGEL PARTICLES USING SUPERCRITICAL DRYING IN UNITS OF DIFFERENT VOLUME**

**N.V. Menshutina, D.D. Lovskaya, A.E. Lebedev, E.A. Lebedev**

*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

A complex study of the production of sodium alginate aerogel particles by emulsion gelation and dripping methods followed by drying in supercritical carbon dioxide. The factors that affect the characteristics of the obtained materials are determined. The above mentioned methods are tested on a semi-industrial level using high pressure homogenization and spraying through pneumatic nozzles. The resulting gel particles were dried in a supercritical carbon dioxide medium using the equipment of 0.25 and 2 L volume of drying vessels. The necessary characteristics and quality of the obtained aerogels do not decline at production scaling-up.

**K e y w o r d s:** supercritical fluids, aerogel, supercritical drying, homogenization, spraying.

---