

УДК 66.021.3+621.69;54.052;546.06

ВЛИЯНИЕ МАКРО- И МИКРОСМЕШЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ РАСТВОРНОГО СИНТЕЗА ЧАСТИЦ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОАППАРАТАХ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2022 г. Р. Ш. Абиев^{a, b, *}, И. В. Макушева^{a, b}

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., д. 26,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

В работе проведено сравнительное исследование макро- и микросмешения в 1 л лабораторном стакане, 0.5 л колбе с магнитной мешалкой и в микрореакторе (двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками, микро-ВСА), с использованием двух методов: ввода 4 М раствора NaOH в 0.05 М раствор HCl (для исследования макросмешения), и йодид-иодатная методика (для исследования микросмешения). Для определения характера смешения во всех случаях, и для расчета объема зоны смешения в микро-ВСА использовался метод фотографирования потока. Полученные результаты показали, что даже макросмешение при использовании магнитной мешалки неудовлетворительное, а качество микросмешения (определяемое по индексу сегрегации) в 0.5 л лабораторной колбе с магнитной мешалкой до 250 раз хуже, чем в микро-ВСА. Полученные результаты имеют большое значение для понимания влияния условий микросмешения на синтез наноразмерных частиц из растворов.

Ключевые слова: растворный синтез, микрореактор, магнитная мешалка

DOI: 10.31857/S0040357122020014

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно возрос интерес к использованию микрореакторных методов синтеза наноразмерных частиц, как одной из разновидностей золь-гель метода, и более конкретно – метода совместного осаждения [1–5].

По своей сущности микрореакторный синтез наноразмерных частиц является разновидностью совместного осаждения, т.е. относится к золь-гель технологиям [6, 7]. При этом, в отличие от традиционного “капельного” метода (прямого или обратного соосаждения), в микрореакторном синтезе растворы солей и осадителя подаются с равными (или сопоставимыми) расходами. Ниже будет показано, что это позволяет существенно повысить качество микросмешения, а значит, и добиться получения наночастиц с размерами, не превышающими 50 нм, с однородными составом, структурой и свойствами.

В большинстве случаев при интенсивном смешении растворов удается получить аморфные частицы, которые подлежат последующей промывке, сушке и термообработке для формирования

кристаллической фазы [4, 8]. В ряде случаев (например, в реакциях замещения при формировании фторидов [5], при формировании магнетита) продукт реакции имеет кристаллическую форму.

Среди микрореакторных методов синтеза следует выделить два больших класса: 1) синтез в однофазных потоках [3–5, 8–12]; 2) синтез в двухфазных потоках, преимущественно при тейлоровском (снарядном) режиме течения в микроканалах [4, 13, 14].

В данной работе основное внимание сконцентрировано на процессах синтеза в однофазных потоках. Несколько видов оксидных материалов синтезировано, в частности, в микрореакторах со сталкивающимися струями [4, 8, 11].

Недавно начались исследования синтеза наночастиц в микрореакторах с интенсивно закрученными потоками (другое название – микромаштабные вихревые струйные аппараты, микро-ВСА), направленные на изучение различных аспектов данного процесса:

1) состав, характеристики, структура, свойства частиц, полученных в микро-ВСА;

2) гидродинамика процессов макро- и микро-смешения в микро-ВСА;

3) массоперенос в микро-ВСА.

В микро-ВСА синтезировано несколько видов соединений с различной структурой, включая флюорит [5], магнетит, иттрий-алюминиевый гранат, феррит цинка, феррит висмута, диоксид циркония.

Полученные наночастицы обладают размерами от 15 до 50 нм, отличаются высокой чистотой продукта, узким распределением размеров. В настоящее время проводятся исследования, в которых обнаружены особенности частиц, получаемых синтезом в микро-ВСА; в частности, измерения дзета-потенциала t - ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , выявили преобладание кислотных центров Брэнстеда (для образцов, полученных “капельным” соосаждением, преобладают кислотные центры Льюиса). Кроме того, образцы ксерогеля, полученные в микро-ВСА, состоят из более мелких агломератов с четкими границами, причем максимальный размер агрегатов почти вдвое меньше, чем для образцов, полученных “капельным” соосаждением.

