

## ХИМИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (обзор)

© Р. Ш. Абиев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,  
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

<sup>3</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

E-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 октября 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

*Рассмотрены научно-технические аспекты современного развития и совершенствования химических реакторов и биореакторов для синтеза органических и неорганических химических веществ. Обсуждаются различные подходы к интенсификации как за счет миниатюризации аппаратного оформления, так и за счет снижения диффузионного сопротивления в потоках в макромасштабных аппаратах. Показано, что в двухфазных потоках повышению интенсивности процессов способствуют вихри Тейлора, возникающие при ламинарном движении. В однофазных потоках благоприятные условия создаются за счет концентрирования кинетической энергии потока в малом объеме (не более 1 мл), что обеспечивает высокое качество микросмешения, а значит, и стехиометрическое соотношение атомов в синтезируемом продукте. Современные микрореакторы позволяют четко контролировать температуру и водородный показатель в зоне реакции. Так как в одном аппарате можно расположить несколько таких зон, применение микрореакторов перспективно для синтеза композиционных материалов. Макромасштабные реакторы нового типа характеризуются увеличенными значениями коэффициентов тепло- и массопереноса. Пульсационный резонансный аппарат обеспечивает полную герметичность процесса, что особенно ценно при работе со взрыво- и пожароопасными веществами, а пульсационный аппарат проточного типа может служить хорошей альтернативой стандартному аппаратному оформлению процессов полимеризации.*

Ключевые слова: химические реакторы; биореакторы; микрореакторы; органические и неорганические вещества; синтез; интенсификация

DOI: 10.31857/S0044461822110019; EDN: GPWZHN

### Введение

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают различные методы интенсификации процессов химических технологий.

Важно отметить, что в некоторых случаях интенсификация тепло- и массообменных процессов может приводить к получению несколько неожиданных результатов, которые не могут проявиться при использовании «стандартных» методов синтеза, в которых

кинетика реакций существенным образом лимитируется скоростью диффузионно-конвективной стадии. Кроме того, интенсификация процессов открывает перспективы перевода новых методов синтеза с лабораторного уровня на промышленный. Наконец, интенсификация тепло- и массообменных процессов способствует получению продуктов с гарантированным составом и размерами частиц, а в ряде случаев — и с заданной структурой. В данном обзоре приведены примеры получения частиц с особыми свойствами (без примесей побочных фаз) в аппаратах большой производительности и уменьшенных размеров, отличающихся пониженным потреблением энергетических и сырьевых ресурсов.

Под интенсификацией процессов в классических учебниках обычно понимают увеличение их скорости. Очевидно, что при заданной производительности увеличение скорости сопряжено с резким уменьшением габаритов оборудования, что и было сформулировано в 1995 г. К. Рамшоу [1] как стратегия: *Process Intensification (PI) is a... «strategy for making dramatic reductions in the size of a chemical plant so as to reach a given production objective».*

В 2011 г. в Дельфте (Нидерланды) большой международной группой ученых сформулирован план исследований в области интенсификации процессов на период до 2050 г., в котором редакторы этого издания А. Gorak и А. Stankiewicz заявили [2]: «С ростом популяции назрела смена парадигмы в принципах организации химических процессов». Кратко идею интенсификации процессов в химии формулируют так: технологии должны стать миниатюрнее, энергоэффективнее (экономичнее) и безопаснее (экологичнее, чище) (англ. слоган — *Safer, Cleaner, Smaller*) [3].

Следует отметить, что интенсификация процессов отнюдь не сводится только к микрореакторам или высокоэффективным способам гомогенизации на микро- и макромасштабе. Так, в работе [3] приведены диаграммы оборудования и методов интенсификации процессов, в том числе включающих и химические реакции, а в [4] обсуждаются новые подходы к интенсификации в многофункциональных реакторах. Важной и быстро развивающейся областью интенсификации являются гибридные методы сепарации (мембранно-абсорбционные, мембранно-ректификационные, адсорбционно-ректификационные), совмещенные процессы (реактивная ректификация, реактивная экстракция, реактивная кристаллизация) и др. [3].

Отметим, что приведенные ниже принципы интенсификации коррелируют с некоторыми принципами «Зеленой химии» [5]:

— Принцип 1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки — увеличение конверсии и скорости процессов в микрореакторном синтезе, в новых химических реакторах.

— Принцип 2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт — увеличение конверсии и скорости процессов в микрореакторном синтезе, в новых химических реакторах.

— Принцип 4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться — энергосбережение в новых химических реакторах, уменьшение габаритов, исключение токсичных растворителей.

— Принцип 12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными — обеспечение безопасности в микрореакторах и пульсационных аппаратах периодического действия.

Цель работы — анализ и оценка текущего состояния исследований и разработок, проводимых в нашей стране и за рубежом в области химических реакторов и биореакторов, в особенности направленных на интенсификацию процессов синтеза органических и неорганических химических веществ.

### **Контролируемый синтез в двухфазных потоках**

Микроаппараты вообще и микрореакторы, в частности, стали довольно активно использоваться для проведения различных процессов в химических технологиях. Микрореакторы могут применяться, например, для реакций в смесях газов, а также водных растворов, где отсутствует межфазная граница. Наибольший интерес вызывает использование двухфазных (в общем случае — многофазных) микрореакторов, в которые могут подаваться сразу две фазы — органическая и водная или жидкость и газ. Сплошной фазой обычно является жидкость, имеющая большее химическое сродство к материалу стенок микрореактора и поэтому лучше смачивающая их.

#### ***Концепция контролируемого синтеза в двухфазных микрореакторах. Роль вихрей Тейлора в интенсификации процессов***

Наиболее благоприятным для проведения различных процессов в двухфазных потоках считают

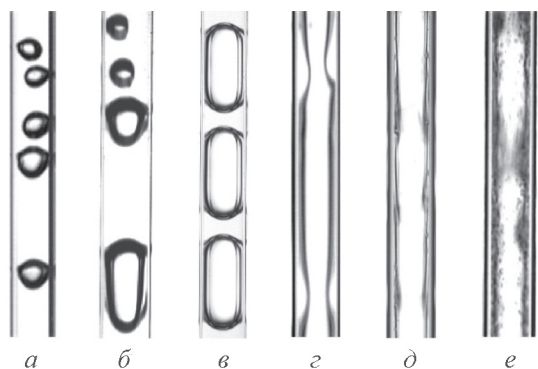


Рис. 1. Характерные режимы течения двухфазной смеси жидкость–газ в микро- и милликаналах [6] (здесь — в капилляре квадратного сечения с гидравлическим диаметром 0 мм).

*a* — пузырьковое течение, *б* — переход от пузырькового к снарядному течению, *в* — снарядное течение, *г* — переход от снарядного к пленочному течению, *д* — пленочное течение, *е* — эмульсионное (пленочно-капельное) течение.

так называемый снарядный (или тейлоровский) режим течения (рис. 1). Его преимущества: 1) сочетание умеренных скоростей (а значит, достаточного времени пребывания) с достаточно интенсивным перемешиванием внутри сплошной и дисперсной фаз, обусловленных наличием тейлоровских вихрей (другое название — тейлоровская циркуляция, см. ниже); 2) малая толщина пленки вокруг пузырей/капель дисперсной фазы, благодаря чему происходит быстрое насыщение жидкости в пленке переходящим компонентом из дисперсной фазы; 3) регулярный характер течения, который позволяет относительно

легко контролировать параметры течения, а значит, и прогнозировать характеристики реактора (рис. 2).

Отметим, что расходы сред и их свойства существенно влияют на гидродинамику, а далее — на условия тепло- и массообмена, что, в конечном счете, наряду с истинной кинетикой определяет характеристики реактора.

Входные условия и параметры процесса показаны в блоках вокруг реактора, а характеристиками реактора являются конверсия, селективность, производительность, а также потери давления, определяющие затраты энергии на подачу сред в микроканалы. Вместо системы жидкость–газ может использоваться и система жидкость–жидкость (например, органическая и водная фазы).

Вихри Тейлора (тейлоровская циркуляция) в двухфазном снарядном течении, предсказанные Дж. Тейлором в 1961 г. [7], возникают благодаря различию профиля скорости в сплошной фазе и средней скорости пузыря/капли дисперсной фазы (в разделе ниже описано математическое моделирование процесса). Эти вихри играют ключевую роль в интенсификации процессов тепло- и массообмена, сопровождающих химические превращения в микрореакторных условиях, поскольку в ламинарном потоке возникает радиальное движение, переносящее вещество и энергию из пристенной области в осевую зону потока.

На рис. 3 представлена схема, иллюстрирующая возникновение тейлоровской циркуляции в двухфазном течении. Из схемы видно, что тейлоровская циркуляция возникает при условиях, когда скорость в сплошной фазе  $u_1$ , превышает среднюю скорость

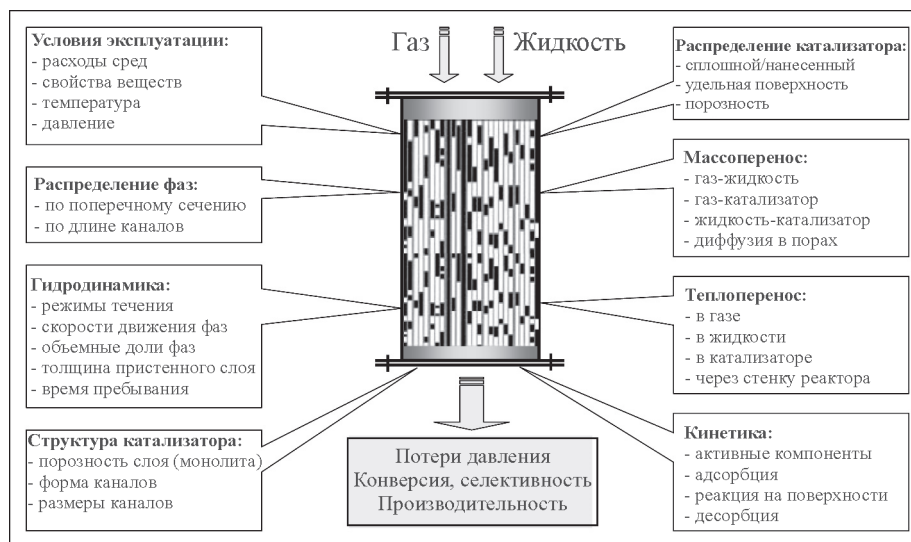


Рис. 2. Концепция управления двухфазным многоканальным/блочным микрореактором с большим числом параллельных микроканалов [6].

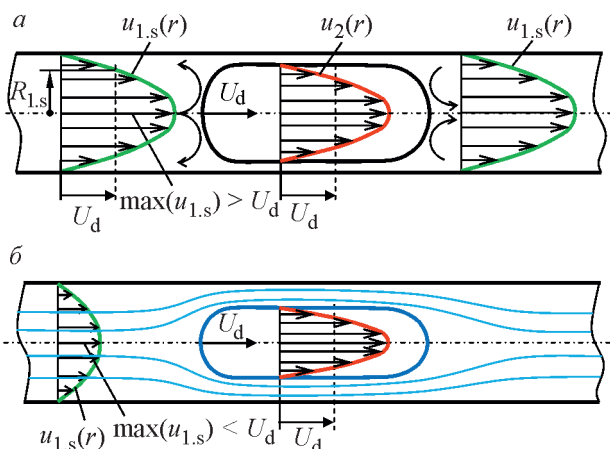


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая возникновение тейлоровской циркуляции жидкости, переносящей вещество в двухфазном течении [10].

*a* — циркуляционный режим ( $\max(u_{1s}) > U_d$ ), *б* — байпасный режим ( $\max(u_{1s}) < U_d$ ).

$u_{1s}(r)$ ,  $u_2(r)$  — профили скорости в сплошной и дисперсной фазах соответственно;  $\max(u_{1s})$  — максимальная скорость в сплошной фазе;  $U_d$  — средняя скорость дисперсной фазы;  $R_{1s}$  — радиус зоны циркуляционного течения в сплошной фазе.

пузыря или капли  $U_d$  ( $\max(u_{1s}) > U_d$ ) (рис. 3, *a*). Чем больше скорость дисперсной фазы, тем уже зона циркуляции, а при условии  $\max(u_{1s}) < U_d$  циркуляция исчезает, и течение переходит в байпасное (рис. 3, *б*), когда пузырь/капля обтекается потоком сплошной фазы с незамкнутыми линиями тока.

Дж. Тейлор предсказал условие перехода от циркуляционного режима течения к байпасному обтеканию пузыря/капли: достижение критического значения капиллярного числа  $Ca$ , выражающего соотношение между вязким трением и поверхностным натяжением, равного 0.707. В дальнейших экспериментальных и численных исследованиях это значение варьировалось от 0.4 до 0.9. Ранее эти вариации были объяснены [8] разными углами наклона микроканала — от нисходящего к горизонтальному течению и далее к восходящему.

Недавно опубликованы работы, позволяющие рассчитывать скорость и частоту циркуляции, размер зоны циркуляции, условия возникновения циркуляции в зависимости от реологических параметров жидкости и размеров [9, 10]. Полученные соотношения позволяют в дальнейшем рассчитывать характеристики течения микроканала, что крайне важно для характеристики массопереноса в двухфазных потоках жидкостей с неньютоновской реологией (например, при формировании наноразмерных частиц в каплях или при полимеризации в каплях).

В работе [10] показано, что тейлоровская циркуляция имеет место внутри капель и пузырей дисперсной фазы, в той же работе была рассчитана скорость циркуляции жидкости в обеих фазах и выдвинута гипотеза о ключевой роли частоты циркуляции вихрей в процессах массообмена, подтвержденная многочисленными экспериментальными данными [10–12].

Показано [13], что интенсификация массопереноса приводит к существенному увеличению скорости накопления продукта и в гетерофазных реакциях (даже без использования катализатора межфазного переноса).

