

На правах рукописи



Сироткин Алексей Александрович

ГИДРОДИНАМИКА И МИКРОСМЕШЕНИЕ В МИКРОРЕАКТОРАХ СО
СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Абиев Руфат Шовкетович

Официальные оппоненты: **Гордиенко Мария Геннадьевна**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор

Поникаров Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заведующий кафедрой

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Тамбовский государственный технический университет**»

Защита состоится 16 февраля 2023 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.05, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/5145>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Клементьев Василий Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разрабатываемая в этой работе технология относится к новому направлению «мокрого синтеза» (см., например, [Li, S.Y. Branched metal nanoparticles: a review on wet-chemical synthesis and biomedical applications/ S.Y. Li, M. Wang // Nano LIFE, 2012. V. 02, N. 01, 1230002]).

Рассматриваемое технологическое направление включает в себя использование микрореакторов различных типов для синтеза таких наноразмерных соединений как феррит гадолиния, феррит висмута, феррит кобальта, фосфат лантана и диоксид титана, и этот перечень может быть продолжен. В данной работе выполнено исследование микрореактора со сталкивающимися струями. Перечисленный список синтезируемых соединений покрывает широкий спектр потребностей в производстве наноразмерных материалов нескольких отраслей, причем микрореакторный синтез является энерго- и ресурсосберегающим. Ферриты, синтезируемые в микрореакторе со сталкивающимися струями, имеют потенциал использования в электротехнике. Ферриты, переходя в наноразмерную область, начинают проявлять магнитные и сегнетоэлектрические свойства, благодаря чему эти материалы можно с успехом использовать в магнитной памяти и спинтронике. Феррит гадолиния $GdFeO_3$ может использоваться в медицинской диагностике как контрастный агент для проведения исследований МРТ, но к нему предъявляются серьезные требования по верхнему пределу размеров (не более 25–30 нм). Были также получены наноразмерные частицы фосфата лантана, который, в свою очередь, может служить сырьем для изготовления огнеупорной (монацитовый) керамики с высокими механическими свойствами. При его допировании можно получить структуру с перспективами создания высокопрозрачного и атермического материала в электрооптических устройствах.

Важно отметить, что разработанный метод, благодаря относительно высокой производительности, позволяет осуществлять сравнительно простой переход к получению наночастиц в промышленном масштабе. При характерной производительности по каждой фазе порядка 400 мл/мин, что соответствует почти 1200 л/сут, при концентрации твердой фазы 30 г/л производительность по твердому составит более 34 кг/сут.

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы «УМНИК» и

гранта РФФИ № 19-33-90299 «Аспиранты».

Степень разработанности. Работа над струйными распылителями со сталкивающимися струями велась в 1950-х годах Национальным управлением по авиации и исследованию космического пространства (NASA), для образования тонкодисперсных капель топлива и окислителя в камере сгорания двигателей ракетносителей. Первые попытки использовать данный принцип микросмешения для химического синтеза были предприняты в 1980-х, при этом использовались главным образом реакторы с затопленными струями, главным образом в производстве полимеров. В последние 5-7 лет стали появляться некоторые результаты исследований реакторов со свободно сталкивающимися струями.

Цель и задачи работы. Цель работы – разработка микрореактора со сталкивающимися струями для получения наноразмерных частиц неорганических материалов при эффективном смешении растворов (в том числе на микроуровне) и создание инженерной методики его расчета.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка многофункциональной лабораторной установки для исследования процессов гидродинамики и микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС).

2. Разработка математической модели для описания гидродинамики жидкостной пелены: толщины, размеров, объема всей пелены и зоны столкновения, удельной скорости диссипации энергии ε . Теоретическая оценка колмогоровских масштабов времени и длины. Теоретическая оценка увеличения температуры в жидкостной пелене.

3. Экспериментальное исследование формы жидкостной пелены, характера течения в ней и условий ее распада.

4. Экспериментальное исследование качества микросмешения в жидкостной пелене (с помощью йодид-иодатной методики).

5. Поиск оптимальных режимов работы МРСС и определение наиболее эффективных конструктивных параметров: угла между струями 2θ , расстояния между соплами, диаметра сопел, обеспечивающих стабильность рабочего режима работы установки, а в перспективе – узкий диапазон распределения размеров получаемых частиц.

6. Определение зависимости качества микросмешения (выраженного в виде индекса сегрегации X_s) от геометрии аппарата, физико-химических свойств среды и скорости струй.

7. Проверка пригодности МРСС для эффективного проведения быстропротекающих химических реакций (на примерах синтеза наночастиц BiFeO_3 , GdFeO_3 , LaPO_4).

8. Оценка количественных характеристик МРСС: время пребывания частиц в активной зоне реактора, удельная скорость диссипации, время, затрачиваемое на созревание частиц и формирование агломератов, состоящих из отдельных частиц и кристаллитов в условиях непрерывного цикла производства и постоянного процесса отведения продукта.

9. Определение экспериментальной зависимости индекса сегрегации X_s от удельной скорости диссипации энергии ε ; определение оптимальных условий работы микрореакторного оборудования.

10. Сопоставительный анализ МРСС с другими типами реакторов – с одной и двумя затопленными струями, с УЗВ облучением раствора, с использованием магнитной мешалки.

11. Построение инженерной методики расчета реакторов со сталкивающимися струями на основе проведенных исследований.

Научная новизна. Разработана математическая модель гидродинамики жидкостной пелены: толщины, размеров, объема всей пелены и зоны столкновения, удельной скорости диссипации энергии ε .

Установлено влияние на характеристики (состав, размеры) частиц, получаемых при соосаждении в МРСС параметров процесса: скорости, угла между струями, концентрации растворов и физических свойств используемых жидкостей.

Подтверждена возможность реализации непрерывного высокоэффективного микросмешения для получения наночастиц при соосаждении в МРСС (реакции осаждения).

Получены экспериментальные зависимости качества микросмешения в МРСС непрерывного действия от конструктивных параметров реактора и технологических параметров процесса (температура, скорость подачи растворов).

Осуществлен микрореакторный синтез наноразмерных частиц оксидных

материалов (BiFeO_3 , GdFeO_3 , LaPO_4) в МРСС, определены характеристики частиц.

Теоретическая и практическая значимость. Проведенные экспериментальные исследования показали более эффективное осуществление процесса микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями, по сравнению с традиционными реакторами. Более эффективное микросмешение при проведении быстропротекающих реакций позволило исключить образование примесных фаз, которые могут образовываться при нарушении стехиометрического соотношения при контакте двух фаз. Это позволяет избежать снижения затрат исходных реактивов, а также исключить проблемы с отделением нужного продукта. Кроме того, возможность тонкого управления технологическими параметрами (температура, pH, состав) в микрореакторе позволяет непрерывно контролировать свойства получаемого продукта в заданных пределах.

Полученные данные по интенсификации процесса микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями могут представлять интерес для применения на производстве наноразмерных оксидных материалов, где требуется точное соответствие состава, структуры и размеров (а в конечном счете – свойств) получаемых частиц технологическому регламенту. Данное решение позволяет заменить автоклавы непрерывного и периодического действия, на более дешевое и производительное оборудование. Использование МРСС в ряде случаев позволяет многократно снизить энергетические затраты и повысить эффективность всего участка производства оксидных материалов. Полученные результаты могут быть относительно просто (т.к. не требуется масштабный переход) перенесены на промышленный уровень.

Методология и методы исследования. Методологическую основу исследования составили методы физического и математического моделирования, а также элементы статистики. Теоретической базой послужили работы отечественных и зарубежных исследователей в области химической технологии. Методами исследования являлись физические (исследование гидродинамики и микросмешения) и химические (синтез наноразмерных частиц) эксперименты. В работе применялась программа Microsoft Excel и многофункциональная программа научных расчетов MathCad.