Исследования гидродинамики и массопереноса в микро-ВСА находятся преимущественно на начальной стадии, поскольку на данный момент отсутствуют все необходимые соотношения, связывающие кинетику нуклеации и роста частиц, гидродинамические и массообменные характеристики оборудования. Учитывая сложность и комплексность глобальной задачи, которая подразумевает объединение трех обозначенных выше пунктов, ее окончательное решение на данном этапе не представляется возможным. Необходимо накопить достаточный объем экспериментальных данных и теоретических соотношений, позволяющих установить как внутри-, так и междисциплинарные связи (см. п. 1–3 выше).

В частности, необходимо выяснить влияние гидродинамики, главным образом, качества микро-смешения, на характеристики синтезируемых частиц. Кроме того, необходимо сопоставить гидродинамическую обстановку в традиционных устройствах для растворного синтеза с характеристиками получаемых в них наночастиц.

Принято различать три уровня (масштаба) перемешивания – макроперемешивание, мезо-перемешивание и микроперемешивание [1].

Макроперемешивание соответствует масштабу аппарата или перемешивающего устройства. Оно определяет условия переноса вещества крупномасштабной конвекцией по всем объему реактора, т.е. средней скоростью движения макрообъемов. Основной характеристикой макроперемешивания является кривая распределения времени пребывания, которая характеризует продолжительность нахождения макрообъемов жидкости в аппарате и отвечает за перенос макрообъемов жидкости от зон без перемешивания к зонам с высокой скоростью диссипации энергии.

Мезо-перемешивание имеет место на промежуточном уровне и отвечает за крупномасштабный турбулентный перенос между вводимым в аппарат энергонесущим потоком и окружающей его средой. Быстрая химическая реакция обычно протекает вблизи точки ввода (зона “питания”, ввода “свежего” потока), формирующей “облако” с высокой концентрацией продукта вокруг вводимого потока. Это облако является промежуточным масштабом между уровнем микроперемешивания и размером реактора. Пространственная эволюция облака может быть идентифицирована как процесс турбулентной диффузии. Мезо-перемешивание характеризуется как инерционно-конвективный процесс дезинтеграции больших вихрей, когда влияние молекулярной диффузии почти полностью отсутствует. В качестве количественных характеристик мезо-перемешивания используют кинетическую энергию турбулентности k , масштаб длины турбулентных флуктуаций L , и их сочетание, выраженное коэффициентом турбулентной диффузии D_t . Вместе с тем, мезо-перемешивание зависит и от конкретных условий, таких как диаметр трубы подачи реагентов, отношение скорости питания и средней скорости среды в аппарате.

Микроперемешивание – микромасштабный уровень перемешивания в традиционных аппаратах, состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости, который ускоряет распад агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба [15]. Селективность реакций, в конечном счете, зависит от микроперемешивания, т.е. от условий контакта реагентов на молекулярном уровне. Этот механизм включает вовлечение и деформацию вихрей колмогоровского масштаба λ_k , и является лимитирующим процессом в уменьшении локальных градиентов концентрации. Количественными характеристиками являются время микроперемешивания t_m , связанное со скоростью диссипации энергии ϵ [15]: чем выше ϵ , тем лучше микроперемешивание и выше селективность быстропротекающих реакций.

В настоящее время разработано пять разновидностей микро-ВСА. В данной работе исследованы некоторые аспекты гидродинамики двухступенчатого микро-ВСА и проведено сравнение с макро- и микро-смешением в лабораторном стакане с магнитной мешалкой.

Следует отметить, что вопросам нуклеации, в том числе гетерогенной, уделено немало внимания в работах [16–31], тогда как проблеме микро-смешения и массопереноса при растворном синтезе пока что посвящено лишь небольшое число публикаций [32–34].