### **Примеры применения двухфазных микрореакторов для синтеза органических и неорганических веществ**

Интенсивное смешение ингредиентов «на уровне масштаба менее 1 мм», обусловленное тейлоровскими вихрями, способствовало применению двухфазных микрореакторов для синтеза как органических, так и неорганических веществ. Для органических соединений, получение которых сопряжено с образованием взрывоопасных продуктов, применение микрореакторов имеет еще одно преимущество: диаметр каналов может быть принят меньше критического для данной группы веществ. Отметим, что в промышленном микрореакторе может быть задействовано несколько десятков тысяч параллельных микроканалов (рис. 4), т. е. название «микрореактор» здесь обусловлено поперечным размером каналов (порядка 1 мм или менее), а производительность со-

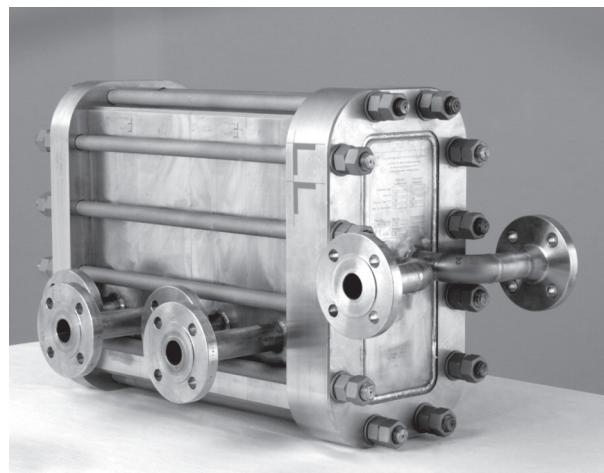


Рис. 4. Многоканальный микрореактор для тонкого органического синтеза для реакций с высоким тепловым эффектом (разработка Института микропроцессов и аппаратов Технологического университета Карлсруэ (KIT)).

поставима с таковой для стандартных видов химического оборудования.

**Синтез 1-метил-5-фенилтетразола.** В работе [14] были проведены сравнительные исследования процесса алкилирования 5-фенилтетразола с получением 1-метил- и 2-метил-5-фенилтетразолов в реакторе с магнитной мешалкой и в микрореакторе (МР); схема реакции представлена на рис. 5. В водной (сплошной) фазе (водный раствор NaOH) был растворен 5-фенилтетразол, а в органической фазе (хлористом метиле, ХМ) — иодистый метил.

Микрореактор был выполнен из стеклянного капилляра диаметром 1.5 мм и длиной 2 м. В реакторе с магнитной мешалкой для увеличения межфазной поверхности использовали высокоскоростной аппарат типа ротор–статор (атомайзер) марки ИКА ULTRA-TURRAX Package T18. При этом в реакторе с магнитной мешалкой для повышения выхода продукта и селективности реакции применяли тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) в качестве катализатора межфазного переноса, тогда как в микрореакторе этого удалось достичь без применения подобного катализатора. Режим течения двухфазной смеси в микрореакторе — тейлоровский.

Сделан вывод о том, что в МР повышение выхода и селективности реакции (по 1-метил-5-фенилтетразолу) достигается за счет интенсификации массопереноса внутри каждой из фаз благодаря тейлоровским вихрям, которые подводят молекулы реагентов к межфазной границе за счет конвективного механизма. Отношение конвективного переноса к молекулярно-диффузионному характеризуется числом Пекле,  $Pe$  (чем выше его значение, тем существеннее вклад конвективного переноса вещества); в данном случае оказалось, что значения числа Пекле имеют порядок  $Pe \approx 3 \cdot 10^5$ , чем и подтверждается указанный вывод.

**Синтез 2-метил-5-нитротетразола.** 2-Метил-5-нитротетразол – перспективный компонент энергонасыщенных систем и материалов [15, 16]. Один из традиционных методов его синтеза основан на алкилировании 5-аминотетразола с образованием региоизомеров и диазотировании 2-метил-5-аминотетразола нитритом натрия в среде серной кислоты [17, 18]. В данной реакции образуются региоизомеры, при

этом выход 2-метил-5-аминотетразола не превышает 15%.

Более перспективным является способ, основанный на алкилировании натриевой соли 5-нитротетразола, не требующий предварительного получения 2-метил-5-аминотетразола. В результате алкилирования также образуется смесь  $N^2$ - и  $N^1$ -региоизомеров, однако за счет электроноакцепторного характера нитрогруппы в положении 5 тетразольного цикла основным продуктом реакции является именно 2-метил-5-нитротетразол [19]. Натриевую соль 5-нитротетразола в форме тетрагидрата обычно получают из 5-аминотетразола по реакции Зандмейера в присутствии солей меди. Данный метод опасен из-за образования в ходе реакции нестабильного интермедиата — 5-диазотетразола; потенциально опасной является также стадия фильтрования тетрагидрата 5-нитротетразола меди, по свойствам близкого к инициирующим взрывчатым веществам [5].

Альтернативный метод синтеза тетрагидрата натриевой соли 5-нитротетразола с выходом 70–80%, основанный на диазотировании 5-аминотетразола нитритом натрия, взятом в избыточном количестве, проводят в среде разбавленной водной серной кислоты при нагревании. Тетрагидрат натриевой соли 5-нитротетразола выделяют упариванием водного реакционного раствора. Данная стадия также несет потенциальную опасность, связанную со способностью тетрагидрата уже при температуре выше 50°C терять кристаллогидратную воду, превращаясь в безводную натриевую соль 5-нитротетразола (рис. 6, исходное соединение), весьма чувствительную к первичным импульсам [20, 21]. При проведении алкилирования натриевой соли 5-нитротетразола в двухфазной системе вода–органический растворитель [20] в качестве водной фазы был использован модельный раствор, полученный путем растворения кристаллического тетрагидрата натриевой соли 5-нитротетразола в дистиллированной воде (рН 6.5); органической фазой служил раствор алкилирующего агента (диметилсульфата) в хлористом метиле.

Реакцию проводили при 25°C в присутствии катализатора межфазного переноса — тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). В качестве субстрата в



Рис. 5. Схема алкилирования 5-фенилтетразола иодистым метилом в двухфазной реакционной системе хлористый метиле–NaOH(aq.).

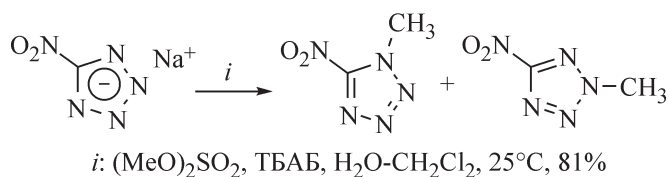


Рис. 6. Схема алкилирования натриевой соли 5-нитротетразола в двухфазной системе вода–органический растворитель [13].

этом случае выступает тетрабутиламмониевая соль 5-нитротетразола, образующаяся в результате обмена ионами натрия и тетрабутиламония. Основным недостатком указанного метода является необходимость применения катализатора межфазного переноса, а также использования высокоскоростных перемешивающих устройств.

Перспективным направлением синтеза энергосыщенных (взрывоопасных) материалов являются двухфазные микрореакторы. Важные особенности микрореакторов, с точки зрения интенсификации тепло- и массообменных процессов: 1) короткий путь перемешивания молекул реагентов в пределах каждого из структурных элементов двухфазного течения — капле и жидкостных снарядов; 2) интенсивная циркуляция внутри них, обусловленная тейлоровскими

вихрями, имеющая место при снарядном режиме течения; 3) возможность жесткого контроля температуры процесса, связанная с малым размером микроканала (диаметр не более 2–3 мм) [6].

Алкилирование проводили в микрореакторе проточного типа (рис. 7). Водная (концентрация натриевой соли 5-нитротетразола  $2.01 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) и органическая (концентрация диметилсульфата  $4.02 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup>) фазы насосами 5 подаются в смеситель 1: сплошная фаза (вода) — в кольцевой канал между иглой 2 и стенкой капилляра 4, дисперсная (хлористый метилен) — в иглу 2, установленную соосно по отношению к главному каналу. В микрореакторе формируется снарядный режим течения. После прохождения канала 4 двухфазная система попадает в первый сепаратор 6а, где происходит ее разделение. Легкая фаза — вода скапливается в верхней части первого сепаратора 6а и переливается во второй сепаратор 6б, который служит в роли накопителя водной фазы. Далее фазы вновь подаются в насосы 5 и в смеситель 1. Детали синтеза описаны в [13].

В этой работе было показано, что даже при использовании высокоскоростного диспергатора высокая степень равномерности распределения капель эмульсии по объему реактора недостижима, тогда как

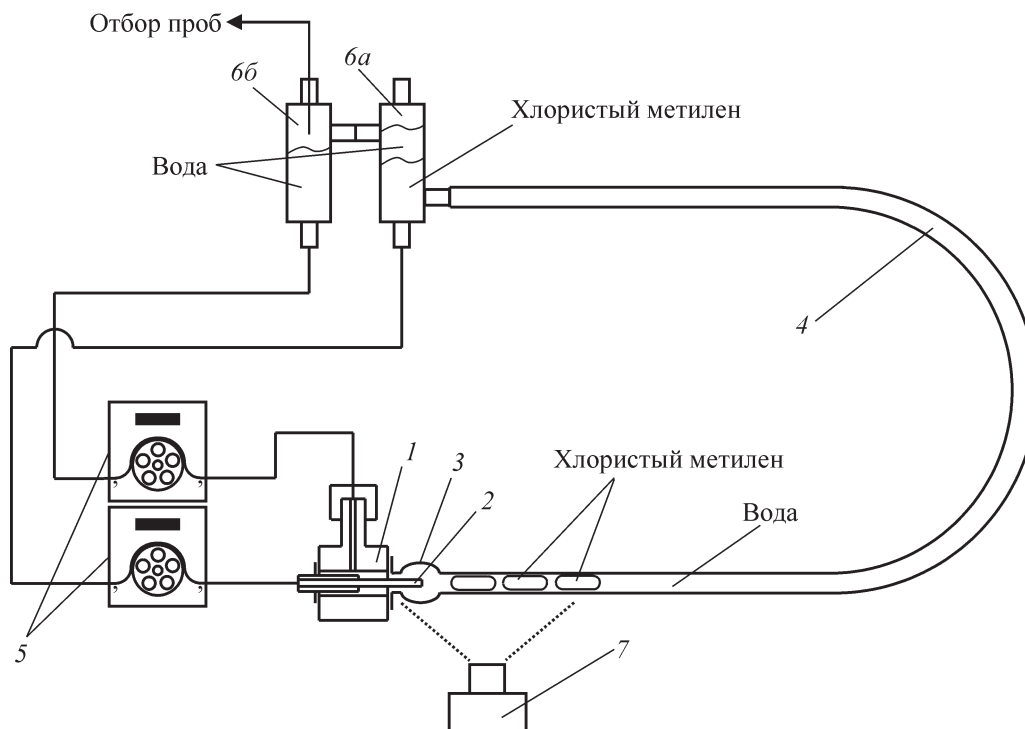


Рис. 7. Схема микрореакторной установки для проведения алкилирования натриевой соли 5-нитротетразола диметилсульфатом в двухфазной системе вода–хлористый метилен [13].

1 — Т-образный блок сопряжения; 2 — игла для ввода газа; 3 — соосно-сферический диспергатор; 4 — реакционное пространство (микроканал); 5 — перистальтические насосы; 6а, 6б — сепараторы; 7 — цифровая фотокамера Canon 20D.

при использовании микрореактора обеспечивается регулярное течение с фиксированным размером капля. Кроме того, интенсивные тейлоровские вихри в каплях обеспечивают хорошее качество микросмешения и частоту контакта молекул реагентов. Этим и объясняется тот факт, что скорость роста конверсии  $\chi$  натриевой соли 5-нитротетразола в микрореакторе больше, чем в емкостных реакторах в отсутствие катализатора межфазного переноса (рис. 8).

Несмотря на более крупные размеры капель, создаваемых в микрореакторе (и существенно меньшее значение удельной поверхности контакта фаз — на порядок и более), по сравнению с аппаратами с магнитной мешалкой и высокоскоростным диспергатором в микрореакторе удается достичь поверхностного коэффициента массоотдачи в 50 раз выше без использования межфазного катализатора и в 3–4 раза — при его использовании.

Для удобства контроля за размерами капель/пузырей дисперсной фазы разработан и исследован соосно-сферический диспергатор, обладающий по сравнению со стандартными Т-образными микросмесителями дополнительной степенью свободы — расположением конца иглы по отношению к сферическому расширению, а также объемом и формой зоны расширения.

*Синтез наночастиц в двухфазных микрореакторах.* Еще одним интересным, но пока мало разработанным направлением применения двухфазных микрореакторов является синтез наночастиц неор-

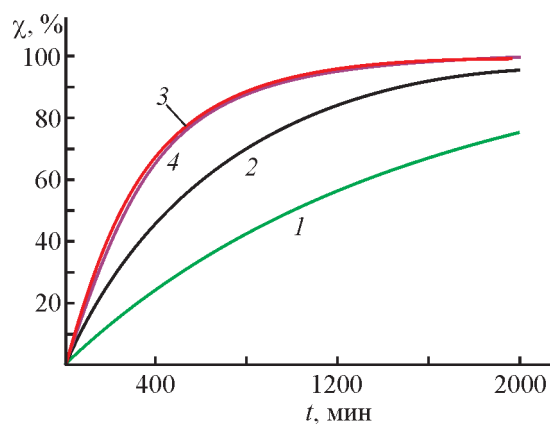


Рис. 8. Скорость конверсии натриевой соли 5-нитротетразола в отсутствие катализатора межфазного переноса ТБАБ [13].

1 — в емкостном аппарате с магнитной мешалкой, 2 — в емкостном аппарате с высокоскоростным диспергатором, 3 — в микрореакторе при объемном расходе водной фазы  $Q_B = 0.05$  мл·с<sup>-1</sup> и органической фазы  $Q_{XM} = 0.07$  мл·с<sup>-1</sup>, 4 — в микрореакторе при расходе водной фазы  $Q_B = 0.05$  мл·с<sup>-1</sup> и органической фазы  $Q_{XM} = 0.045$  мл·с<sup>-1</sup>.

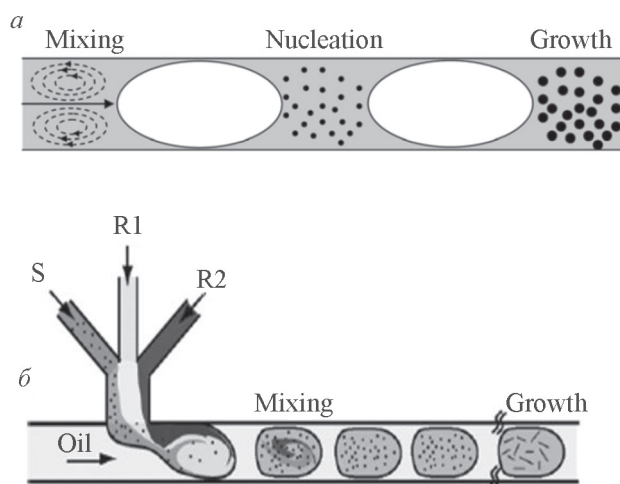


Рис. 9. Синтез наночастиц в микрореакторах с двухфазным потоком (типа В/М): а — в сплошной фазе [22], б — в дисперсной фазе [23].