Гидродинамические характеристики процесса в микрореакторе (режимы течения, механизмы формирования и размеры пелены, стадии образования лигаментов и капель) были определены путем анализа большого массива цифровых фотографий высокого разрешения, полученных при помощи профессиональной фотоаппаратуры Canon (фотокамера EOS D40 с макрообъективом Canon 60/f 2,8 macro и фотовспышкой Canon Speedlight 580EX). Расходы фаз определялись при помощи турбинных расходомеров VISION® 1005 2F66, сигнал с которых преобразовывался при помощи аналого-цифрового преобразователя L-Card E14-140, обрабатывался и регистрировался при помощи ноутбука с программным обеспечением PowerGraph. Исследование качества микросмешения осуществлялось с использованием йодид-иодатной методики, полученные образцы проб анализировались с помощью спектрофотометра СФ-2000 в УФ-диапазоне. Полученные в ходе синтеза образцы наночастиц исследовались на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ) (рентгенофазовый анализ, метод динамического светорассеяния, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ и другие методы).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования условий формирования пелены, обеспечивающих высокое качество микросмешения в ней; оптимальные конструктивные параметры аппарата для создания непрерывного процесса смешения двух сталкивающихся струй растворов прекурсоров;
2. Результаты исследования микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями, сравнение эффективности микрореактора для проведения процессов соосаждения с емкостными аппаратами;
3. Теоретическая оценка изменения температуры в жидкостной пелене при диссипации механической энергии.
4. Инженерная методика расчета микрореакторов со сталкивающимися струями для проведения химических процессов при смешении водных растворов прекурсоров.

Степень достоверности результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных и подтверждается хорошей сходимостью полученных зависимостей с результатами

численных и теоретических расчетов, а также с данными, найденными в литературе по тематике исследования. Кроме того, достоверность обеспечивается использованием современных измерительных приборов и оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: Международный конгресс The 12th European Congress of Chemical Engineering ECCE-12, Florence, 2019; Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки», СПбГТИ, 2019 г.; III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» Новосибирск, 2019 г.; Всероссийская научная конференция с международным участием «Традиции и Инновации», СПбГТИ, 2019 г.; Всероссийская конференция с международным участием XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2019 г.; Международный конгресс 13th ECCE and 6th ECAB, Berlin, 2021; Международная научная конференция ChemReactor-24, Milan, 2021.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад соискателя состоял в поиске и анализе литературных данных, постановке задач исследования, планировании и проведении работ по получению образцов наноразмерных порошкообразных материалов на основе феррита висмута и феррита гадолиния, фосфата лантана, анализе и интерпретации результатов исследований, подготовке публикаций под руководством научного руководителя.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 10 таблиц и 55 формул. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Список использованных источников включает 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень разработанности темы диссертации.

Глава 1 посвящена анализу литературных источников, характеризующих имеющиеся способы производства наноразмерных порошкообразных материалов.

У существующих методов синтеза порошкообразных материалов «снизу-вверх» есть характерные «общие» недостатки, такие как периодический характер работы оборудования (в случае с автоклавами), невозможность контроля производимого продукта до остановки технологического процесса, образование примесных фаз. Предлагаемое технологическое решение включает в себя технологическую цепочку с ключевым новым элементом – микрореактором со свободно сталкивающимися струями (МРСС) (рисунок 1). Данный реактор является вариантом реализации одного из новых направлений «зеленой химии», поскольку сочетает в себе энергоэффективность и экологичность производства.

МРСС позволяет сконцентрировать большой удельный поток энергии в малом объеме, что приводит к достижению высоких значений удельной скорости диссипации энергии ($\sim 10^4$ Вт/кг, для традиционных методов смешения < 10 Вт/кг), а также к сокращению времени смешения до нескольких миллисекунд, что препятствует росту агломератов.

Глава 2 посвящена теоретическому анализу гидродинамики в МРСС непрерывного типа.

2.1 Теоретическая оценка предельно достижимого размера (радиуса) и толщины жидкостной пелены

В соответствии с моделью расширения плоской горизонтальной жидкостной пелены толщиной 2δ , по всему ее контуру образуется жидкостной валик. При движении валика с радиальной компонентой скорости w_r баланс массы в пелене (рисунок 2):

$$\frac{dm}{dt} = 2\delta L_s \rho w_r, \quad (1)$$

где L_s – длина контура пелены, м (для пелены радиусом R периметр $L_s = 2 \pi R$); ρ – плотность жидкости, кг/м³. Для того же валика закон сохранения количества движения, с учетом действия поверхностного натяжения с двух сторон пелены:

$$\frac{d(mw_r)}{dt} = m \frac{dw_r}{dt} + w_r \frac{dm}{dt} = 2L_s \sigma. \quad (2)$$

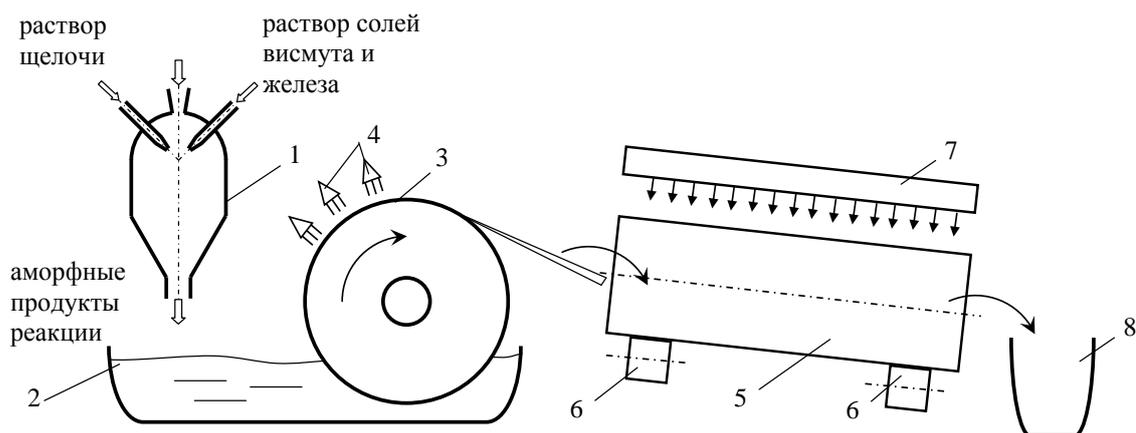


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема непрерывного производства порошковых материалов с помощью микрореактора со свободно сталкивающимися струями: 1 – струйный микрореактор, 2 – емкость для сбора аморфных продуктов реакции, 3 – вакуум-фильтр барабанного типа, 4 – форсунки с подогретым воздухом, 5 – барабанная печь, 6 – опорные ролики, 7 – инфракрасные нагреватели, 8 – сборник.