Авторы отдают себе отчет в том, что данная работа отвечает пока что лишь на некоторые частные вопросы. Вместе с тем, крайне важным, по мнению авторов, является выявление недостатков традиционных методов перемешивания, применяемых в химии растворов, с точки зрения “не-

идеальности” смешения. Полученные результаты, по нашему мнению, позволяют увидеть более отчетливую связь между гидродинамической обстановкой и массообменом в реакторе, с одной стороны, и процессами нуклеации, роста, агрегирования и агломерации – с другой стороны. В ближайшее время планируется найти обоснованные ответы на ряд других вопросов, связывающих указанные процессы.

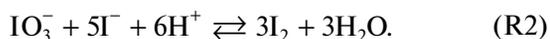
Цель работы – продемонстрировать на основе экспериментальных методов низкое качество макро- и микросмешения в традиционных процессах синтеза наночастиц из растворов (даже на лабораторном масштабе), а также получить экспериментальное обоснование полученных ранее результатов с учетом гидродинамических особенностей микрореакторов с интенсивно закрученными потоками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проводили три серии экспериментов: 1 – исследование микросмешения и скорости диссипации энергии в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками; 2 – исследование макросмешения в лабораторном стакане с магнитной мешалкой; 3 – исследование микросмешения в лабораторной колбе с магнитной мешалкой.

1. Экспериментальное исследование микросмешения и скорости диссипации энергии в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками

Исследование микросмешения в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками (микро-ВСА) (рис. 1) было проведено с использованием йодид-йодатной методики, подробности которой описаны в [35–37]. В ней используются параллельные конкурирующие реакции Вилермо–Душмана – реакции нейтрализации (R1) и окислительно-восстановительной (R2):



Метод основан на измерении чувствительного к перемешиванию выхода йода, который зависит от конкуренции между нейтрализацией кислоты, и ее ролью в освобождении йода в реакции Душмана.

Реакция (R2) быстрая, имеет тот же порядок времени, что и микросмешение, но гораздо медленней реакции (R1).

Предварительно готовится смесь растворов йодида I^- и иодата IO_3^- в буферном растворе $\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{H}_3\text{BO}_3$, а также раствор серной кислоты, который является поставщиком протонов H^+ в реакции (R1) и (R2). Концентрация кислоты должна

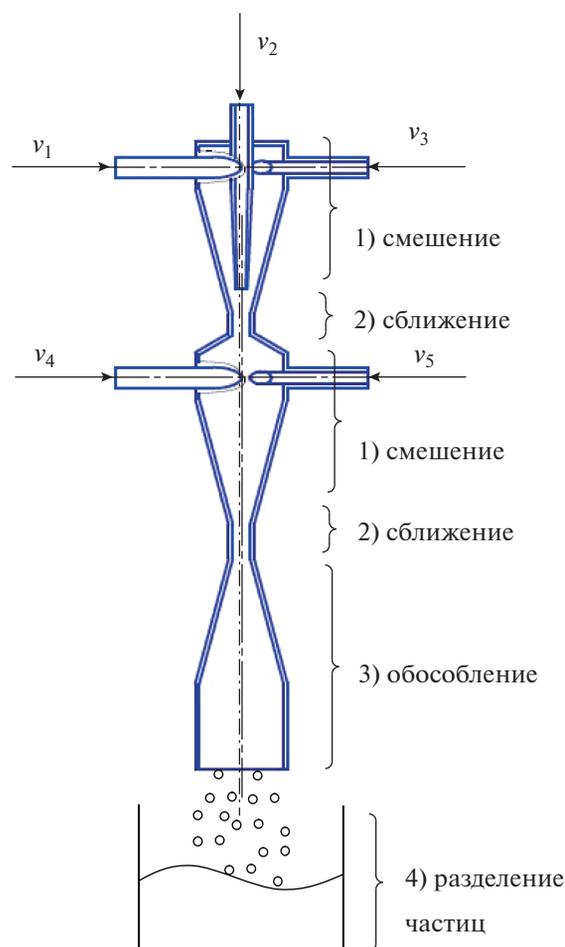


Рис. 1. Схема двухступенчатого микрореактора с закрученными потоками (микро-ВСА).