Mixing — смешение, Nucleation — нуклеация, Growth — рост частиц; R1, R2 — реагенты 1 и 2, S — зародыши.

ганических веществ в каплях сплошной [22] либо (чаще) дисперсной фазы (в этом случае в качестве дисперсной фазы может выступать газ-инерт) [23] (рис. 9). Идея метода заключается в следующем: в одну из фаз двухфазного потока вводят растворы реагентов, которые благодаря интенсивным тейлоровским вихрям смешиваются; по мере продвижения каплей с частицами вдоль оси реактора происходит нуклеация и их рост (рис. 10).

С использованием указанного метода синтезированы нанонити Au [23], плазмонные наночастицы (наночастицы Ag) размером 25–30 нм, квантовые

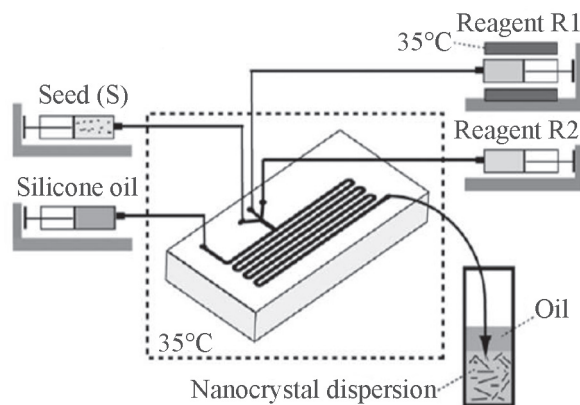


Рис. 10. Пример аппаратной реализации микрореакторного синтеза наночастиц в двухфазном потоке [23]. R1, R2 — реагенты 1 и 2; Seed (S) — зародыши; Silicone oil, Oil — силиконовое масло; Nanocrystal dispersion — дисперсия нанокристаллов.

точки CdSe размером 1.4 и 1.8 нм [24]. При этом за счет длины и диаметра зоны нуклеации и зоны роста можно варьировать продолжительность времени пребывания частиц в этих зонах, а значит, и их размеры.

В работе [25] показано, что размер синтезируемых в МР наночастиц Pt и Au в 2–5 раз меньше, чем при традиционном синтезе соосаждением. Полученные частицы могут быть использованы, например, для получения водорода для водородных двигателей, в качестве катализатора при гидролизе борана аммиака  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  [26, 27].

### Математическое моделирование гидродинамики и массопереноса в двухфазных реагирующих потоках

Математическое моделирование гидродинамики и массопереноса — не только ключ к фундаментальным основам процессов и явлений в двухфазных средах, но и инструмент для управления этими процессами, в том числе при протекании химических реакций. Наиболее часто, начиная с 1950-х гг., применяют численные методы моделирования, основанные на решении классических уравнений сохранения массы, импульса и энергии в дискретной трактовке [28, 29]. Численные решения дают довольно подробную информацию о полях скоростей, давлений, концентраций в двухфазном потоке. На современных компьютерах получение единичного решения может занимать несколько суток, а обобщение полученных результатов требует глубокого понимания взаимосвязей явлений переноса в различных объектах течения.

По этой причине в работах [7, 9, 12, 29–31] была сформулирована и в целом решена задача разработки математической модели на основе теоретических представлений *ab initio* (с приемлемыми допущениями), которая позволила бы получать адекватное решение задач гидродинамики и массопереноса в двухфазных потоках в микроканалах. Адекватность полученных решений подтверждена сходимостью с результатами многочисленных экспериментов. Краткая информация о построенных моделях приведена ниже.

*Математическое моделирование гидродинамики в двухфазных потоках.* В работах [7, 9] предложена математическая модель гидродинамики, основанная на решении системы уравнений Навье–Стокса и неразрывности для двухфазного потока. При этом эффекты на концах вытянутых пузырей (капель) приняты слабо влияющими на динамику системы. Алгоритм и компьютерная программа, построенные на основе данной математической модели, позволяют практически мгновенно определять основные

гидродинамические параметры течения — профили скорости и касательных напряжений в сплошной и дисперсной фазах, в пленке вокруг капли/пузыря, а также средние скорости капель/пузырей, пленки. Данная модель содержит математическое описание циркуляционного и байпасного режимов снарядного течения газожидкостной смеси в капилляре, объемного газосодержания и относительной длины пузырей, потерь давления при снарядном течении, в том числе с неньютоновскими свойствами. Построенные математические модели были проверены на адекватность экспериментальным результатам [30, 32].

Исследовано также влияние гистерезиса угла смачивания на потери давления при снарядном течении в мини- и микроканалах. Применительно к системе жидкость–жидкость указанная модель скорректирована с учетом особенностей пленочного течения вокруг капли дисперсной фазы. Получено экспериментальное подтверждение интенсификации массоотдачи от стенок микроканала при циркуляционном режиме снарядного течения и исчезновения этого эффекта при байпасном режиме.

*Математическое моделирование массопереноса в двухфазных потоках.* Разработанные аналитические модели гидродинамики двухфазного течения [7, 9] легли в основу построения трехслойной модели массопереноса. Сущность трехслойной модели (рис. 11) сводится к замене реальных профилей скорости в трех типичных слоях жидкостного снаряда (так называемого «слага») среднеинтегральными значениями скоростей в соответствующих слоях. Эта замена позволяет существенно упростить решение задач тепло- и массопереноса в двухфазном течении, что продемонстрировано на примере моделирования массоотдачи от стенки капилляра к жидкости (рис. 12). Аналогичная замена выполнена и в слоях капли/пузыря дисперсной фазы, в том числе для жидкостей с неньютоновской (степенной) реологией [7, 9].

Переход к трехслойной модели позволяет, с одной стороны, существенно упростить математическое описание процессов тепло- и массопереноса в двухфазном потоке, с другой — получить достаточно высокую точность описания процессов переноса, что подтверждено сопоставлением полученных результатов моделирования с многочисленными экспериментальными данными [31]. Кроме того, трехслойная модель облегчает понимание многих процессов, протекающих в двухфазном потоке, позволяя интерпретировать результаты численного моделирования полей концентраций и экспериментальные результаты. В частности, в работе [31] выявлена существенная роль конвективного переноса, обусловленного тей-



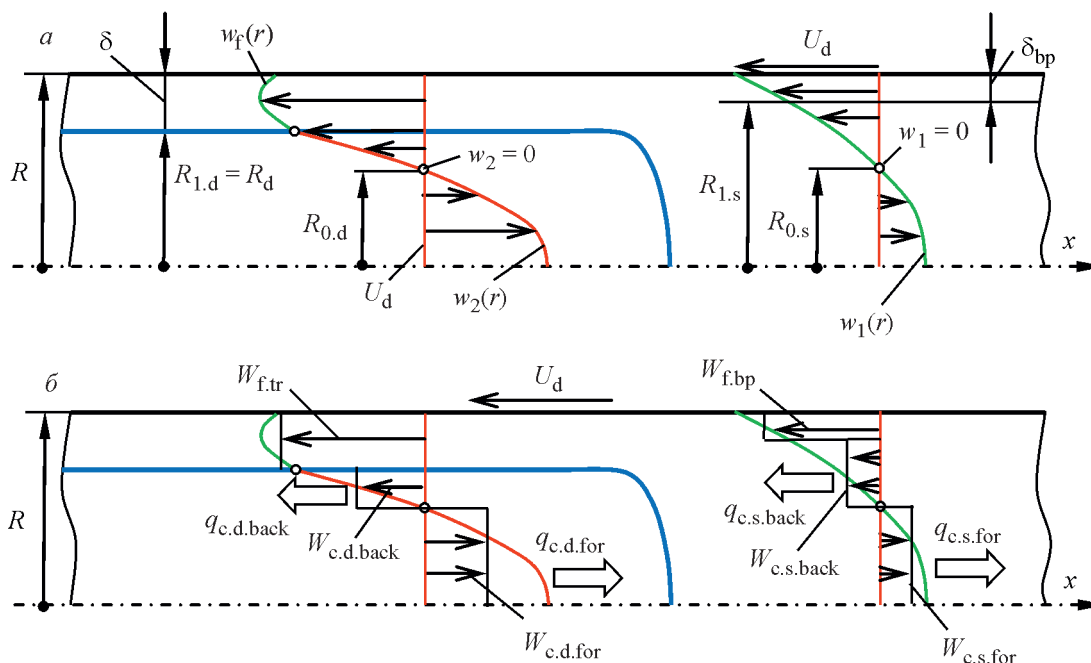


Рис. 11. Переход от реальных профилей скорости в капле/пузыре и слое сплошной фазы (а) к среднеинтегральным скоростям в трех слоях (б) [9].

Скорости и расходы показаны относительно наблюдателя, движущегося вместе с каплей/пузырем со скоростью  $U_d$ ;  $w_f(r)$  — относительная скорость в пленке;  $w_1(r)$  — относительная скорость в сплошной фазе;  $w_2(r)$  — относительная скорость в дисперсной фазе;  $\delta$  — толщина пленки вокруг дисперсной фазы;  $\delta_{bp}$  — толщина пленки в сплошной фазе;  $R_{0,s}$  — радиус центра тейлоровского вихря в слое;  $R_{1,s}$  — радиус зоны циркуляции в слое;  $R_{0,d}$  — радиус центра тейлоровского вихря в дисперсной фазе;  $R_{1,d}$  — радиус зоны циркуляции в дисперсной фазе;  $R_d$  — радиус капли дисперсной фазы;  $R$  — радиус микроканала;  $W_{c, d, for}$ ,  $W_{c, d, back}$  — средние скорости в дисперсной фазе в направлении движения и против него соответственно;  $W_{c, s, for}$ ,  $W_{c, s, back}$  — средние циркуляционные расходы в слое в направлении движения и против него соответственно;  $x$  — продольная координата.

лоровскими вихрями. Учет конвективных членов в уравнении переноса позволил повысить точность теоретического предсказания коэффициентов массоотдачи и массопередачи в системах жидкость–газ, жидкость–газ–твердая стенка.

Таким образом, двухфазные микрореакторы являются перспективным средством для синтеза как органических, так и неорганических веществ в потоке с получением продуктов с заданными свойствами при малых градиентах температур и концентраций благодаря малым поперечным размерам и интенсивному тепло- и массопереносу, обусловленным главным образом тейлоровской циркуляцией.

### Перспективные разновидности микрореакторов для двухфазных реагирующих потоков

Важно подчеркнуть, что микрореакторы могут иметь довольно высокую производительность, которая обеспечивается за счет использования большого числа параллельных микроканалов.

Изначально микросмесители (в том числе микрореакторы с интенсивным смешением) и микроструктурированные реакторы-смесители были ориентированы на создание оптимальных условий для проведения быстропротекающих реакций, требующих быстрого перемешивания. Они были использованы для быстрых реакций в жидкостях (например, синтез органометаллических соединений) или в газах (например, формирование оксида этилена), а также для проведения анализа «в потоке», в том числе для биологических процессов [33]. Перемешивание в микрореакторах происходит, как правило, в ламинарном режиме и поэтому может использоваться для вязких сред. Помимо короткого времени перемешивания и стабильности режима течения (в том числе двухфазного) микроструктурированные смесители обладают малым внутренним объемом.

Кроме того, форма микроканалов может иметь сложную геометрию, например каналы зигзагообразной или симметрично-зигзагообразной формы TG и SZ [34], яркий пример — у микрореактора

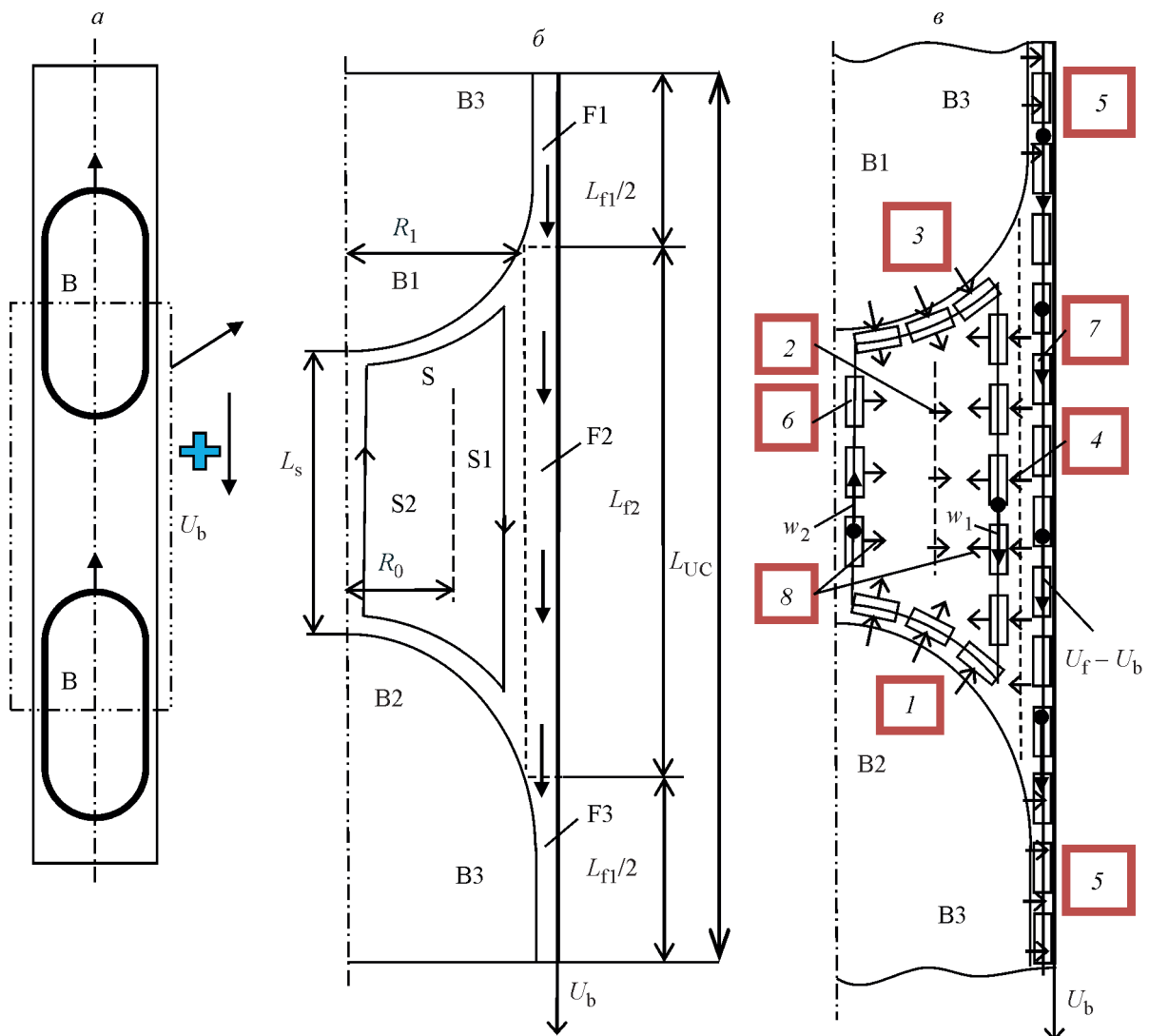


Рис. 12. Схема трехслойной модели для описания процессов переноса в жидкостных снарядах: единичная ячейка (а), элементы (б) и сегменты (в) массопереноса в двухфазном тейлоровском течении (а–в — абсолютное движение; б, в — относительно движущегося с пузырьром наблюдателя).