При подстановке (1) в (2) получено

$$m \frac{dw_r}{dt} = 2L_s \sigma - 2\delta L_s \rho w_r^2. \quad (3)$$

Остановка расширения пелены, т.е. остановка жидкостного валика и его последующий распад из-за роста «варикозной» неустойчивости произойдет при $dw_r/dt = 0$, откуда получена радиальная скорость при достижении максимального радиуса пелены R (и минимальной толщины пелены):

$$w_{r.\text{desint}} = w_r (r = R) = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \delta_{\min}}}. \quad (4)$$

Баланс массы в струях и пелене:

$$2U_j A_j = 2\pi r (2\delta) w_r. \quad (5)$$

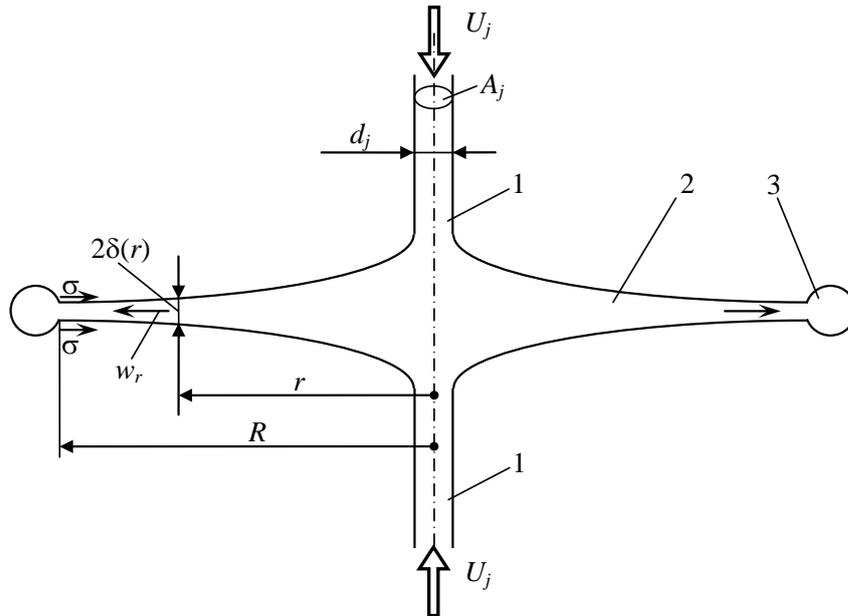


Рисунок 2 – Схема к расчету предельного размера R и толщины жидкостной пелены. 1 – сталкивающиеся струи; 2 – жидкостная пелена; 3 – жидкостной валик на контуре пелены.

Учитывая, что давление в любой точке жидкостной пелены (исключая зону столкновения струй) равно атмосферному, из теоремы Бернулли следует, что радиальная скорость в пелене будет равна скорости в струе, т.е.

$$w_r = U_j. \quad (6)$$

Получена связь между толщиной пелены для произвольного радиуса r и площадью струй A_j :

$$\delta = \frac{A_j}{2\pi r}. \quad \text{написать } \delta(r) \quad (7)$$

Толщина пелены по контуру пелены, при которой происходит распад валика:

$$\delta_{\min} = \frac{\sigma}{\rho U_j^2}. \quad (8)$$

Максимальный радиус пелены R_{\max}

$$R_{\max} = \frac{A_j}{2\pi\delta_{\min}}. \quad (9)$$

Для цилиндрической струи диаметром d_j площадь струи $A_j = \pi d_j^2/4$, тогда

$$R = \frac{d_j^2}{8\delta_{\min}}. \quad (10)$$

При подстановке выражения (8) в (10) получено

$$\frac{R}{R_j} = \frac{We_j}{4}. \quad (11)$$

Соотношение (11) демонстрирует связь отношения радиуса пелены R и струи R_j со струйным числом Вебера

$$\text{We}_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma}, \quad (12)$$

которое является одним из основных критериев, характеризующих гидродинамику жидкостной пелены.

Связь струйного числа Вебера с диаметром струи d_j при заданном расходе $Q_j = U_j A_j$ жидкости в струе:

$$\text{We}_j = \frac{d_j \rho U_j^2}{\sigma} = \frac{\rho}{\sigma} \frac{16 Q_j^2}{\pi d_j^3}. \quad (13)$$

позволят объяснить эффект снижения числа Вебера при увеличении диаметра сопла и фиксированном интервале расходов через сопла, обеспечиваемых имеющимся в распоряжении исследователей насосом.

Вторым ключевым гидродинамическим параметром является «струйное» число Рейнольдса

$$\text{Re}_j = \frac{\rho U_j d_j}{\mu}. \quad (14)$$

2.2 Методика расчета формы жидкостной пелены

В работах Ашгрица рассматривается модель столкновения двух струй, представленная на рисунке 3. При больших числах Фруда $\text{Fr} = U^2/gd_j$ (g – ускорение силы тяжести, м/с^2), влиянием гравитации по отношению к направлению струи можно пренебречь. Пока пелена сохраняет целостность, в ней соблюдается условие неразрывности:

$$Q = AU = 2\pi r \delta(r)U, \quad (15)$$

где $\delta(r)$ – толщина пелены. По мере расширения пелены ее толщина становится настолько малой, что любые флуктуации способны привести к ее распаду на капли под действием сил поверхностного натяжения.

Удельную скорость диссипации ε в реакторе принято использовать как универсальную переменную для оценки времени смешения:

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho \cdot V}, \quad (16)$$

где V – объем жидкости, в котором рассеивается энергия (м^3). Скорость диссипации механической энергии P (Вт) в первом приближении (см. также п. 2.4) определяется кинетической энергией двух сталкивающихся струй:

$$P = \frac{1}{2} (m_1 w_1^2 + m_2 w_2^2) = \frac{1}{2} (\rho_1 Q_1 w_1^2 + \rho_2 Q_2 w_2^2), \quad (17)$$

где m_1, m_2 – массовые расходы первого и второго потоков, кг/с, w_1, w_2 – среднерасходные скорости струй, м/с.

Значение h определяется по формуле¹

$$h(\varphi, r) = \frac{\beta \cdot \exp\left[\beta\left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)\right]}{(e^\beta - 1) \cdot r} R_j^2, \quad (18)$$

где R_j – радиус струи, м.

Элементарный объем зоны столкновения $dV_i = h(\varphi, r) r d\varphi dr$, тогда объем V_i

$$\begin{aligned} V_i &= 2 \int_0^{r_i} \int_0^\pi h(\varphi, r) d\varphi dr = \frac{2\beta R^2}{(e^\beta - 1)} \int_0^{r_i} \int_0^\pi \exp\left[\beta\left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)\right] d\varphi dr = \\ &= 2\pi R^2 r_i = \frac{2\pi R^3}{\sin \theta} \end{aligned}, \quad (19)$$

Использование объема V_i дает верхнюю оценку скорости диссипации энергии ε_i :

$$\varepsilon_i = \frac{P_{dis}}{\rho V_i}. \quad (20)$$

Если принять в качестве объема, в котором диссипируется полная энергия струй, весь объем жидкостной пелены V_e ,

$$V_e = \frac{\pi R^3 \beta^2 W e}{4(e^\beta - 1)^2} \int_0^\pi \sin^2 \left\{ \frac{\pi}{2} \cdot \exp\left[\ln\left(\frac{2\theta}{\pi}\right) \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)\right] \right\} \cdot \exp\left[2\beta \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{\pi}\right)\right] d\varphi, \quad (21)$$

получим нижнюю оценку скорости диссипации энергии ε_e :

$$\varepsilon_e = \frac{P_{dis}}{\rho V_e}. \quad (22)$$

2.3 Пространственные и временные масштабы микросмешения

Рассчитаны временные и частотные характеристики смешения реагентов в пелене: колмогоровский микромасштаб времени τ_k , время «поглощения» (engulfment time), характеризующее период вовлечения вихрем окружающей его жидкости; константа времени для вязкостно-конвективного и вязкостно-диффузионного смешения.

2.4 Теоретическая оценка приращения температуры в жидкостной пелене

Исходя из первого закона термодинамики, общий баланс потоков энергии в жидкостной пелене, приведенный к единице ее массы:

$$P_{in} = P_{out} + P_{surf} + P_{dis} \pm \Delta H_\tau, \quad (23)$$

где $P_{in}, P_{out}, P_{surf}, P_{dis}$ – удельные потоки энергии, Вт/кг; $\Delta H_\tau = d(\Delta H)/dt$ – скорость удельного теплового эффекта реакции, Вт/кг.