быть фиксированной, чтобы обеспечить стехиометрический недостаток протонов по отношению к ионам бора.

В случае идеального микросмешения, кислота расходуется только в первой реакции (R1), которая протекает существенно быстрее окислительно-восстановительной реакции (R2). Вторая реакция при этом не может протекать в силу стехиометрического недостатка серной кислоты.

В случае плохого микросмешения время распределения серной кислоты может оказаться больше характерного времени окислительно-восстановительной реакции t_{r2} . В результате возникает локальное пересыщение некоторых локальных объемов реактора серной кислотой, которая, после участия в реакции (R1) с ионами бора, способна реагировать с ионами йодида и иодата, с образованием йода I_2 .

Таким образом, образование йода является мерой сегрегации жидкости на микромасштабном (сопоставимом с молекулярным) уровне. В

Таблица 1. Фотографии течения в двухступенчатом микро-ВСА при различных расходах растворов*

$Q_1 = Q_2 =$ = 0.18 л/мин	$Q_1 = Q_2 =$ = 0.5 л/мин	$Q_1 = Q_2 =$ = 0.95 л/мин	$Q_1 = Q_2 =$ = 1.6 л/мин	$Q_1 = Q_2 =$ = 2.3 л/мин	$Q_1 = Q_2 =$ = 2.7 л/мин
Коэфф. заполнения верхней камеры $\varphi_{up} = 15\%$	Коэфф. заполнения верхней камеры $\varphi_{up} = 29\%$	Полное заполнение верхней камеры ($\varphi_{up} = 100\%$). Наличие пузырей	Полное заполнение верхней камеры $\varphi_{up} = 100\%$. Наличие пузырей только при пуске	Полное заполнение верхней камеры ($\varphi_{up} = 100\%$)	Полное заполнение верхней камеры ($\varphi_{up} = 100\%$)
Коэфф. заполнения нижней камеры $\varphi_{low} = 40\%$	Коэфф. заполнения нижней камеры $\varphi_{low} = 72\%$	Полное заполнение нижней камеры ($\varphi_{low} = 100\%$). Много пузырей в ней	Полное заполнение нижней камеры ($\varphi_{low} = 100\%$). Наличие пузырей только при пуске	Полное заполнение нижней камеры ($\varphi_{low} = 100\%$)	Полное заполнение нижней камеры ($\varphi_{low} = 100\%$)

* Обозначения на рисунках: \times Патрубок заглушен; \rightarrow раствор подается в патрубок с расходом Q_1 ; \leftarrow раствор подается в патрубок с расходом Q_2 .

этой системе йод может далее реагировать с иодидом, формируя ионы трийодида I_3^- :



Концентрация трийодида может быть легко измерена при помощи UV/vis-спектрофотометрии на длине волны 353 нм и определена по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\left[I_3^- \right] = \frac{OD}{\epsilon_{353} L_{opt}} \quad (1)$$

Кроме того, производилось фотографирование микро-ВСА при разных расходах подаваемых растворов, которые при этом были равны друг другу ($Q_1 = Q_2$). Фотографирование позволило также определить объем зоны микросмешения $V_{\mu m}$ в верхней камере (см. формулу (2)).

В данном исследовании буферный (борат-йодид-йодатный) раствор и раствор серной кислоты подавали через верхние тангенциальные патрубки микро-ВСА, как показано в табл. 2. Объем верхней камеры аппарата $V_{up} = 3.75$ мл, нижней $V_{low} = 3.85$ мл.