Элементы: B1 — хвост ведущего пузыря, B2 — нос ведомого пузыря, B3 — боковая поверхность пузырей; S — слаг: наружный кольцевой слой S1 и внутренний слой S2; F1 — пленка вокруг ведущего пузыря, F2 — транзитная пленка вокруг слага, F3 — пленка вокруг ведомого пузыря.

Сегменты (в красных квадратах): 1 — диффузия между носом ведомого пузыря B2 и слагом S; 2 — диффузия между двумя слоями слага (S1, S2); 3 — диффузия между хвостом ведущего пузыря B1 и слагом S; 4 — диффузия между транзитной пленкой F2 и кольцевым слоем S1 слага; 5 — диффузия между боковой частью пузыря B3 и пленками F1, F3; 6 — конвективный перенос в элементах слага S1, S2 посредством вихрей Тейлора; 7 — конвективный перенос в пленках F1–F3; 8 — радиальная диффузия в двух слоях слага (S1, S2) [32].

$U_b$  — средняя скорость пузыря;  $L_{f1}$  — длина пленки вокруг пузыря;  $L_{f2}$  — длина пленки в слаго;  $L_s$  — длина слага;  $R_0$  — радиус центра тейлоровского вихря в слаго;  $R_1$  — радиус зоны циркуляции в слаго;  $w_1, w_2$  — скорость циркуляции в прямом и обратном движении.

Advanced Flow Reactor компании Corning (Corning AFR) [35].

В Российской Федерации разработаны и запатентованы оригинальные аппараты: микроканальные микрореакторы с пакетом микроканалов с периодически

изменяющимся вдоль оси каналов сечением — микро-ПАИТ многоканальный [36] (рис. 13), устройство для диспергирования в жидкости каплей или пузырей в микроканалах (микрогенератор) (рис. 14) и способ его эксплуатации [37].

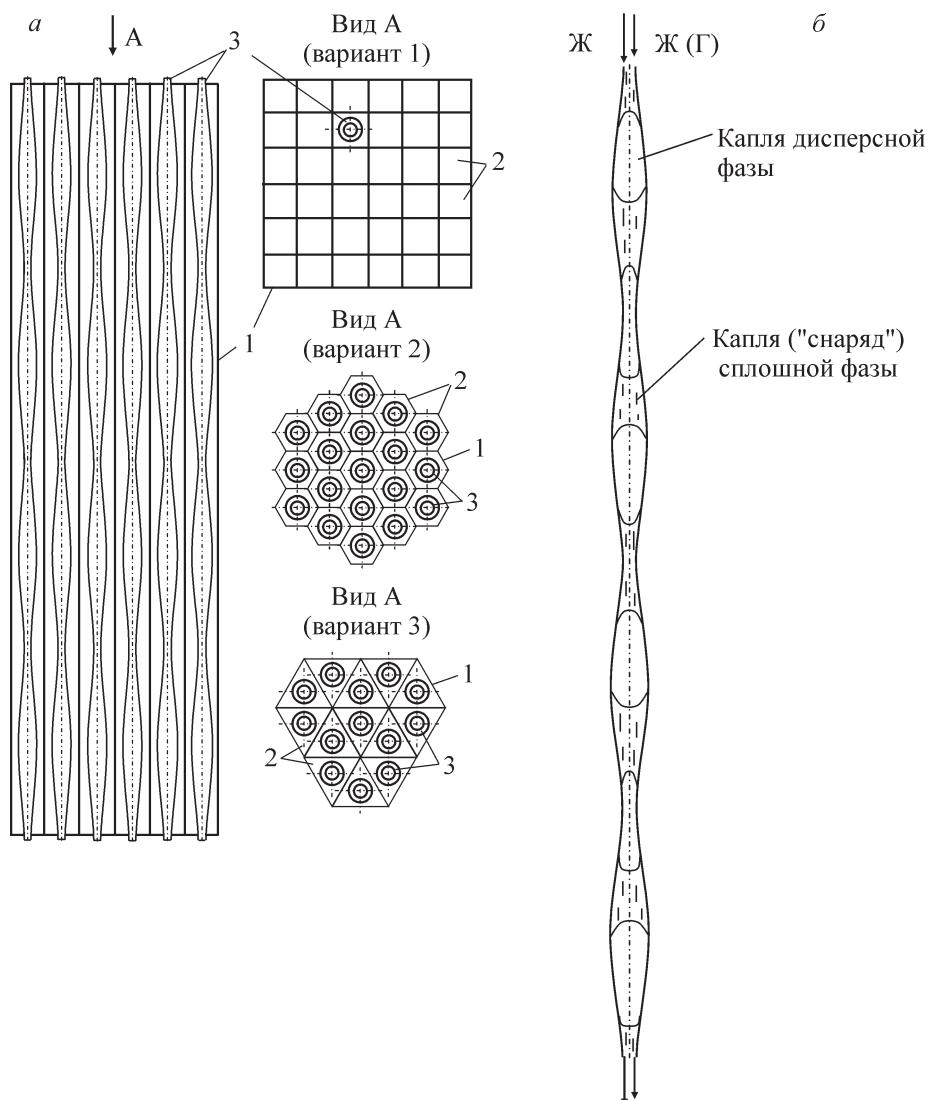


Рис. 13. Микрореактор с пакетом микроканалов с сечением, периодически изменяющимся вдоль оси каналов: *a* — схема аппарата, *б* — характер течения в микроканале с периодическим сечением [36].

1 — блок параллельных каналов, 2 — каналы с постоянным сечением, 3 — стрержни с периодически изменяющимся поперечным сечением (круглым, квадратным, шестиугольным и т. п.).

В первом случае при движении каплей/пузырей дисперсной фазы и каплей (слаг) сплошной фазы благодаря периодической геометрии микроканалов происходит дополнительная интенсификация микро-смешения. Во втором — микрогенератор (рис. 14) позволяет контролировать длину формируемых каплей/пузырей за счет использования дополнительной степени свободы — расположения конца (среза) иглы относительно камеры расширения. Показано, что это преимущество позволяет получать более длинные пузыри по сравнению с традиционными Т-образными микросмесителями.

### **Микрореакторный метод формирования монодисперсных полимерных микросфер с развитой пористостью**

В цикле исследований, выполненных совместно с Институтом высокомолекулярных соединений РАН [38], описаны результаты микрореакторного метода формирования монодисперсных полимерных микросфер с развитой пористостью. Разработаны научные основы получения монодисперсных полимерных микросфер с заданными диаметром, функциональностью и структурой поверхностного слоя в процессе непрерывного формирования и полимеризации микроэмульсий с использованием микрофлюидных

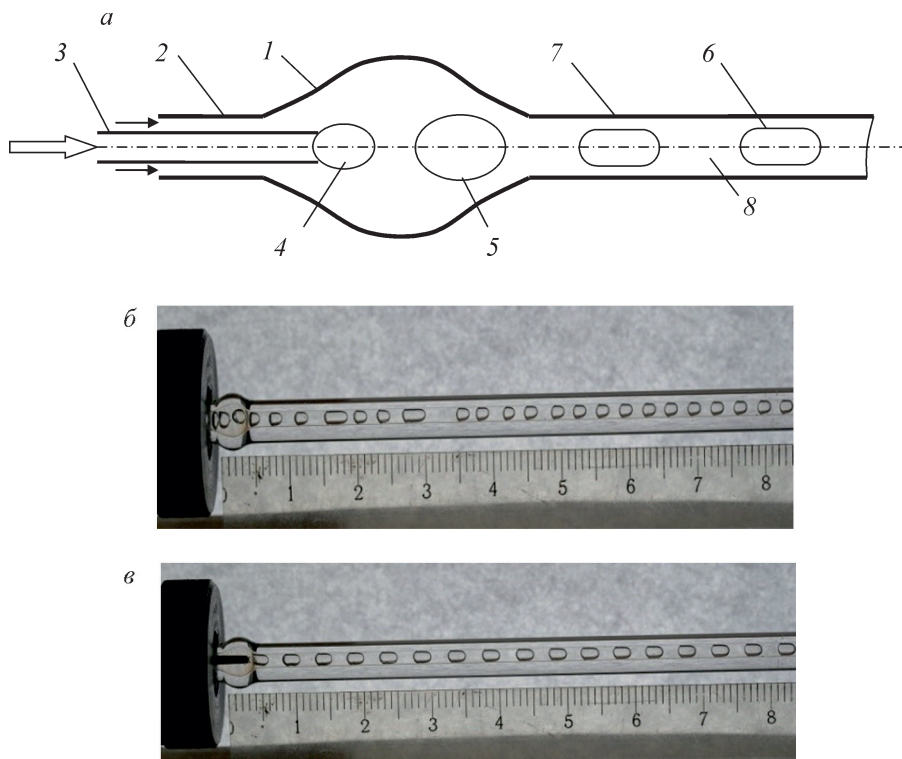


Рис. 14. Общий вид микрогенератора каплей или пузырей в микроканалах и влияние положения среза иглы относительно камеры расширения на характер течения в нем.

*a* — схема микрогенератора для диспергирования в жидкости каплей или пузырей в микроканалах с камерой расширения [37]: 1 — расширение, 2 — канал для ввода сплошной фазы, 3 — игла для ввода дисперсной фазы, 4 — формирующийся пузырь/капля, 5 — оторвавшийся пузырь/капля, 6 — снарядный пузырь/капля, 7 — микроканал, 8 — жидкостной снаряд (слаг); *б* — срез иглы в начале камеры — нерегулярные размеры пузырей; *в* — срез иглы во второй половине камеры — регулярные размеры пузырей.

устройств. В результате анализа фотографий было выделено два основных режима формирования капель — капляющий (dripping) и струйный (jetting) и соответствующие им режимы течения двухфазной смеси в канале — снарядный и капельный соответственно. Обобщение результатов позволило составить карты режимов течения. Прослежено влияние природы сшивающего агента на форму, размер и структуру поверхностного слоя образующихся сшитых полистирольных микросфер. Показано, что, несмотря на то что в микрофлюидном чипе формируются стабильные капли эмульсии диаметром  $118 \pm 5$  мкм, наряду с микросферами в процессе их последующей полимеризации в стеклянном реакторе при температуре  $50^\circ\text{C}$  происходит образование наночастиц диаметром 100–150 нм (сателлитные капли). В случае использования в качестве сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ) формируются наночастицы неправильной формы, близкой к сферической, с широким распределением частиц по размерам, в то время как в присутствии сшивающего агента 1,1,1-триметилпропан диметакрилата (ТМПДА)

формируются моодисперсные сферические наночастицы. Формирование сателлитных наносфер было обусловлено гидрофильностью используемого инициатора [38].

Исследования микрочастиц показали, что в первом случае формируются микросферы с различным строением поверхностного слоя: гладкой и разветвленной структурой, неравномерно-сшитые и «малиноподобные». Напротив, во втором случае полимеризация стирола в присутствии гидрофильного ТМПДА позволила получить фракцию микрочастиц почти идеальной сферической формы. Детальное исследование структуры поверхностного слоя микросфер показало, что поверхностный слой состоит из наночастиц и глобулярных полимерных цепей. Полученные с использованием ТМПДА микросферы характеризуются узким распределением по размерам.

Исследование поровой структуры сшитых полимерных микросфер в обоих случаях показало, что значения удельной поверхности P(St-ДВБ) и P(St-ТМПДА) у микросфер существенно различаются (индекс полидисперсности в первом случае 0.3, во

втором — 0.05 [38]). Дифференциальные кривые распределения объема пор по диаметрам свидетельствуют о том, что поровая структура P(St-ТМПДА) микросфер состоит из мезопор размером от 3 до 20 нм. В присутствии гидрофобного сшивающего агента ДВБ формирование поровой структуры в поверхностном слое P(St-ДВБ) микросфер не наблюдали, что свидетельствует о плотной упаковке гидрофобных полистирольных цепей.

Микросферы P(St-ТМПДА) с адсорбированными молекулами БСА были исследованы в качестве сорбента *n*-ксилола в качестве модельного токсина — при максимальной концентрации *n*-ксилола 70 мкмоль·л<sup>-1</sup> за 150 мин из физиологического раствора сорбируется 50% *n*-ксилола.

Таким образом, микрореакторный метод позволяет формировать сильносшитые пористые монодисперсные микросферы диаметром 50 мкм, что подтверждено методом <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии. Показано, что синтезированные микросферы с развитой поровой структурой поверхностного слоя могут быть использованы в качестве носителей биополимеров белковой природы [бычьего сывороточного альбумина (БСА)] [38].

В работе [39] была разработана математическая модель процесса формирования и отрыва капель (микросфер) в системе жидкость–жидкость (в том числе мономера в водном растворе), показавшая хорошую корреляцию с экспериментальными данными.

### **Контролируемый синтез в однофазных потоках**

Идея контроля за размерами, составом, а по возможности, структурой и свойствами синтезируемых частиц в процессах соосаждения привлекает внимание исследователей во многих странах [40–42]. Кроме того, высококачественная гомогенизация растворов на молекулярном/ионном уровне важна и при получении металлоорганических соединений, например в реакциях гидролиза.