¹ Ibrahim E.A., Przekwas A.J. Impinging jets atomization, Phys. Fluids. 1991 (3) 298

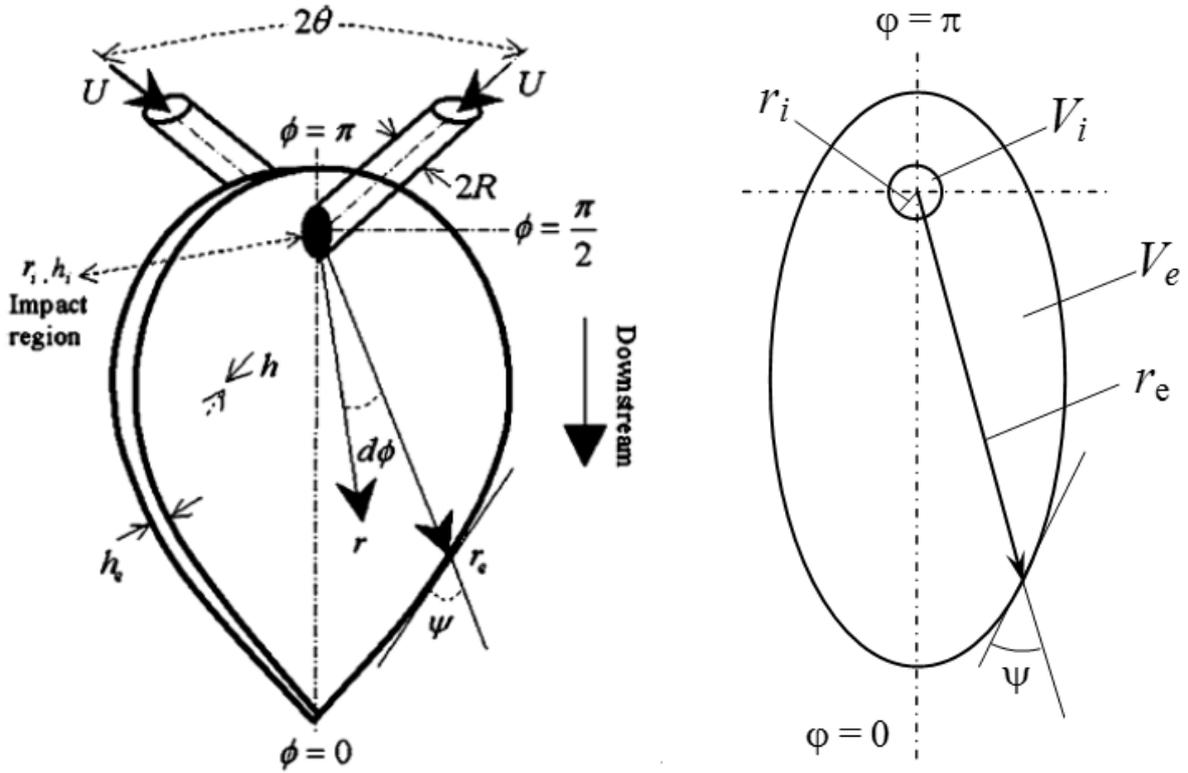


Рисунок 3 – Схематичное представление геометрии жидкостной пелены, образующейся при столкновении струй: (а) – трехмерное изображение; (б) – двумерная схема.

Вводимый в аппарат (пелену) поток энергии при $w_1 = w_2 = U_j$, $m_1 = m_2 \equiv m$:

$$P_{in} = mU_j^2 = \rho U_j^3 S, \quad (24)$$

а отводимый из аппарата (пелены) поток энергии

$$P_{out} = (m_1 + m_2) \frac{w_r^2}{2}. \quad (25)$$

Анализ результатов наших экспериментов показал, что $(P_{in} - P_{out})/P_{in} > 0,50$ при $2\theta > 90^\circ$, т.е. не менее 50% вводимой кинетической энергии струй диссипируется либо переходит в поверхностную энергию. На образование капель при умеренных расходах (порядка 200 мл/мин) затрачивается не более 10%, а на образование лигаментов – порядка 1% от вводимой энергии, итого 11% на P_{surf} . Приращение температуры жидкости в результате диссипации энергии

$$\Delta T = T_{in} - T_{out} = \frac{P_{dis}}{C_p (m_1 + m_2)}. \quad (26)$$

Расчеты показали, что $\Delta T \ll 1$ К. Для экстремальных скоростей ($U_j = 40$ м/с), расчет по формуле (26) дает значение 0,2 К. Таким образом, опасения о том, что

диссипация механической энергии может приводить к перегреву жидкости в пелене и тем более ее испарению, лишены оснований.

В главе 3 изложена методология экспериментального исследования гидродинамики и качества микросмешения в жидкостной пелене.

Разработана лабораторная установка, в составе которой использовались МРСС нескольких модификаций: 1) для проведения синтеза оксидных материалов и параметров микросмешения – с цельным стеклянным корпусом (рисунок 4); 2) для исследования геометрии и условий формирования и распада жидкостной пелены – «бескорпусной» МРСС. Эксперименты по определению параметров микросмешения с использованием йодид-иодатной методики проводились с применением дифференциального отбора продуктов реакции: непосредственно под зоной столкновения струй и на периферии (рисунок 5). Подача растворов осуществлялась двумя шестеренчатыми насосами фирмы TOPSFLO Micro Pump Technology с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 10 бар. Для определения объемных расходов растворов использованы турбинные расходомеры VISION® 1005 2F66 с пределами измерений 100–2500 мл/мин и погрешностью измерений $\pm 3\%$.

В Главе 4 представлены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

4.1 Анализ влияния числа Рейнольдса на поведение жидкостной пелены и концентрации в смеси

Для анализа полученных данных выделено пять характерных зон по расходам Q_j .

В зоне I (при расходах $Q_1 = Q_2 = 100\text{--}300$ мл/мин) концентрация йода довольно низкая (порядка $5 \cdot 10^{-6}$ для дистиллированной воды), что свидетельствует о хорошем микросмешении. Зона I соответствует расходам значениям $Re_j = 2122\text{--}6366$. Согласно известным данным, при $Re_j < 3000\text{--}3500$ режим течения в жидкостной пелене проходит стадии «предпелены», ламинарного течения в пелене, образования волн в ней, а при $Re_j = 3000\text{--}3500$ переходит в турбулентный.

В зоне II (при $Q_1 = Q_2 = 400\text{--}500$ мл/мин) происходит возрастание концентрации йода, а в зоне III ($Q_1 = Q_2 = 600$ мл/мин) возникает новый спад концентрации йода до уровня, примерно соответствующего зоне I.

В зоне IV ($Q_1 = Q_2 = 1100$ мл/мин) наблюдается рост концентрации йода – качество микросмешения ухудшается. Наконец, в зоне V ($Q_1 = Q_2 = 1700$ мл/мин) концентрация йода снова существенно снижается.