Для определения скорости диссипации энергии (см. формулы (7) и (8)) измеряли потери дав-

ления и расходы в каждом из патрубков, на выходе аппарата давление поддерживалось атмосферным. Потери давления измеряли при помощи манометров Элемер с погрешность $\pm 0.2\%$. Расходы растворов Q_1 , Q_2 определяли при помощи электромагнитных расходомеров Badger Meter M-series M2000 (погрешность не более 3%).

2. Экспериментальное исследование процесса макросмешения в лабораторном стакане с магнитной мешалкой

Для демонстрации существенной неравномерности макро- и микросмешения при использовании одного из наиболее распространенных методов химии растворов – в лабораторном стакане с магнитной мешалкой – были выполнены исследования макро- и микросмешения.

Для изучения макросмешения использовался реактор в виде лабораторного стакан цилиндрической формы объемом 1 л, перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой ULAB US-1500S с якорем (диаметр 7 мм, длина 25 мм). Лабораторный стакан заполняли 1 л 0.05 М раствора HCl (уровень жидкости составлял 142 мм), а сверху через стеклянное сопло диаметром 0.5 мм,

Таблица 2. Фотографии лабораторного стакана с 0.05 М раствором HCl при перемешивании магнитной мешалкой и подаче 4 М раствора NaOH при различных частотах вращения

n , об/мин	t , с		
	0	30	120
200			
400			
600			

установленное на высоте 30 мм над зеркалом жидкости по центру стакана, при помощи перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5201 с расходом 1.45 ± 0.22 л/мин (около 50 капель/мин) подавали 4 М раствор NaOH, подкрашенный спиртовым раствором фенолфталеина.

3. Экспериментальное исследование процесса микросмешения в лабораторной колбе с магнитной мешалкой

Во второй серии экспериментов исследовался процесс микросмешения (с использованием йодид-иодатной методики) в лабораторной конической колбе объемом 0.5 л при перемешивании магнитной мешалкой. В колбу заливали 250 мл буферного раствора, запускали мешалку (размеры якоря мешалки: диаметр 7 мм, длина 25 мм) с заданной частотой вращения, после чего при помощи шприца впрыскивали 1 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Размер колбы: внутренний диаметр нижней части 82 мм, внутренний диаметр верхней части 47 мм, высота колбы 147 мм. В экспериментах варьировали частоту вращения (200, 300, 600, 1000 об./мин). Пробы отбирали через 0.5, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин после впрыска раствора кислоты.

Методика определения концентрации такая же, как в первой серии экспериментов – с использованием спектрофотометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. При исследовании микросмешения в двухступенчатом микро-ВСА объем зоны микросмешения $V_{\mu m}$ в верхней камере был рассчитан по формуле:

$$V_{\mu m} = \Phi_{up} V_{up}. \quad (2)$$

Время пребывания в верхней камере составляет

$$t_{res} = \frac{V_{\mu m}}{Q_1 + Q_2}. \quad (3)$$

В табл. 1 представлены фотографии установившегося течения в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками, а также значения расходов и описание характера течения (наличие пузырей, степень заполнения камеры).

Из рис. 2а следует, что даже наименьшее время пребывания (около 40 мс) является достаточным для того, чтобы химическая реакция осаждения (для гомогенной нуклеации) или формирование зародыша с размером больше критического (для гетерогенной нуклеации) завершилась за это время (оценка длительности этих процессов составляет порядка 1 мс). С другой стороны, для йодид-иодатной методики увеличение времени пребывания имеет косвенное влияние, и такое увеличение связано со снижением суммарного расхода растворов $Q = Q_1 + Q_2$, а удельная скорость диссипации энергии при турбулентном режиме, как из-

вестно, пропорциональна кубу расхода: $\epsilon \propto Q^3$, откуда следует $t_{res} \propto \epsilon^{-1/3}$. Этим объясняется возрастание индекса сегрегации X_s с увеличением t_{res} . Наиболее адекватной временной характеристикой, отражающей смешение на микроуровне, является время микросмешения.