При выборе модельной реакции исследователи чаще всего отдают предпочтение не осложненному побочными реакциями процессу получения сульфата бария [43, 44] или карбоната кальция [45], хотя есть работы и по синтезу фосфата лантана [40]. В качестве средства для интенсивного смешения обычно используется Т-образный смеситель с лобовым столкновением двух потоков растворов, за которым следует трубчатая часть микрореактора с диаметром канала порядка 1–2 мм или менее. Изменение длины трубчатой части микрореактора, в которой происходит рост частиц, позволило регулировать время

пребывания  $\tau$  (например, в работе [40] в интервале 0.0004–120 с), а значит, и контролировать размеры получаемых частиц. В указанной работе показано, что с увеличением времени пребывания медианный размер частиц LaPO<sub>4</sub> [получаемых при смешении растворов La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] возрастает с 100 нм (при  $\tau = 0.0004$  с) до 1 мкм (при  $\tau = 120$  с). При этом с ростом времени пребывания уменьшается дисперсия размеров частиц. Было обнаружено, что независимо от значения pH и концентрации растворов выход LaPO<sub>4</sub> (отношение количества лантана на выходе к количеству лантана на входе в единицу времени) пропорционален произведению ионных концентраций [La<sup>3+</sup>] и [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]. С этим же произведением коррелирует численная плотность частиц (м<sup>-3</sup>) с показателем степени 2.3 при [La<sup>3+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]. Представленные ПЭМ частиц демонстрируют, что при  $\tau > 0.1$  с форма частиц LaPO<sub>4</sub> приближается к сферической. Вместе с тем прямое математическое описание кинетики нуклеации и роста авторы указанной статьи считают труднодостижимым.

Однако полученные результаты дают основание рассчитывать на достаточно обширные возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах посредством изменения pH раствора осадителя, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора — в зоне нуклеации, в зоне роста.

В работе [46] исследована кинетика нуклеации и роста серебряных нанонитей. Для описания процесса были использованы модель окислительно-восстановительной кристаллизации (Redox-Crystallization model), а также подход Джонсона–Меля–Аврами–Колмогорова, в соответствии с которым фракционная конверсия  $V$  описывается уравнением

$$V = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где  $K$  — константа скорости,  $n$  — показатель степени (экспонента Аврами) [47], который связан с нуклеацией кристаллов и так называемой размерностью роста, которая описывает механизм кристаллизации и дает качественную информацию о виде процесса зародышеобразования и роста кристалла. Переменные  $K$ ,  $n$  могут быть найдены из эксперимента. Обычно значение  $n$  варьируется от 1 до 4, при этом нуклеация вносит вклад в  $n$  в размере 1, и каждая из размерностей роста — еще по 1, т. е. для 1D, 2D, 3D структур  $n$  принимает значения 2, 3 и 4 соответственно. По данным указанной работы, обе модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные авторов.

Проведенный анализ работ демонстрирует огромное влияние гидродинамических условий синтеза на характеристики получаемых частиц, в частности, необходимость обеспечения высокого качества смешения не только на макро-, но и на микроуровне (уровень молекул и ионов).

Обширные возможности микрореакторов для каталитических реакций представлены также в обзоре [48].

### Макро-, мезо- и микросмешение

*Сравнение качества макро- и микросмешения в «стандартном» реакторе и в микрореакторах с закрученными потоками.* Высокое качество микросмешения — важная (и пока недостаточно оцененная) предпосылка к формированию наноразмерных частиц с заданной чистотой и размерами, а потенциально — и с заданной структурой [49].

Принято различать три уровня (масштаба) перемешивания — макросмешение, мезосмешение и микросмешение [50–54].

— Макросмешение соответствует масштабу аппарата и определяет условия переноса вещества крупномасштабной конвекцией по всем объему реактора. Основная характеристика макросмешения — кривая распределения времени пребывания реагентов в объеме реактора. Именно такое движение отвечает за перенос макрообъемов жидкости от зон без перемешивания к зонам с высокой скоростью диссипации энергии. Простой пример — циркуляционное течение в реакторе с пропеллерной или турбинной мешалкой.

— Мезосмешение отвечает за крупномасштабный турбулентный перенос между вводимым в аппарат энергонесущим потоком и окружающей его средой. В качестве количественных характеристик мезосмешения используют кинетическую энергию турбулентности  $k$ , масштаб длины турбулентных флуктуаций  $L$  и их сочетание, выраженное коэффициентом турбулентной диффузии  $D_t$ .

— Микросмешение — самый тонкий, близкий к молекулярному уровню этап перемешивания. Состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости, который ускоряет распад агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба [55]. Именно на этом уровне определяется селективность реакций [52]. Этот механизм включает вовлечение (англ.: engulfment) и деформацию вихрей колмогоровского масштаба  $\lambda_k$  и является лимитирующим процессом в уменьшении локальных градиентов концентрации. Количественные характеристики процесса — время микросмешения, связанное со скоростью

диссипации энергии  $\varepsilon$ : чем она выше, тем лучше микросмешение и выше селективность быстропротекающих реакций.

Для быстропротекающих реакций важно, чтобы смешение было высококачественным на всех трех уровнях — макро-, мезо- и микроуровнях. В противном случае возникает риск образования больших градиентов концентраций, формирование примесных фаз, параллельное протекание процессов нуклеации, роста и агрегации частиц. В результате при неудовлетворительном качестве смешения, в том числе на микроуровне, полученный продукт содержит широкую гамму частиц как по размерам, так и по составу.

В одной из недавних работ [56] было показано, что в традиционно используемом лабораторном реакторе с магнитной мешалкой качество макросмешения неудовлетворительное: при вводе струи 4 М NaOH в 0.05 М раствор HCl на оси реактора образуется вращающийся шнур раствора щелочи, окрашенный малиновым цветом, при этом нейтрализация длится около 30 мин, и из-за большого градиента концентраций на нее расходуется в 3.5 раза больше щелочи, чем требуется по стехиометрии. В той же работе при использовании иодид-иодатной методики показано, что индикатор качества микросмешения в реакторе с магнитной мешалкой — индекс сегрегации  $X_s$  — имеет высокое значение (порядка 0.5), не зависящее от частоты вращения мешалки, что свидетельствует о крайне низком качестве микросмешения в этом аппарате. Отметим, что значение  $X_s = 1$  соответствует полной сегрегации,  $X_s = 0$  — идеальному микросмешению. Для сравнения: значение  $X_s$ , измеренное в разработанных нами микрореакторах различных типов — микрореакторах со сталкивающимися струями (МРСС) [57] и микрореакторах с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА), существенно больше зависит от удельной скорости диссипации энергии  $\varepsilon$  и варьируется от 0.01 до 0.002. При этом в разработанных микрореакторах достижимы значения  $\varepsilon$  до  $10^4$  Вт·кг<sup>-1</sup>, а абсолютные значения потребляемой мощности не превышают 10–12 Вт [56].

Таким образом, правильно сконструированные микрореакторы способствуют концентрированию вещества и энергии в микрообъемах (порядка 1–3 мл), что обеспечивает чистоту продукта от примесей, беспрецедентно высокое качество микросмешения, короткое время пребывания — не более 1 мс (которое при необходимости может быть легко увеличено за счет дополнительных ступеней аппарата). Кроме того, микрореакторы, работающие на интенсивных режимах, обладают высокой производительностью,

что облегчает перевод лабораторных технологий на промышленный уровень.

### Разновидности микрореакторов для синтеза в растворах

В работе [58] проведено сравнение восьми типов микрореакторов с высоким качеством микросмешения. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время перемешивания  $\tau$ , тогда как удельная скорость диссипации энергии оказывает решающее влияние; зависимость имеет вид  $\tau = Ae^{-0.45}$ .

Среди микрореакторов, разработанных для реакторного синтеза, который является разновидностью соосаждения при интенсивном смешении, можно выделить: 1) микрореакторы со сталкивающимися струями (МРСС) (с постоянным расходом [59, 60] или пульсирующими струями [61]) (рис. 15); 2) микрореакторы с интенсивно закрученными потоками (одни и двухступенчатые, со встречными закрученными потоками) [62–66] (рис. 16).

В МРСС струи растворов 1, а, б, имеющие диаметр порядка 0.5–2 мм (рис. 15), подаются с довольно высокими и равными скоростями (как правило, до 10–16 м·с<sup>-1</sup>, в отдельных случаях до 40 м·с<sup>-1</sup>) в вертикальной плоскости под углом  $2\theta$  (который может составлять от 60° до 180°). При их столкновении образуется жидкостная пелена 3 с некоторым утолщением в зоне столкновения. В этой пелене и происходит интенсивное микросмешение, характеризующееся чрезвычайно высокими значениями удельной скорости диссипации энергии (порядка 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> Вт·кг<sup>-1</sup>) [49], что обусловлено главным образом малым объемом зоны смешения (не более 1 мл). В жидкостной пелене происходит нуклеация и первичный рост частиц. Образующаяся в ходе контакта растворов (например, смеси растворов солей и раствора осадителя) суспензия 4 собирается в приемной емкости. При необходимости предотвращения дальнейшего роста частиц принимают соответствующие меры: полученную суспензию замораживают [65], подвергают быстрой промывке и т. п.

Если в МРСС источником энергии для процессов микросмешения является кинетическая энергия поступательного движения сталкивающихся струй  $K_{п}$  (давление в струях и в пелене практически не отличается от атмосферного), то в микрореакторах с интенсивно закрученными потоками к  $K_{п}$  добавляется кинетическая энергия вращательного движения  $K_{в}$  и потенциальная энергия давления  $P_{д}$ . Кроме того, преимуществом этих микрореакторов является огра-

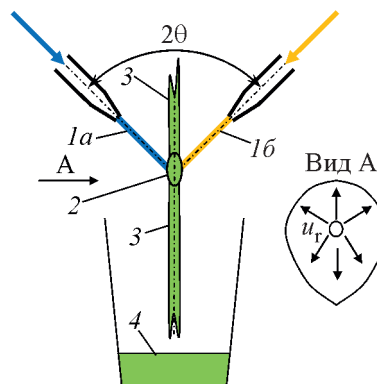


Рис. 15. Схема микрореактора со сталкивающимися струями.

1 — струи растворов реагентов (а) и осадителя (б), 2 — зона столкновения струй, 3 — жидкостная пелена, 4 — суспензия с частицами [49];  $u_r$  — радиальная компонента скорости.

ниченность объема, в котором происходит смешение интенсивно закрученных потоков, что позволяет, во-первых, увеличить удельную скорость диссипации энергии без риска распада жидкостной пелены, а во-вторых, сконцентрировать вводимую в растворы энергию в объеме с контролируемой геометрией.

Примеры микрореакторов с интенсивно закрученными потоками — микровихревые струйные аппараты (микро-ВСА, или m-ВСА): одноступенчатый микро-ВСА (рис. 16, а) позволяет осуществлять одностадийный процесс со смешением двух и более растворов (А, В и С); двухступенчатый микро-ВСА (рис. 16, б) с возможностью последовательного смешения и образования полупродукта (при смешении растворов А, В и С), с последующим вводом в аппарат высокоскоростных потоков растворов D и E; микро-ВСА со встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП, рис. 16, в), где предусмотрены три камеры смешения — две конические, каждая из которых аналогична одноступенчатому реактору и в каждой из которых может поддерживаться фиксированное значение температуры и pH (например, в одной камере pH 4, в другой pH 5), и камера окончательного смешения, в которой смешиваются растворы с полупродуктами, полученными в конических камерах. В каждом типе микро-ВСА смешение может происходить сначала в широкой части реакторов (Mixing-1, Mixing-3 на рис. 16), а затем — в узкой (Mixing-2, Mixing-4 на рис. 16); в микро-ВСА со встречными закрученными потоками — еще и в камере окончательного смешения (Mixing-5 на рис. 16). Проведенные исследования показали, что качество микросмешения в широкой части реакторов недостаточно высокое, и

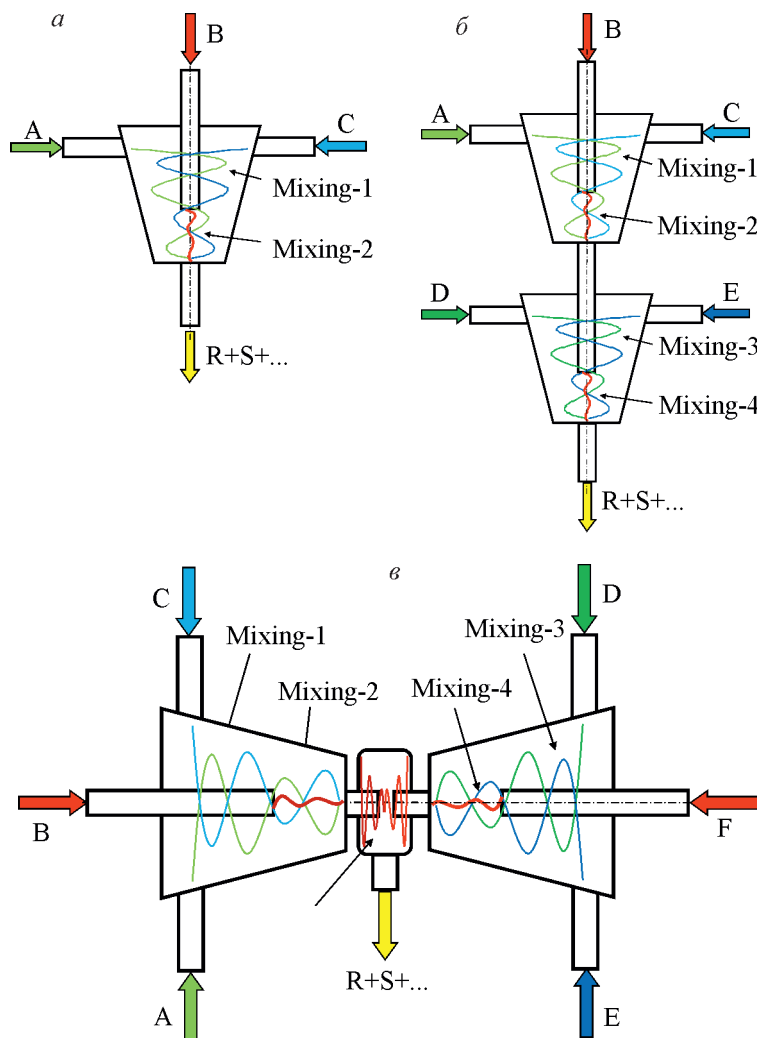


Рис. 16. Схемы микрореакторов с интенсивно закрученными потоками.

*a* — одноступенчатый, *б* — двухступенчатый, *в* — со встречными закрученными потоками.