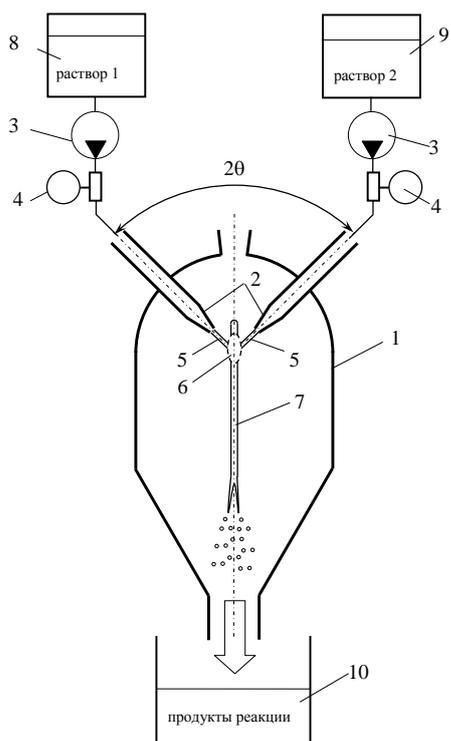


Рисунок 4 – Схема лабораторной установки для исследования микросмешения в микрореакторе: 1 – корпус; 2 – сопла; 3 – шестеренчатые насосы; 4 – расходомеры; 5 – струи растворов 1 и 2, 6 – зона активного смешения растворов 1 и 2 (объем V_i); 7 – жидкостная пелена (объем V_e); 8, 9 – емкости с растворами 1 и 2; 10 – емкость для сбора продуктов.

Причиной такого влияния расходов подаваемых растворов на качество микросмешения, на наш взгляд, может являться изменение гидродинамической обстановки в МРСС при увеличении расходов Q_1 и Q_2 . При малых расходах – от 100 мл/мин до 300 мл/мин (зона I) – жидкостная пелена сохраняет свою целостность (фото 1-3 на рисунке 6), и весь процесс перемешивания происходит в пелене, что и приводит к хорошему микросмешению. Как следует из расчетных данных, в зоне столкновения струй уровень диссипации энергии достаточно высокий ($\varepsilon_i = 1.35 \cdot 10^4 - 3.65 \cdot 10^5$ Вт/кг), что превышает показатели лучших образцов микрореакторов. Известно, что наиболее высокие показатели по $\varepsilon \approx 10^3 - 10^5$ Вт/кг получены в микрореакторах Starlam IMM ($\varepsilon \approx 9 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^3$ Вт/кг), Caterpillar micromixer IMM ($\varepsilon \approx 7 \cdot 10^2 - 9 \cdot 10^4$ Вт/кг). В зоне II появляются брызги (фото 4-5 на рисунке 6), которые отлетают к стенке реактора, формируя на нем пленку жидкости (пленка тонкая, с разрывами по поверхности), где и происходит перемешивание части растворов (вторая часть перемешивается непосредственно в

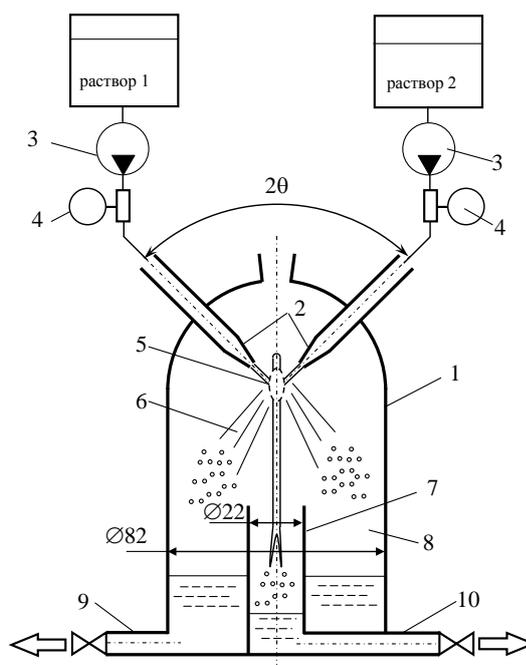


Рисунок 5 – Лабораторная установка для исследования микросмешения с дифференциальным отбором продуктов: 1 – корпус; 2 – сопла; 3 – шестеренчатые насосы; 4 – расходомеры; 5 – зона столкновения струй; 6 – зона разлета брызг к стенкам реактора; 7 – стакан для сбора жидкости из зоны столкновения струй; 8 – кольцевая зона для сбора жидкости из брызг; 9, 10 – патрубki для отвода продуктов.

зоне столкновения струй). Вторичное перемешивание достаточно слабое, что и приводит к ухудшению общих показателей микросмешения.

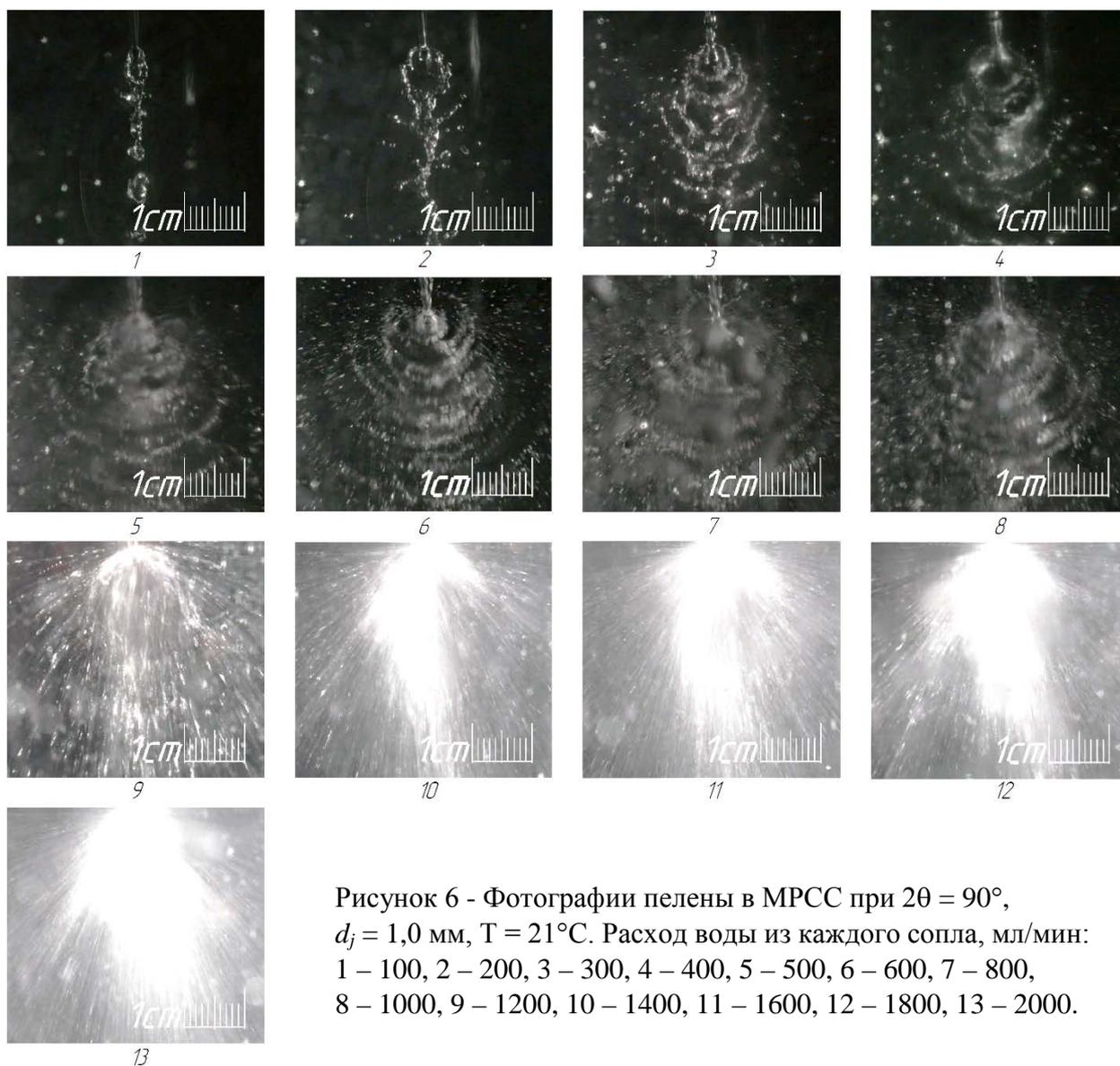


Рисунок 6 - Фотографии пелены в МРСС при $2\theta = 90^\circ$,
 $d_j = 1,0$ мм, $T = 21^\circ\text{C}$. Расход воды из каждого сопла, мл/мин:
 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500, 6 – 600, 7 – 800,
 8 – 1000, 9 – 1200, 10 – 1400, 11 – 1600, 12 – 1800, 13 – 2000.