Временем микросмешения принято называть характерное время диссипации [38] (смешения на молекулярном уровне) агрегатов одного раствора в другом (например, раствора серной кислоты в буферном растворе). Если время микросмешения t_m при использовании йодид-иодатной методики одного порядка или больше, чем характерное время наиболее медленной реакции t_{r2} (R2) ($t_m > t_{r2}$), то агрегаты серной кислоты успевают вовлечься в буферный раствор, что приводит сначала к образованию борной кислоты по реакции (R1), а затем, к протеканию реакции (R2) с ионами йодида и иодата с образованием молекул йода.

Одним из результатов работы [36] является аппроксимация (4), связывающая время микросмешения t_m со средней скоростью диссипации энергии ϵ для различных типов микрореакторов:

$$t_m = 0.15\epsilon^{-0.45}. \quad (4)$$

Из анализа определения средней скорости диссипации энергии было найдено [36], что для ламинарного течения время микросмешения связано с ϵ следующим образом:

$$t_m \propto \epsilon^{-1/2}. \quad (5)$$

Действительно, затраты мощности на перемешивание $N \propto v^2$, где v – характерная скорость; при этом $\epsilon \propto N$, $t_m \propto v^{-1}$, откуда следует уравнение (5). Отметим, что уравнение (4) качественно совпадает с уравнением (5).

Для турбулентного режима течения Балдыгой и Борном [39] на основе теории турбулентности Колмогорова получено соотношение для времени микросмешения

$$t_m = 17.24 \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где ν – кинематическая вязкость жидкости, m^2/c .

С ростом значения ϵ уменьшается время микросмешения, как следует из (6) (отметим, что для исследованного микрореактора в преобладающем большинстве случаев режим течения турбулентный), а значит, выше качество микросмешения, характеризуемое более низкими значениями X_s .

На рис. 2б представлены результаты экспериментов по определению влияния ϵ на индекс сегрегации в двухступенчатом микро-ВСА. Затраты мощности N (Вт) на подачу растворов определяли по формуле

$$N = Q_1 \Delta p_1 + Q_2 \Delta p_2, \quad (7)$$

где Δp_1 , Δp_2 – потери давления, измеренные в каждом из патрубков для подачи исходных растворов, Па.

На основе предварительных расчетов в программе Comsol Multiphysics сделан вывод о том, что энергия диссипируется преимущественно в горловине и в зоне между соплом и горловиной; суммарный объем этих зон в исследованном реакторе составляет $V_{noz} = 0.35$ мл.

Значение ϵ_{noz} для двухступенчатого микро-ВСА определяли по известной формуле

$$\epsilon_{noz} = \frac{N}{\rho V_{noz}} \quad (8)$$

где ρ – плотность растворов, кг/м³.

Экспериментальные зависимости индекса сегрегации X_s от удельной скорости диссипации энергии в горловине двухступенчатого микрореактора с закрученными потоками ϵ представлены на рис. 2б, из которых можно сделать следующие выводы: 1) при подаче одного из растворов в осевой патрубок достигается более высокое качество микросмешения, чем при подаче обоих растворов через тангенциальные патрубки; 2) даже при более низких расходах (и более низких значениях ϵ) при подаче одного из растворов в осевой патрубок достигается индекс сегрегации X_s не выше 0.05–0.1 (наилучшее значение X_s составляет 1.9×10^{-3}), что свидетельствует о существенно лучших условиях микросмешения, чем в исследованном аппарате с магнитной мешалкой (см. ниже).

Более высокое качество микросмешения при подаче одного из растворов в осевой патрубок связано, по-видимому, с тем, что в этом случае процесс смешения растворов начинается в зоне, расположенной на выходе из сопла, т.е. перед горловиной, где уровень ϵ достаточно высокий. При этом увеличение скорости растворов не приводит к столь быстрому улучшению качества смешения (тангенс угла наклона линии 2 на рис. 2б равен -0.215 , тогда как для линии 1 на рис. 2б тангенс угла наклона -0.49), поскольку смешение всегда происходит в маленьком объеме – преимущественно перед горловиной и внутри нее.