A–E — растворы реагентов; R+S+, ... — суспензия с продуктами реакций; Mixing-1–Mixing-5 — зоны смешения.

для проведения быстропотекающих реакций целесообразно подавать растворы реагентов в узкую зону (Mixing-2, Mixing-4 на рис. 16).

### Примеры эффективного синтеза наноразмерных частиц в микрореакторах

Проведенный в микрореакторах со сталкивающимися струями и с интенсивно закрученными потоками различных типов синтез наноразмерных частиц  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  [67] показал, что средний размер частиц составляет 5–10 нм, тогда как при обычном соосаждении частицы имеют размер 10–20 нм.

Для  $\text{BiFeO}_3$  продемонстрирована возможность синтеза в МРСС наноразмерных частиц без примесей [при обычном соосаждении образуются фазы

со структурой силленита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) или муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ )]. При синтезе  $\text{LaPO}_4$  в МРСС получены наноразмерные частицы игольчатой формы со структурой рабдофана, при этом суспензия обладает не-ньютоновскими реологическими характеристиками.

Частицы  $\text{GdFeO}_3$ , синтезированные в МРСС, показали меньшую склонность к образованию агрегатов, чем при соосаждении. При этом средний размер кристаллитов составил 22.8–40.6 нм при вариации размеров [полная ширина на половине высоты, ПШПВ (англ. FWHM) — 19.7–32.2 нм], наименьший размер  $\langle D \rangle = 22.8$  нм при FWHM = 20.5 нм получен при расходе растворов  $Q_j = 200$  мл·мин<sup>-1</sup> и угле между струями  $2\theta = 90^\circ$ . По результатам ПЭМ обнаружено, что индивидуальные наночастицы имеют изометрическую морфологию и средний размер порядка 20–25 нм, что совпадает с данными изме-



рений РФА порошков. В работе [68] показано, что частицы  $\text{GdFeO}_3$ , полученные микрореакторным методом (в МРСС), обладают в 1.5–2 раза более высокой удельной поверхностью ( $10.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), при этом размер агрегатов составляет 78.5 нм, тогда как размер агрегатов, полученных обратным соосаждением, составляет 137.4 нм, а агрегатов, полученных прямым соосаждением, — 188.2 нм. Расчет показал, что агрегаты, полученные в МРСС, содержат всего шесть кристаллитов, а полученные прямым и обратным соосаждением — 160 и 31 кристаллит соответственно. Коэрцитивность частиц, полученных в МРСС, существенно ниже (179 Ое), чем в аналогичных частицах, полученных прямым или обратным соосаждением (503 и 570 Ое соответственно). Ширина запрещенной зоны во всех случаях синтеза близка и находится в интервале 2.337–2.474 эВ. Отношение коэффициентов релаксации полученных в МРСС частиц  $\text{GdFeO}_3$  составляет  $r_2/r_1 = 1.33$ , т. е. материал относится к группе  $T_1$ . Перспективы применения полученных порошков  $\text{GdFeO}_3$  — фотокатализ, сенсоры, контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии (МРТ). Размер  $\text{GdFeO}_3$  меньше 25–30 нм соответствует требованиям к контрастным частицам для МРТ.

Недавно проведен низкотемпературный (при 23–24°C) микрореакторный синтез фторидов кальция и стронция, в том числе с редкоземельными допантами (результаты по  $\text{CaF}_2$  см. в [69]).

Для синтеза использован микрореактор со встречными закрученными потоками; размеры частиц составляют 40–80 нм. Частицы флюорита, полученные в результате синтезов, лишены огранки. Отсутствие огранки при низкой температура синтеза — это признак процессов, далеких от равновесия, а именно признак неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц [70]. Образование фазы конгруэнтно-плавящегося соединения  $\text{KCaF}_3$  [71, 72] не зафиксировано, как и в многочисленных экспериментах других исследователей по низкотемпературным синтезам флюорита с использованием фторида калия в качестве фторирующего агента [73–77].

Использование микрореактора позволило получить порошки фторида кальция со средним размером областей когерентного рассеяния около 40 нм. Увеличение расхода растворов реагентов препятствует образованию агломератов и способствует улучшению гранулометрической однородности порошка. В настоящее время при определенных концентрациях реагентов [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KF}$ ] получены образцы  $\text{CaF}_2$  с отчетливой огранкой (работа готовится к публикации).

### ***Интенсификация процессов в макромасштабных реакторах***

В макромасштабных реакторах и других типах химических аппаратов интенсификация процессов может достигаться за счет использования различных физических полей и форм движения (центробежных, пульсационных), использования устройств оригинальной геометрии, способствующих увеличению полезного эффекта при снижении энергетических затрат.

В обзоре [78] представлены современные достижения (по результатам европейской конференции 2015 г. Mixing-15) в области интенсификации макросмешения — реакторы с эксцентричным расположением перемешивающих устройств, с мешалками, имеющими фрактальную структуру, роторно-пульсационные аппараты с изменением направления вращения рабочих частей мешалки, с орбитальным движением аппаратов, новые типы статических смесителей.

На кафедре оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ (ТУ) разработаны некоторые методы интенсификации процессов в многофазных системах (жидкость–жидкость, жидкость–газ, жидкость–твердое), позволяющие проводить самые разнообразные процессы — экстракцию (как жидкостную, так и твердофазную), растворение (в том числе в условиях полной герметизации), эмульгирование, диспергирование газа в жидкости, в том числе с проведением химических и биохимических реакций, формирование устойчивой пены, пропитку капиллярно-пористых тел. Проведение этих процессов в условиях полной герметизации оборудования стало возможным благодаря использованию принципиально нового способа перемешивания — резонансных пульсаций.

Ниже приведена краткая информация об указанных процессах и возможностях их практического использования.

### ***Интенсификация процесса дегидратации в многофазной системе в пульсационном резонансном аппарате***

Проведение процессов растворения, эмульгирования и экстрагирования в условиях полной герметизации оборудования стало возможным благодаря использованию принципиально нового способа перемешивания — резонансных пульсаций. Пульсации могут создаваться механическим приводом или с использованием пневматических прерывателей. В [79] выполнена экспериментальная проверка применимости теории нелинейных колебаний в пульсацион-

ном аппарате, позволяющей рассчитать резонансные частоты колебаний.

В 2017 г. разработан пульсационный аппарат с двухступенчатой пульсационной трубой, успешно прошедший промышленные испытания [80]. В ходе испытаний продемонстрирована возможность увеличения коэффициента массоотдачи при растворении чешуированной щелочи (NaOH) в гидразин-гидрате (процесс дегидратации) в 4 раза; при этом удалось отказаться от использованного ранее метода пневматических пульсаций, в основе которого лежит подача большого количества сжатого азота. По сравнению с традиционно применяемыми реакторами пульсационный аппарат позволяет осуществлять процессы перемешивания при полной герметичности, что особенно важно при работе с токсичными, взрыво- и пожароопасными веществами. Кроме того, использование резонансных пульсаций позволяет существенно сократить потребление энергии на организацию перемешивания и исключить унос компонентов реакционной массы из аппарата.

#### ***Получение тонкодисперсных жидкостных и газожидкостных эмульсий для проведения реакций в двухфазных системах***

Другой способ организации пульсаций основан на трансформации кинетической энергии потока в колебания благодаря периодической геометрии аппарата. Разработанные и запатентованные нами устройства с минимальным гидравлическим сопротивлением были названы пульсационными аппаратами проточного типа (ПАПТ). Единичная трубка такого аппарата представляет собой совокупность последовательно установленных труб (сопел) Вентури, и таких трубок может быть установлено параллельно в необходимом количестве для обеспечения высокой производительности аппарата. Исследования процесса эмульгирования в ПАПТ [81] продемонстрировали возможность получения капель масла в воде размером 20 мкм за время пребывания не более 1 с; при этом энергопотребление в ПАПТ оказалось ниже, чем в большинстве известных серийно выпускаемых статических смесителей.

Тонкодисперсное эмульгирование в ПАПТ позволяет проводить реакции в системах жидкость–жидкость, в том числе при межфазном переносе. Кроме того, устройства ПАПТ могут быть эффективно применены для гомогенизации, например, в процессах растворения.

Эти же аппараты [82] продемонстрировали прекрасные показатели по качеству диспергирования

газа в жидкости (средний поверхностно-объемный размер пузырей порядка 0.5 мм достигается через три-четыре элемента ПАПТ) и по коэффициенту массоотдачи. Показано, в частности, что при заданном уровне скорости диссипации энергии достигаемый коэффициент массоотдачи в 3–4 раза выше, чем в известных аппаратах со статическими смесителями. Кроме того, в ПАПТ достижима более высокая удельная скорость диссипации энергии.

Экспериментальные исследования показали, что скорость растворения кислорода в ПАПТ существенно выше, чем в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами и тем более в барботажных аппаратах. По сравнению с эрлифтным аппаратом скорость потребления кислорода оказалась выше в 26.9 раза и в 3.95 раза выше, чем в аппарате с мешалкой. Это открывает прекрасные перспективы применения ПАПТ в различных процессах, в том числе для получения белка из попутного нефтяного газа.

Кроме того, ПАПТ является весьма перспективным аппаратом для проведения процессов, требующих интенсивного теплообмена, например, в процессах полимеризации, заменив собой трубчатые аппараты, в том числе трубчатые турбулентные аппараты, имеющие существенно более высокое энергопотребление (в 14 раз).

#### ***Вихревой струйный аппарат для получения пеноматериалов***

Вихревой струйный аппарат (ВСА, название восходит к струйным аппаратам — эжекторам, инжекторам, струйным насосам, с учетом интенсивно закрученных потоков добавлено слово «вихревой») был предложен в 2004 г. как устройство для транспортировки и создания вакуума [83], но исследования показали, что оно может быть эффективно использовано для генерирования пены.

Экспериментальные исследования, проведенные с использованием ВСА с диаметром горловины 10 мм и диаметром широкой части 50 мм, продемонстрировали возможность получения пены из 6%-ного раствора синтетического углеводородного биоразлагаемого пенообразователя ПО-6СП (используемого для пожаротушения) и из 2%-ного раствора пенообразователя на основе белка для производства легкого пенобетона (FoamCem). В водном растворе происходит процесс гидролиза макромолекул натурального протеина, который был разработан компанией Laston Italiana S.p.A, Италия).

Выполненные исследования привели к следующим результатам по использованию ВСА:

— в аппарате этого типа может быть достигнуто разрежение до 0,8–0,9 атм (в зависимости от скорости потока и положения сопла относительно горловины), что позволяет инжектировать воздух без использования компрессора;

— возможно получение тонкодисперсной пены высокой стабильности — полученная пена обладала устойчивостью (время падения на 50%) от 3200 до 3800 с, что в 5 раз выше норм ГОСТ Р 50588–93. Это позволяет рассчитывать на сохранение стабильности пены при ее транспортировке по технологическим трубопроводам на расстояния до нескольких десятков метров, что может быть использовано как при тушении пожаров, так и при производстве пенобетона. Для пены на основе пенообразователя FoamSem устойчивость оказалась еще выше и достигала 3500–6700 с.

Высокая стабильность пены достигнута главным образом благодаря тонкому диспергированию пузырей в мощном сдвиговом поле, создаваемом в зоне горловины ВСА, а также в пределах вязкого подслоя вблизи поверхности стенок.

В последующих исследованиях с использованием сгенерированной в ВСА пены (из раствора пенообразователя GreenFroth) получены образцы пенобетона. Для изготовления образцов в качестве вяжущего компонента применяли портландцемент марки ПЦ 500, в качестве наполнителя — кварцевый песок с размером частиц 0,2–0,63 мм, водопроводную воду комнатной температуры (~20°C) [84, 85]. Изначально проводили смешивание цемента, песка и воды до однородной консистенции при помощи ручного строительного смесителя, после чего в смесь добавляли необходимое количество пены и вновь перемешивали в течение 1–2 мин. Сырую пенобетонную массу заливали в стандартные металлические формы размером 160 × 40 × 40 мм для последующего твердения. По такой технологии было изготовлено несколько десятков образцов пенобетона различной кажущейся плотности 450–1400 кг·м<sup>-3</sup>.

Основные характеристики пенобетона — кажущаяся плотность, прочность на сжатие, коэффициент теплопроводности и др. — определяли на оборудовании Центра исследования материалов Высшей горной школы Алеса во Франции (Centre des Matériaux des Mines d'Alès, Ecole des Mines d'Alès). Выяснилось, что размеры пор описываются логнормальным законом распределения. Средний размер пор в зависимости от кажущейся плотности варьировался в пределах от 0,35 до 1 мм. Установлена взаимосвязь между размером пор и основными характеристиками пенобетона: уменьшение среднего диаметра пор

приводит к снижению кажущейся плотности, увеличению прочности и коэффициента теплопроводности. На основании полученных данных сделан вывод о том, что ВСА может эффективно использоваться в качестве пеногенератора для производства пенобетона, а полученные зависимости могут позволить изготавливать пенобетон с заданными физическими и структурными характеристиками. В перспективе ВСА и его модификации могут быть использованы для получения пеноматериалов на основе полимерных материалов, в том числе усиленных армирующими волокнами высокой прочности.

### *Перемешивающие устройства с вращательным движением*

Помимо нетрадиционных методов смешения в последние годы развивается и перемешивание с использованием вращательного движения. В частности, в Германии разработаны так называемые гиперболические мешалки [86], предназначенные для реакторов больших объемов, в том числе для эффективного суспендирования твердых частиц и хорошего диспергирования воздуха без разрушения образования флоккул в процессе биологической очистки сточных вод. Нури и Вайтлав (1994 г.) [87] показали, что гиперболические мешалки эффективнее с точки зрения энергопотребления по сравнению с турбинными мешалками, или мешалками Раштона.

В работе [88] было изучено применение гиперболических мешалок в процессе перемешивания активного ила при биологической очистке сточных вод. Отмечалось, что при перемешивании активного ила следует избегать турбулентности, так как это отрицательно сказывается на образовании флоккул.

В работах [89–91] разработано более эффективное и одновременно более простое в изготовлении перемешивающее устройство — коническая мешалка с широким спектром применения — от диспергирования газа (например, для аэрации воды), суспендирования твердой фазы до интенсификации массообменных процессов в системах жидкость–газ и жидкость–твердое тело. Показано, в частности, что благодаря хорошо обтекаемой форме лопастей мешалки высокое качество перемешивания сочетается с низким уровнем локальных турбулентных касательных напряжений, что в свою очередь позволяет предотвратить разрушение образовавшихся флоккул. Основные преимущества конических мешалок: пониженное энергопотребление, создание дальнобойной радиальной струи — горизонтального «веерного» потока вдоль дна аппарата, который и позволяет взве-

шивать частицы и обеспечивает интенсивное растворение дисперсной твердой фазы.