При дальнейшем росте числа Рейнольдса (зона III) скорость брызг становится настолько большой, что процесс перемешивания в пленке, сформировавшейся на стенке микрореактора, интенсифицируется. Последующий рост расходов растворов и числа Рейнольдса (зона IV) сопровождается увеличением толщины пленки на стенках реактора, перемешивание в ней замедляется. Наконец, увеличение скорости струй до 35-38 м/с, что соответствует зоне V, способствует усиленной бомбардировке толстой пленки вторичными струями (брызгами), кинетическая энергия которых достаточно велика, чтобы обеспечить интенсивное перемешивание даже в толстой пленке.

4.2 Сравнение качества микросмешения в центральной и периферийной зонах МРСС

Рисунок 7 иллюстрирует распределение массы жидкости между центром и периферией. При $Q_j \leq 300$ мл/мин значение ϕ снижается с 0,86 (при 100 мл/мин) и 0,42 (при 300 мл/мин), а при $Q_j \geq 700$ мл/мин массовая доля жидкости, собираемая в центре, стабилизируется на уровне 17,5-23,5% от общей массы продукта. На рисунке 8 показаны зависимости индекса сегрегации X_s и относительного объема идеального микросмешения α от расхода струй Q_j .

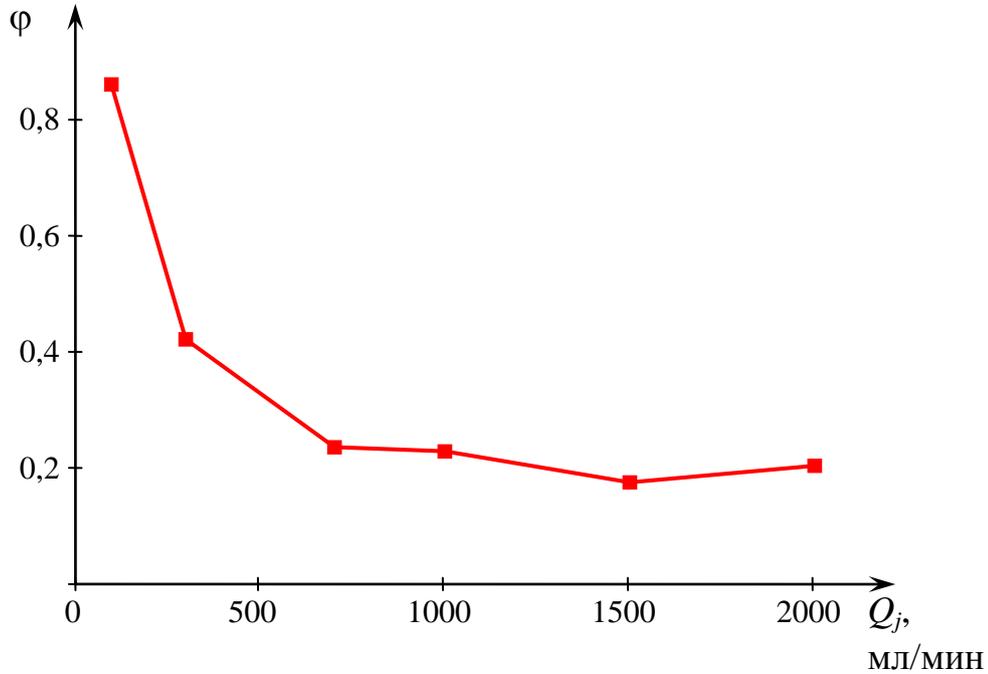


Рисунок 7 - Зависимость массовой доли проб ϕ , отобранных в центре от расхода струй Q_j (мл/мин) в МРСС

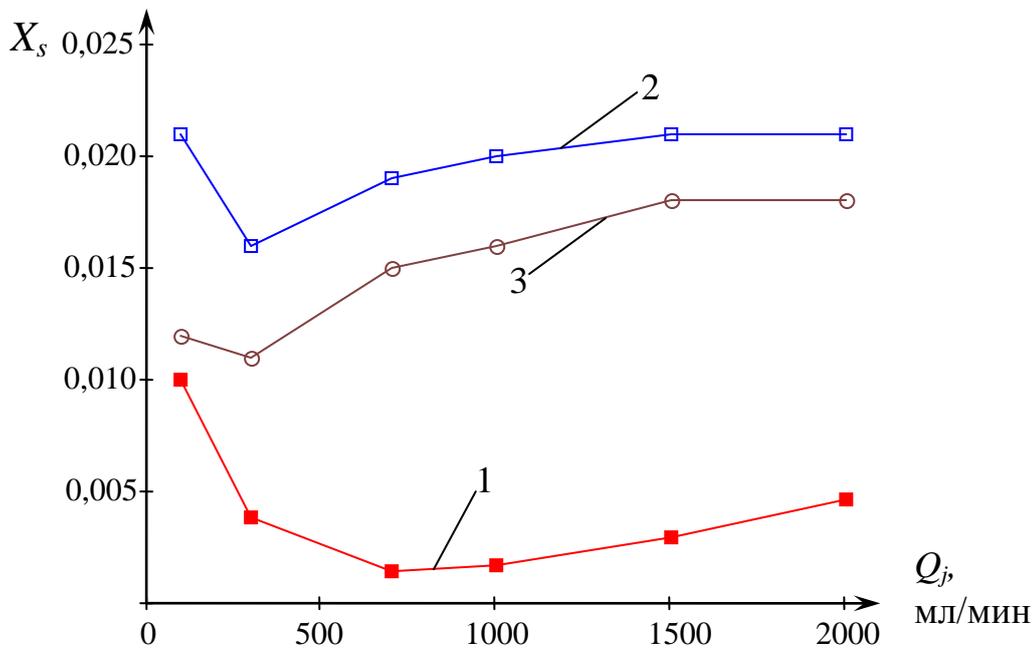


Рисунок 8 - Зависимость индекса сегрегации X_s от расхода струй Q_j (мл/мин) в МРСС в пробах, отобранных: 1 – в центре; 2 – на периферии; 3 – средневзвешенное значение.

В результате обработки экспериментальных данных получены зависимости, связывающие индекс сегрегации с расходом в струях (27):

$$X_s = BQ_j^n \quad (27)$$

а также удельную скорость диссипации энергии с Q_j (28), (29):

$$\varepsilon_i = A_i Q_j^{n_i}, \quad (28)$$

$$\varepsilon_e = A_e + n_e Q_j, \quad (29)$$

Значения параметров в формулах (27)-(29) представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 - Значения коэффициентов B и показателей степени n в формуле (27) (расход Q_j выражен в мл/мин)

Область расхода в струях Q_j	B , (мин/мл) ^{n}	n
$Q_j < 700$ мл/мин	1,098	-1,006
$Q_j > 700$ мл/мин	$9,74 \times 10^{-8}$	1,416

Таблица 2 - Значения параметров A_i , A_e , n_i , n_e в формулах (28), (29) (расход Q_j выражен в мл/мин)

Область расхода в струях Q_j	Зона столкновения		Жидкостная пелена	
	A_i , Вт/кг·(мин/мл) ^{1/3}	n_i	A_e , Вт/кг	n_e , Вт·мин/(кг·мл)
$Q_j = 100-2000$ мл/мин	$6,743 \times 10^{-3}$	3,0	-7,518	2,922

Из уравнений (27) и (28), (29) получены зависимости, связывающие X_s с удельной скоростью диссипации энергии:

1) Связь X_s с ε_i :

$$X_s = B \left(\frac{\varepsilon_i}{A_i} \right)^{\frac{n}{n_i}} = C_i \varepsilon_i^{m_i}, \quad (30)$$

2) Связь X_s с ε_e :

$$X_s = B \left(\frac{\varepsilon_e - A_e}{n_e} \right)^n. \quad (31)$$

Значения параметров в формуле (30) представлены в табл. 3; значения параметров в формуле (31) – в табл. 1 и 2.

Таблица 3 - Значения параметров C_i , m_i в формуле (30) (ε_i выражено в Вт/кг)

Область расхода в струях Q_j	Зона столкновения	
	C_i , (кг/Вт) ^{m_i}	m_i
$Q_j < 700$ мл/мин	0,206	-0,335
$Q_j > 700$ мл/мин	$1,822 \times 10^{-8}$	0,472

4.3 Сравнение качества микросмешения в МРСС и в реакторе с магнитной мешалкой

Проведенные исследования микросмешения в реакторе с магнитной мешалкой показали, что индекс сегрегации практически не зависит от частоты вращения

якоря, и равен $X_s = 0,52 \pm 0,03$. Таким образом, привычная для использования в лабораторных условиях магнитная мешалка, имеющая удовлетворительные показатели по макросмешению, совершенно непригодна для процессов, где ключевым параметром является микросмешение.

4.4 Сравнение четырех вариантов синтеза нанокристаллического BiFeO_3 методом соосаждения

Исследованы четыре варианта синтеза нанокристаллического BiFeO_3 методом соосаждения нитратов железа и висмута раствором NaOH , с последующей термообработкой аморфных продуктов: 1) в микрореакторе с двумя затопленными струями (МРЗС), подаваемыми под слой раствора NaOH ; 2) в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (МРСС); 3) в микрореакторе со струей раствора нитратов, подаваемой на поверхность раствора NaOH под углом 30° к горизонту (МРПС); 4) с использованием ультразвукового диспергатора И100-6/1 (частота колебаний 23 кГц) при обратном соосаждении (УЗВ).

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что после соосаждения смесь гидроксидов висмута и железа представлена во всех случаях агрегатами частиц. Размер частиц у всех образцов варьируется в основном в диапазоне 10-20 нм. Данные электронной дифракции и результаты рентгенодифракционного анализа показывают, что все образцы после осаждения представлены аморфной фазой.

Атомное отношение $\text{Bi} : \text{Fe}$ во всех образцах до и после термообработки по данным элементного анализа остается на одном уровне $\text{Bi} : \text{Fe} = (51 \pm 2) : (49 \pm 2)$ ат.%, что в пределах погрешности метода отвечает заданному при синтезе отношению, соответствующему стехиометрии BiFeO_3 . Для образцов 1 и 2, полученных с помощью микрореактора с затопленными и свободно сталкивающимися струями, наблюдаются более узкие распределения кристаллитов по размеру, чем для образцов 3 и 4, полученных при обратном осаждении без УЗ-обработки или с ней. Средневзвешенные значения размеров кристаллитов BiFeO_3 и их среднеквадратичные отклонения по данным распределения кристаллитов по размерам, определенные по рефлексу (012) составляют для образцов № 1 – 19 ± 9 нм, № 2 – 17 ± 9 нм, № 3 – 28 ± 21 нм, № 4 – 24 ± 14 нм.

Исследования по синтезу GdFeO_3 в МРСС позволили определить оптимальные значения температуры, расходов растворов и концентрации исходных солей, а также угла между струями. В диссертационной работе даны объяснения указанным оптимальным значениям. При термообработке после синтеза соосажденных гидроксидов гадолиния и железа(III) в МРСС при расходе 200 мл/мин средний размер полученных кристаллитов GdFeO_3 был наименьшим (около 23 нм), а распределение этих кристаллитов по размерам было самым узким (значение ширины на полувысоте около 21 нм).

В главе 5 описана методика расчета микрореакторного оборудования со свободно сталкивающимися струями.

Цель расчета – определить геометрические и режимные параметры МРСС, обеспечивающие наилучшие условия для проведения быстропротекающих реакций – реакций осаждения, замещения и других, для получения материалов на основе оксидов, фосфатов, фторидов металлов.

Синтез в МРСС проводится при быстром и высокоэффективном смешении (на макро- и микроуровнях) растворов солей металлов (нитратов, хлоридов, сульфатов и др.) с раствором осадителя (например, NaOH, NH₄OH – при получении оксидов), обеспечивающем значения индекса сегрегации X_s , значительно меньшие, чем при использовании наиболее часто применяемой на практике разновидности золь-гель метода – традиционного соосаждения (прямого или обратного). Для традиционного соосаждения получено значение $X_s = 0,5$, тогда как для МРСС достижимы значения $X_s < 0,01$, что демонстрирует условия, приближающиеся к идеальному микросмешению (на молекулярном уровне).