Конические мешалки внедрены на ряде предприятий очистки коммунальных и промышленных сточных вод взамен существующих стандартных

устройств в РФ и Финляндии (по инициативе, при активном и непосредственном участии генерального директора ГК «Элма-Астерион» к.т.н. А. Н. Григорьевой), в том числе на ОАО «Святогор» Уральского ГМК (для нейтрализации серной кислоты). Новое

Некоторые виды современных высокоэффективных химических реакторов и химико-технологического оборудования и области их применения

Наименование аппарата	Особенности функционирования	Области применения	Примечание
<b>Микромасштабные реакторы</b>			
Двухфазные микрореакторы	Тейлоровский режим течения, интенсивный меж- и внутрифазный перенос вещества. Возможность безопасной работы с энергонасыщенными веществами	Реакции в системах жидкость–газ, жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–твердое и жидкость–газ–твердое. Биохимические реакции. Синтез наноразмерных частиц «в движущейся капле»	Высокая компактность, крайне высокие коэффициенты тепло- и массоотдачи
Однофазные микрореакторы с интенсивным микросмешением	Микрореакторы со сталкивающимися струями, с интенсивно закрученными потоками в замкнутом объеме не более 1 мл	Синтез наноразмерных частиц неорганических материалов, «мгновенный» способ осаждения	Время контакта растворов порядка 5–10 мс. Индекс сегрегации $X_s = 0.002–0.01$ (в обычных реакторах $X_s \approx 0.5$ ; при полной сегрегации $X_s = 1$ ) Высокая производительность
<b>Макромасштабные реакторы и устройства для совмещенных процессов</b>			
Пульсационные резонансные аппараты	Реакторы периодического действия, резонансные пульсации давления интенсифицируют макросмешение	Химические реакции, совмещенные с процессами растворения, экстракции, экстрагирования	Полная герметичность. При резонансе снижение энергозатрат в 4–5 раз, увеличение коэффициента массоотдачи во столько же раз
Пульсационные аппараты проточного типа	Реакторы непрерывного действия. Нет подвижных частей. Используется кинетическая энергия вводимой жидкости, которая трансформируется в линейную и угловую деформацию	Гомогенизация, тонкодисперсное эмульгирование, в том числе с химической реакцией, газожидкостные реакции, биохимические реакции. Могут быть успешно применены для полимеризации	Возможность повышенной скорости диссипации энергии в малом объеме. Повышение коэффициента массоотдачи в 3 раза по сравнению с ближайшими аналогами
Вихревые струйные аппараты	Используется кинетическая энергия интенсивно закрученных потоков	Газожидкостные реакции, реакции в системе жидкость–жидкость (сопряжение с эмульгированием), пенообразование с автономной инжекцией газа	Мелкодисперсная пена с высокой стабильностью. Узкое распределение размеров пор в пеноматериале. Стабильность пены, смешанной с цементно-песчаной смесью
Новые типы перемешивающих устройств (мешалок)	а) Коническая мешалка б) Пульсационно-центробежная мешалка	а) Очистные сооружения, устройства для суспендирования, аэрации б) Устройства для суспендирования, эмульгирования, аэрации	а) Пониженное энергопотребление, создание дальнобойной радиальной струи б) Сочетание вращательного движения и пульсаций потоков

устройство позволяет сократить продолжительность процесса в 1.6 раза (до 38 мин) и снизить в 1.36 раза энергозатраты, которые составили 5.5 кВт. При использовании стандартного устройства (пропеллерной мешалки) наблюдались залежи твердой фазы (частиц известкового молока), а продолжительность процесса составляла 60 мин, мощность — 7.5 кВт.

Еще одна перспективная разработка в области макромасштабного перемешивания — центробежно-пульсационная мешалка (ЦПМ) [92], идея которой заключается в преобразовании вращательного движения в возвратно-поступательное непосредственно в жидкости. Сравнительный анализ эффективности новой мешалки показал следующее: 1) при наличии циркуляционной трубы, в которой установлена центробежно-пульсационная мешалка, частота вращения мешалки, при которой во взвешенное состояние переходит 95% твердых частиц, снижается почти вдвое; 2) коэффициент сопротивления центробежно-пульсационной мешалки с циркуляционной трубой составил  $K_{ЦПМ} = 0.67$ , что в 13 раз меньше по сравнению с турбинной мешалкой ( $K_{турб} = 8.76$ ). Для такой же мешалки с отражательными перегородками и циркуляционной трубой суспендирование начинается уже при  $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а полное взвешивание достигается при  $350 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; для турбинной мешалки суспендирование начинается при частоте  $50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а полностью взвешенное состояние достигается при  $340 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Таким образом, ЦПМ обладает существенно более низким энергопотреблением и может быть рекомендована для широкого класса процессов, проводимых в многофазных средах.

В работе [93] представлен обзор некоторых современных российских разработок в области интенсификации процессов, не вошедших в данную статью.

#### **Перспективы развития методов интенсификации процессов и их приложения к химии и химическим технологиям**

Хотя данный обзор ни в коей мере не претендует на полноту обобщения (здесь не были рассмотрены, например, совмещенные и гибридные процессы, использование сверхкритических флюидов и ионных жидкостей в качестве растворителей, применение ультразвуковых и электромагнитных воздействий, см. детали в [3]), представленный анализ современного состояния реакторов для контролируемого синтеза органических и неорганических химических веществ дает возможность получить первичное представление об имеющемся потенциале интенсификации процессов.

Существенно отметить, что снятие диффузионных сопротивлений, достигаемое при интенсивном смешении в описанных выше аппаратах, позволяет приблизиться к точным значениям кинетических констант. Кроме того, проведение реакций, осложненных диффузией и теплопереносом, таких как, например, полимеризация, в принципе невозможно осуществлять с высоким качеством без интенсификации данных процессов.

В таблице представлена краткая информация о некоторых типах современных высокоэффективных химических реакторов и химико-технологического оборудования.

#### **Заключение**

Важно отметить, что интенсификация тепло- и массообменных процессов может приводить к получению несколько неожиданных результатов, которые не проявляются при использовании «стандартных» методов синтеза, в которых кинетика быстротекающих реакций существенным образом лимитируется скоростью диффузионно-конвективной стадии. Кроме того, интенсификация процессов открывает хорошие перспективы перевода новых методов синтеза с лабораторного уровня на промышленный. Наконец, интенсификация тепло- и массообменных процессов способствует получению продуктов с гарантированным составом и размерами частиц, а в ряде случаев — и с заданной структурой.

В обзоре приведены примеры получения частиц с особыми свойствами (без примесей побочных фаз): в аппаратах большой производительности и уменьшенных размеров, отличающихся пониженным потреблением энергетических и сырьевых ресурсов.

Предпринята попытка анализа разработанных в последние два-три десятилетия высокоэффективных химических реакторов и биореакторов. На многочисленных примерах показано, что макромасштабные реакторы (одно- и двухфазные) могут быть с успехом использованы для тонкого синтеза органических и неорганических веществ, в том числе для получения энергонасыщенных материалов.

Макромасштабные реакторы и устройства для совмещенных процессов позволяют существенно интенсифицировать процессы переноса (как правило, не менее 3 раз), что приводит к уменьшению их массогабаритных характеристик, а главное — обеспечивает возможность проведения сложных процессов, для которых важным является сочетание высоких коэффициентов переноса вещества и энергии (пример — полимеризация).

В лабораторных условиях микрореакторы за счет снятия диффузионного сопротивления позволяют приблизиться к реальным значениям кинетических характеристик реакций, в том числе в двухфазных потоках.

Интересным является и тот факт, что высокоэффективное микросмешение приводит к ранее не выявленным эффектам изменения поверхностной структуры получаемых веществ (пример представлен в работе [67], где при микрореакторном синтезе произошло образование кислотных центров Бренстеда, что создает предпосылки к увеличению прочности керамики на основе синтезированных наночастиц).

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-63-47016 (в части, касающейся синтеза наноразмерных частиц неорганических материалов).

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Абиев Руфат Шовкетович, д.т.н., проф., зав. кафедрой оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ (ТУ); зав. лабораторией интенсификации процессов синтеза оксидных материалов Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН; с.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3571-5770>  
Scopus: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602431781>  
ResearcherID: J-4139-2013

### Список литературы

- [1] *Ramshaw C.* The Incentive for process intensification // *Proceedings of 1st Int. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, 18, BHR Group London, 1995. P. 1–2.
- [2] *Gorak A., Stankiewicz A.* Research agenda for process Intensification. <https://www.google.com/search?q=Research+Agenda+for+Process+Intensification&oq=Research+Agenda+for+Process+Intensification&aqs=chrome..69i57j69i64.1565j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
- [3] *Stankiewicz A., Moulijn J. A.* Process intensification: Transforming chemical engineering // *Am. Inst. Chem. Eng.* January 2000. P. 22–34.
- [4] *Dautzenberg F. M., Mukherjee M.* Process intensification using multifunctional reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 251–267.
- [5] *Бауэр Т., Шуберт М., Ланге Р., Абиев Р. Ш.* Интенсификация гетерогенно-каталитических газо-жидкостных реакций в реакторах с многоканальным монолитным катализатором // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 7. С. 1057–1066 [*Bauer T., Schubert M., Lange R., Abiev R. Sh.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 7. P. 1047–1056. <https://doi.org/10.1134/S107042720607019>].
- [6] *Taylor G. I.* Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube // *J. Fluid Mech.* 1961. V. 10. P. 161–165. <https://doi.org/10.1017/S0022112061000159>
- [7] *Abiev R. Sh.* Mathematical model of two-phase Taylor flow hydrodynamics for four combinations of non-Newtonian and Newtonian fluids in microchannels // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 247. ID 116930. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116930>
- [8] *Абиев Р. Ш.* Циркуляционный и байпасный режимы снарядного течения газо-жидкостной смеси в капилляре // *Теорет. основы хим. технологии.* 2009. Т. 43. С. 313–321 [*Abiev R. Sh.* Circulation and bypass modes of the slug flow of a gas–liquid mixture in capillaries // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. P. 298–306. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030099>].
- [9] *Abiev R. Sh.* Taylor vortex center, film thickness, velocity and frequency of circulations in slugs and plugs for non-Newtonian and Newtonian fluids in two-phase Taylor flow in microchannels // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 250. ID 117380. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117380>
- [10] *Abiev R. Sh., Butler C., Lalanne B., Cid E., Billet A.-M.* Mass transfer characteristics and concentration field evolution for gas-liquid Taylor flow in milli channels // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 1331–1340. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.046>
- [11] *Mei M., Hébrard G., Dietrich N., Loubière K.* Gas-liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in a long, in-plane, spiral-shaped milli-reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 222. ID 115717. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115717>
- [12] *Woo M., Tischer S., Deutschmann O., Wörner M.* A Step toward the numerical simulation of catalytic hydrogenation of nitrobenzene in Taylor flow at practical conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 230. ID 116132. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116132>
- [13] *Abiev R. Sh., Pavlyukova Y. N., Nesterova O. M., Svetlov S. D., Ostrovskii V. A.* Mass transfer intensification of 2-methyl-5-nitrotetrazole synthesis in two-phase liquid-liquid Taylor flow in microreactor // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 144. P. 444–458. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.033>
- [14] *Popova E. A., Abiev R. Sh., Lappalainen L. A., Svetlov S. D., Andreeva T. V., Trifonov R. E.,*