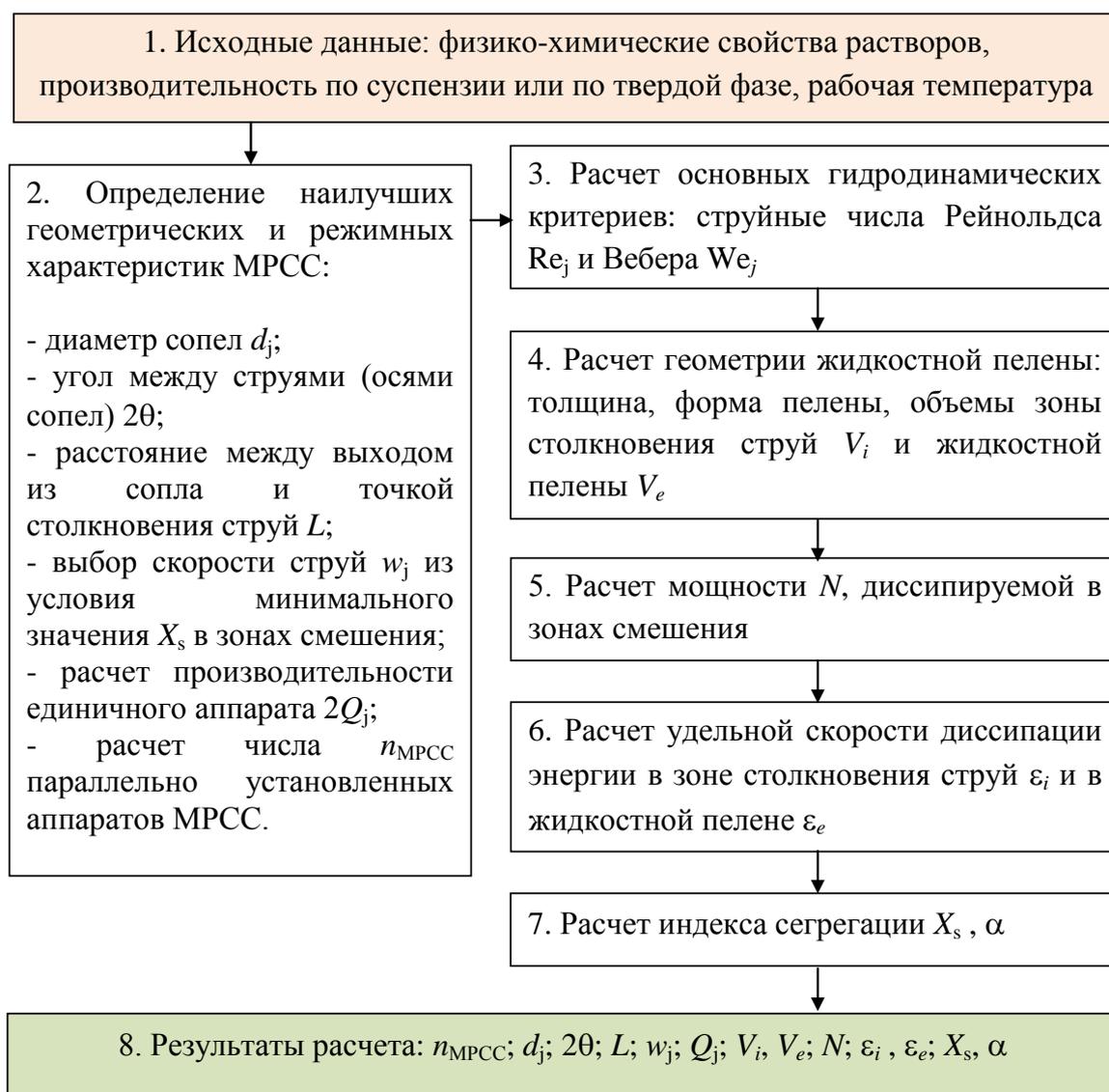


Рисунок 9 - Методика расчета микрореактора со сталкивающимися струями

Блок-схема методики расчета микрореактора со сталкивающимися струями показана на рисунке 9. Расчетные формулы, используемые в ней, представлены выше. В диссертации приведены примеры синтеза в МРСС наноразмерных частиц неорганических материалов - ортоферрита висмута BiFeO_3 , ортоферрита гадолиния GdFeO_3 , фосфата лантана LaPO_4 , а также пример расчета МРСС для синтеза наноразмерных частиц по представленной выше методике. Результаты расчета продемонстрировали высокое качество микросмешения ($X_s \approx 0,0015$), что гарантирует достижение высоких показателей по чистоте продукта (отсутствию примесных фаз в продукте), стехиометрическому соотношению элементов в продукте.

Заключение

1. Разработана лабораторная установка для исследования процессов гидродинамики и микросмешения в микрореакторе со сталкивающимися струями.

2. Разработана математическая модель для описания гидродинамики жидкостной пелены, ее формы и условий ее распада.

3. С помощью йодид-иодатной методики выполнено экспериментальное исследование качества микросмешения в жидкостной пелене. Определена зависимость качества микросмешения от расхода в струях ($X_s = f(Q_j)$). Показано, что существует предельное значение расхода, превышение которого нецелесообразно из-за ускоренного распада пелены.

4. Определена зависимость удельной скорости диссипации энергии от расхода жидкости в струях ($\varepsilon = f(Q_j)$), а также зависимость индекса сегрегации X_s от ε ($X_s = f(\varepsilon)$).

5. Оценены количественные характеристики МРСС: время пребывания частиц в активной зоне реактора, удельная скорость диссипации, время, затрачиваемое на созревание частиц и формирование агломератов, состоящих из отдельных частиц и кристаллитов в условиях непрерывного цикла производства и постоянного процесса отведения продукта.

6. Выполнен сопоставительный анализ МРСС с другими типами реакторов – с одной и двумя затопленными струями, с УЗВ облучением раствора, с использованием магнитной мешалки, показавший конкурентные преимущества МРСС.

7. Подтверждена пригодность МРСС для эффективного микросмешения при проведении быстропротекающих химических реакций (на примерах синтеза наночастиц BiFeO_3 , GdFeO_3 , LaPO_4).

8. Разработана инженерная методика расчета МРСС.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи:

1. Proskurina O.V. Role of Hydroxide Precipitation Conditions in the Formation of Nanocrystalline BiFeO_3 / O.V. Proskurina, A.N. Sokolova, A.A. Sirotkin, R.Sh. Abiev, V.V. Gusarov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 66. – P. 163–169. (BAK, Scopus)
2. Albadi Y. Physicochemical and hydrodynamic aspects of GdFeO_3 production using a free impinging-jets method/ Y. Albadi, R.S. Abiev, A.A. Sirotkin, K.D. Martinson, M.I. Chebanenko, V.N. Nevedomskiy, V.I. Popkov // Chem. Eng. and Proc. – Process Intensif. – 2021. – V. 166. – 108473. (BAK, Scopus)
3. Albadi Y. Synthesis of superparamagnetic GdFeO_3 nanoparticles using a free impinging-jets microreactor/ Y. Albadi, A.A. Sirotkin, V.G. Semenov, R.S. Abiev, V.I. Popkov // Russ. Chem. Bulletin. – 2020. – V. 69(7). – P. 1290–1295. (BAK, Scopus)
4. Abiev R.Sh. Influence of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Microreactors with Free Impinging Jets/ R.Sh. Abiev, A.A. Sirotkin // Fluids. – 2020. – V. 5, Issue 4. – 179. (Scopus)
5. Абиев Р.Ш. О влиянии гидродинамических условий на микросмешение в микрореакторах со сталкивающимися струями/ Р.Ш. Абиев, А.А. Сироткин // Теор. основы хим. технол. – 2022. – Т. 56, № 1. – С. 11–25. (BAK, Scopus)

Тезисы докладов:

1. Proskurina O.V. Formation of BiFeO_3 and LaPO_4 nanoparticles during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging jets microreactor/ O.V. Proskurina, R.S. Abiev, M.O. Enikeeva, A.A. Sirotkin, V.V. Gusarov // ECCE-12, The 12th European Congress of Chemical Engineering. Florence, 15-19 September 2019.
2. Еникеева М.О. Микрореакторный синтез наночастиц фосфата лантана/ М.О. Еникеева, А.А. Сироткин, О.В. Проскурина // Неделя науки СПбГТИ, 1 – 3 апреля 2019 г. ISBN 978-5-905240-69-0.
3. Соколова А.Н. Синтез наночастиц в системе BiFeO_3 - YFeO_3 в микрореакторе со сталкивающимися струями/ А.Н. Соколова, А.А. Сироткин, О.В. Проскурина, Р.Ш. Абиев // III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». Новосибирск, 1-5 октября 2019.
4. Тимчук А.В. Влияние условий осаждения на фазообразование BiVO_4 / А.В. Тимчук, А.А. Сироткин, О.В. Проскурина, Р.Ш. Абиев // III Всероссийская

конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». Новосибирск, 1-5.10.2019 г.

5. Ломакин М.С. Формирование Bi_2WO_6 при гидротермальной и термообработке прекурсора, полученного в микрореакторе со сталкивающимися струями / М.С. Ломакин, А.А. Сироткин, О.В. Проскурина. // Всероссийская научная конференция с международным участием «Традиции и Инновации». СПбГТИ. 27-29.11.2019 г.

6. Проскурина О.В. Получение наночастиц с использованием микрореактора со сталкивающимися струями/ О.В. Проскурина, М.О. Еникеева, А.В. Тимчук, А.А. Сироткин, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2019. С. 390.

7. Sirotkin A. Micromixing and nanosized particles synthesis in the Free Impinging Jets Microreactors / A. Sirotkin, R. Abiev // 13th ECCE and 6th ECAB. Berlin. 20-23 Sept. 2021. Online-Conference. Paper ID 31543

8. Abiev R. Mixing effects in GdFeO_3 particle precipitation process by use of impinging jets microreactor/ A. Sirotkin, R. Abiev // ChemReactor-24. Milan, Online-Conference. 12-17 Sept. 2021.