- Ostrovskii V. A.* Synthesis of 5-phenyltetrazole and its N-methyl derivatives in a microreactor // *Chem. Biochem. Eng. Quarterly*. 2014. V. 28. P. 241–246.
- [15] *Klapötke Th. M.* Chemistry of high-energy materials / Th. M. Klapötke. Berlin; New York: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2011. 385 p.
- [16] *Klapötke Th. M., Sabaté C. M., Stierstorfer J.* Neutral 5-nitrotetrazoles: Easy initiation with low pollution // *New J. Chem.* 2009. V. 33. P. 136–147. <https://doi.org/10.1039/b812529e>
- [17] *Bagal L. I., Pevzner M. S., Frolov A. N., Sheludyakova N. I.* Heterocyclic nitro compounds. I. Synthesis of nitro derivatives of 1,2,4-triazole, 1,3,4-thiadiazole, tetrazole, 1,3,4-oxadiazole, and pyrazole by the noncatalytic replacement of the diazogroup by the nitro group // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1970. N 6. P. 240–244.
- [18] *Spear R. J.* Positional selectivity of the methylation of 5-substituted tetrazolate anions // *Aust. J. Chem.* 1984. V. 37. P. 2453–2468.
- [19] Green energetic materials / Ed. Tore Brinck. John Wiley & Sons, Ltd, 2014. 304 p.
- [20] *Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., Shcherbinin M. B., Tselinskii I. V.* Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles: Synthesis, structure and properties // *Targets in heterocyclic systems. Chemistry and properties* / Eds O. A. Attanasi, D. Spinelly. Ital. Soc. Chem. 1999. V. 3. P. 467–526.
- [21] *Pavlyukova Yu. N., Nesterova O. M., Ilyushin M. A., Ostrovskii V. A.* Methylation of 5-nitrotetrazole sodium salt under phase-transfer catalysis conditions // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. V. 53. N 6/7. P. 733–736. <http://dx.doi.org/10.1007/s10593-017-2118-5>
- [22] *Zhao C.-X., He L., Qiao S. Z., Middelberg A. P. J.* Nanoparticle synthesis in microreactors // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 1463–1479. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>
- [23] *Nightingale A. M., deMello J. C.* Segmented flow reactors for nanocrystal synthesis // *Advanced Mater.* 2013. V. 25. N 13. P. 1813–1821. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203252>
- [24] *Mbwahnche R. C., Matyushkin L. B., Ryzhov O. A., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A.* Synthesis of quantum dot nanocrystals and plasmonic nanoparticles using a segmented flow reactor // *Optics and Spectroscopy*. 2017. V. 122. P. 48–51.
- [25] *Luo L., Yang M., Chen G.* Continuous synthesis of TiO<sub>2</sub>-supported noble metal nanoparticles and their application in ammonia borane hydrolysis // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 251. ID 117479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2022.117479>
- [26] *Wu H., Cheng Y., Fan Y., Lu X., Li L., Liu B., Li B., Lu S.* Metal-catalyzed hydrolysis of ammonia borane: Mechanism, catalysts, and challenges // *Int. J. Hydr. Energy*. 2020. V. 45. N 55. P. 30325–30340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.131>
- [27] *Sanyal U., Demirci U. B., Jagirdar B. R., Miele P.* Hydrolysis of ammonia borane as a hydrogen source: Fundamental issues and potential solutions towards implementation // *ChemSusChem*. 2011. V. 4. N 12. P. 1731–1739. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100318>
- [28] *Liu H., Vandu C. O., Krishna R.* Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries: Flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop // *Indust. & Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. N 14. P. 4884–4897. <https://doi.org/10.1021/ie049307n>
- [29] *Falconi C. J., Lehrenfeld C., Marschall H., Meyer C., Abiev R., Bothe D., Wörner M.* Numerical and experimental analysis of local flow phenomena in laminar Taylor flow in a square mini-channel // *Physics of Fluids*. 2016. V. 28. N 1. ID 012109. <https://doi.org/10.1063/1.4939498>
- [30] *Абиев Р. Ш., Лаврецов И. В.* Гидродинамика снарядного течения газожидкостной системы в капиллярах: сравнение теории и эксперимента // *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т. 45. С. 251–263 [*Abiev R. S., Lavretsov I. V.* Hydrodynamics of gas-liquid slug flow in capillaries: Comparing theory and experiment // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. P. 235–247].
- [31] *Abiev R. Sh.* Gas-liquid and gas-liquid-solid mass transfer model for Taylor flow in micro (milli) channels: A Theoretical approach and experimental proof // *Chem. Eng. J. Advances*. 2020. V. 4. ID 100065. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100065>
- [32] *Abiev R. Sh., Lavretsov I. V.* Hydrodynamics and mass transfer of Taylor flow of gas-liquid systems in micro channels: Theory and experiment // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 176–177. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.107>
- [33] *Hessel V., Löwe H., Schönfeld F.* Micromixers — a review on passive and active mixing principles // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. P. 2479–2501. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.11.033>
- [34] *Mielke E., Plouffe P., Koushik N., Eyholzer M., Gottsponer M., Kockmann N., Macchi A., Roberge D. M.* Local and overall heat transfer of exothermic reactions in microreactor systems // *React. Chem. Eng.* 2017. V. 2. P. 763–775. <https://doi.org/10.1039/c7re00085e>
- [35] *Wu K.-J., Nappo V., Kuhn S.* Hydrodynamic study of single- and two-phase flow in an advanced-flow reactor // *Indust. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 30. P. 7554–7564. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01444>
- [36] Пат. РФ 2342990 (опубл. 2009). Способ проведения массообменных и реакционных процессов в системах жидкость–жидкость, жидкость–газ и аппарат для его реализации (варианты).
- [37] Пат. РФ 2614283 (опубл. 2017). Устройство для диспергирования в жидкости капель или пузырей в микроканалах и способ его эксплуатации.

- [38] *Shevchenko N., Svetlov S., Abiev R.* Continuous-flow microfluidic device for synthesis of cationic porous polystyrene microspheres as sorbents of p-xylene from physiological saline // *J. Flow Chem.* 2021. V. 11. P. 751–762.  
<https://doi.org/10.1007/s41981-021-00142-9>
- [39] *Svetlov S. D., Abiev R. Sh.* Mathematical modeling of the droplet formation process in a microfluidic device // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 235. ID 116493.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116493>
- [40] *Kawase M., Suzuki T., Miura K.* Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. P. 4875–4879. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.032>
- [41] *Marchisio D. L., Barresi A. A., Garbero M.* Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation // *AIChE J.* 2002. V. 48. N 9. P. 2039–2050. <https://doi.org/10.1002/aic.690480917>
- [42] *Marchisio D. L., Rivautella L., Barresi A. A.* Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation // *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 1877–1887. <https://doi.org/10.1002/aic.10786>
- [43] *Baldyga J., Orciuch W.* Closure problem for precipitation // *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1997. V. 75A. P. 160–170.
- [44] *Schwarzer H.-C., Peukert W.* Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles // *AIChE J.* 2004. V. 50. P. 3234–3247.  
<https://doi.org/10.1002/aic.10277>
- [45] *Vacassy R., Lemaître J., Hofmann H., Gerlings J. H.* Calcium carbonate precipitation using new segmented flow tubular reactor // *AIChE J.* 2000. V. 46. P. 1241–1252.
- [46] *Patil S., Kate P. R., Deshpande J. B., Kulkarni A. A.* Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. ID 128711.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128711>
- [47] *Rollett A., Humphreys F., Rohrer G. S., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena. Second Ed. ELSEVIER, Oxford, UK, 2004. 574 p.
- [48] *Tanimu A., Jaenicke S., Alhooshani K.* Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A Review of methods and applications // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 792–821.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.161>
- [49] *Abiev R. S., Almjasheva O. V., Popkov V. I., Proskurina O. V.* Microreactor synthesis of nanosized particles: The Role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // *Chem. Eng. Res. Des.* 2022. V. 178. P. 73–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.003>
- [50] *Baldyga J., Bourne J. R.* Transport phenomena and hydrodynamics of complex flows // *Encyclopedia of Fluid Mechanics* / Ed. N. P. Cheremisinoff. V. 1. Gulf Publishing Company: Houston, TX, 1986. P. 145.
- [51] *Baldyga J., Bourne J. R.* Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47. P. 1839–1848.
- [52] *Baldyga J., Bourne J. R.* Turbulent mixing and chemical reactions. Wiley, Chichester, 1999. 864 p.
- [53] *Fournier M. C., Falk L., Villermaux J.* A New parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency — Experimental approach // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 22. P. 5053–5064.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00270-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00270-9)
- [54] *Ghanem A., Lemenand T., Della Valle D., Peerhossaini H.* Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods — A Review // *Chem. Eng. Res. Des.* 2014. V. 92. P. 205–228. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.013>
- [55] *Baldyga J., Bourne J. R.* Simplification of micromixing calculations: I. Derivation and application of a new model // *Chem. Eng. J.* 1989. V. 42. P. 83–92.
- [56] *Абиев П. Ш., Макушева И. В.* Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. С. 137–147 [Abiev R. Sh., Makusheva I. V. Effect of macro- and micromixing on processes involved in solution synthesis of oxide particles in high-swirl microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 141–151. <https://doi.org/10.1134/S0040579522020014>].
- [57] *Абиев П. Ш., Сироткин А. А.* О влиянии гидродинамических условий на микросмешение в микрореакторах со сталкивающимися струями // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. С. 11–25 [Abiev R. S., Sirotkin A. A. Effect of hydrodynamic conditions on micromixing in impinging-jets microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 9–22. <https://doi.org/10.1134/S0040579522010018>].
- [58] *Falk L., Commenge J.-M.* Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
- [59] Пат. РФ 2625981 (опубл. 2017). Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации.
- [60] Пат. РФ 2748446 (опубл. 2021). Способ получения нанопорошков феррита висмута.
- [61] Пат. РФ 2686193 (опубл. 2019). Струйный микрореактор со сталкивающимися пульсирующими струями и способ управления им.
- [62] Пат. РФ 2736287 (опубл. 2020). Микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов.
- [63] Пат. РФ 2741735 (опубл. 2021). Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками.
- [64] Пат. РФ 2744173 (опубл. 2021). Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками.
- [65] Пат. РФ 2746392 (опубл. 2021). Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками.



- [66] Пат. РФ 2748486 (опубл. 2021). Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками.
- [67] Fedorenko N. Yu., Abiev R. Sh., Kudryashova Yu. S., Ugol'kov V. L., Khamova T. V., Mjakin S. V., Zdravkov A. V., Kalinina M. V., Shilova O. A. Comparative characteristics of xerogels based on zirconium dioxide obtained by the method of joint deposition of hydroxides in a volume and a microreactor with counter swirled flows // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 13006–13013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.174>
- [68] Albadi Y., Ivanova M. S., Grunin L. Y., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Izotova S. G., Nevedomskiy V. N., Abiev R. S., Popkov V. I. The Influence of Coprecipitation technique on the structure, morphology and dual-modal proton relaxivity of GdFeO<sub>3</sub> nanoparticles // *Inorganics*. 2021. V. 9. 39. <https://doi.org/10.3390/inorganics9050039>
- [69] Абиев Р. Ш., Здравков А. В., Кудряшова Ю. С., Александров А. А., Кузнецов С. В., Федоров П. П. // Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками // *ЖНХ*. 2021. Т. 66. № 7. С. 1–6 [Abiev R. Sh., Zdravkov A. V., Kudryashova Yu. S., Alexandrov A. A., Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. // Synthesis of calcium fluoride nanoparticles in a microreactor with intensely swirling flows // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 7. P. 1049–1054].
- [70] Федоров П. П., Осико В. В. Связь ограничения кристаллов с механизмом их образования // *Докл. АН*. 2019. Т. 488. С. 253–255. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255> [Fedorov P. P., Osiko V. V. Relationship between the faceting of crystals and their formation mechanism // *Dokl. Phys.* 2019. V. 64. P. 353–355. <https://doi.org/10.1134/S1028335819090076>].
- [71] Thoma R. E. Phase diagrams of binary and ternary fluoride systems // *Advances in molten salt chemistry* / Eds J. Braunstein, G. Mamantov, G. P. Smith. V. 3. New York; London: Plenum Press, 1975. 275 p.
- [72] Ludekens W. L. W., Welch A. J. E. Reactions between metal oxides and fluorides: Some new double-fluoride structures of type ABF<sub>3</sub> // *Acta Cryst.* 1952. V. 5. P. 841. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52002240>
- [73] Li W., Huang H., Mei B., Wang C., Liu J., Wang S., Jiang D., Su L. Fabrication, microstructure and laser performance of Yb<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> transparent ceramics // *Ceram. Int.* B. 2020. V. 46. P. 19530–19536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003>
- [74] Liu Z., Jia M., Yi G., Mei B., Jing Q., Liu P. Fabrication and microstructure characterizations of transparent Er:CaF<sub>2</sub> composite ceramic // *J. Am. Ceram. Soc.* 219. V. 102. N 1. P. 285–293. <https://doi.org/10.1111/jace.15902>
- [75] Wan Z., Li W., Mei B., Liu Z., Yang Y. Fabrication and spectral properties of Ho-doped calcium Fluoride transparent ceramics // *J. Lumin.* 2020. V. 223. 117188. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117188>
- [76] Yang Y., Li W., Mei B., Song J., Yi G., Zhou Z., Liu J. Synthesis and enhanced upconversion luminescence upon two-wavelength excitation of Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> transparent ceramics // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.010>
- [77] Zhou Z., Li W., Song J., Mei B., Yi G., Yang Y. Application of Judd–Ofelt theory in analyzing Nd<sup>3+</sup> doped SrF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> transparent ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. N 7. P. 2446–2452. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033>
- [78] Барабаш В. М., Абиев Р. Ш., Кулов Н. Н. Обзор работ по теории и практике перемешивания // *Теорет. основы хим. технологии*. 2018. Т. 52. С. 367–383. <https://doi.org/10.1134/S0040357118040024> [Barabash V. M., Abiev R. S., Kulov N. N. Theory and practice of mixing: A Review // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 473–487. <https://doi.org/10.1134/S004057951804036X>].
- [79] Abiev R. Sh. Mass transfer intensification by means of resonance oscillations in a pulsation apparatus with a central tube with and without nozzles // *Chem Eng. Proc.: Process Intensification*. 2021. V. 180. ID 108686. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108686>
- [80] Абиев Р. Ш., Вдовец М. З., Ромащенко Н. Д., Масликов А. В. Интенсификация процессов массопереноса при проведении химической реакции в многофазных системах с использованием метода резонансного пульсационного перемешивания // *ЖПХ*. 2019. Т. 92. С. 1309–1319. <https://doi.org/10.1134/S0044461819100104> [Abiev R. Sh., Vdovets M. Z., Romashchenkova N. D., Maslikov A. V. Intensification of mass transfer processes with the chemical reaction in multi-phase systems using the resonance pulsating mixing // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 1399–1409. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100100>].
- [81] Vasilev M. P., Abiev R. Sh. Intensity and efficiency of droplet dispersion: Pulsating flow type apparatus vs. static mixers // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. V. 137. P. 329–349. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.07.029>
- [82] Abiev R. S., Galushko A. S. Bubbles size and mass transfer in a pulsating flow type apparatus with gas-liquid mixture // *J. Flow Chem.* 2021. V. 11. P. 369–391. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00177-y>
- [83] Пат. РФ 2262008 (опубл. 2005). Вихревой струйный аппарат и способы его включения (варианты).
- [84] Abiev R. S., Kozlov V. V. Investigation of foam concrete properties, produced by means of vortex jet apparatus // *New Materials, Compounds and Applications*. 2018. V. 2. N 1. P. 71–80.

- [85] *Abiev R. Sh.* Fabrication of foam concrete by use of novel foam generator — vortex jet apparatus: Study of foam concrete properties // *Ind. Processes Technol.* 2023. V. 3. N 1 (8). P. 69–93.
- [86] *Höfken M., Bischof F., Durst F.* Novel hyperboloid stirring and aeration system for biological and chemical reactors // *Ind. Applications Fluid Mechanics.* 1991. V. 132. N 47. P. 47–56.
- [87] *Nouri J. M., Whitelaw J.* Flow Characteristics of hyperboloid stirrers // *Canad. J. Chem. Eng.* 1994. V. 72. N 10. P. 782–791.
- [88] *Höfken M., Zähringer K., Bischof F.* Stirring and aeration system for the upgrading of small waste water treatment plants // *Water Sci. Technol.* 1994. V. 29. P. 149–156.
- [89] Пат. РФ 2683078 (опубл. 2019). Перемешивающее устройство.
- [90] Пат. РФ 2738083 (опубл. 2020). Перемешивающее устройство.
- [91] *Григорьева А. Н., Абиев Р. Ш.* Исследование процесса суспендирования с использованием конической мешалки производства АО «Астерион» на примере процесса нейтрализации серной кислоты на предприятии ОАО «Святогор» // *Золото и технологии.* 2020. Т. 3. С. 112–116.
- [92] Пат. РФ 2379098 (опубл. 2010). Пульсационно-центробежный смеситель.
- [93] *Abiev R.* Process intensification in chemical engineering: General trends and Russian contribution // *Rev. Chem. Eng.* 2021. V. 37. N 1. P. 69–97. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0040>