В случае подачи растворов через два тангенциальных патрубка смешение начинается в широкой части конфузора, где тангенциальная и аксиальная компоненты скорости небольшие, а значит, и уровень ϵ довольно низкий. Это и является причиной недостаточно интенсивного микросмешения. По мере увеличения скорости растворов объем зоны интенсивного микросмешения возрастает, что, вероятно, и ведет к быстрому уменьшению X_s .

Время микросмешения t_m для двухступенчатого микрореактора с закрученными потоками, найденное по формуле (6), оказалось в интервале от 0.1 мс (для максимальных расходов $Q_1 = Q_2 = 3.085$ л/мин) до 2.8 мс (для $Q_1 = Q_2 = 0.3$ л/мин).

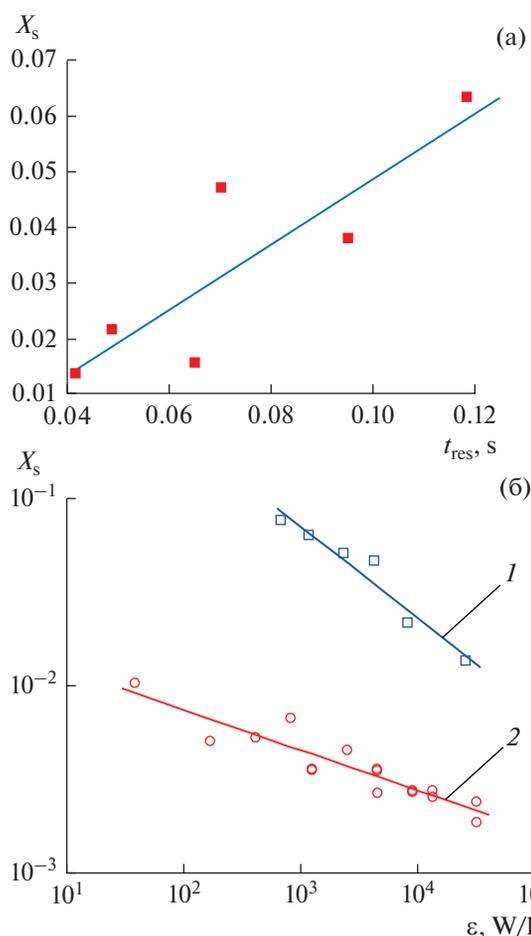


Рис. 2. Зависимость индекса сегрегации X_s от времени пребывания t_{res} (с) в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками (а) и от удельной скорости диссипации энергии в горловине реактора ϵ (Вт/кг) (б). (а) – подача растворов в верхние тангенциальные патрубки; точки – экспериментальные данные, прямая – линейная корреляция ($X_s = 0.589 t_{res} - 0.01$); (б) – точки – экспериментальные данные, линии: 1 – подача растворов в верхние тангенциальные патрубки ($X_s = 2.109\epsilon^{-0.49}$); 2 – подача растворов в верхний тангенциальный (буферный раствор) и осевой (раствор H_2SO_4) патрубки ($X_s = 0.020\epsilon^{-0.215}$).

Таким образом, даже при довольно умеренных расходах (0.7 л/мин) достигается время микросмешения 1 мс, что благоприятствует высококачественному смешению на микроуровне и способствует формированию наноразмерных частиц без примесных фаз (если таковые могут образоваться в реакциях).

2. При исследовании макросмешения в лабораторном стакане с магнитной мешалкой полная нейтрализация (определялась по началу изменения окраски на малиновую во всем объеме) наступала через 33 мин (200 об/мин), 30 мин (400 об/мин) и 26 мин (600 об/мин).

Результаты исследования представлены в табл. 2. Когда в стакан попадает капля раствора NaOH, вокруг шнура образуется спираль (чем ниже ско-

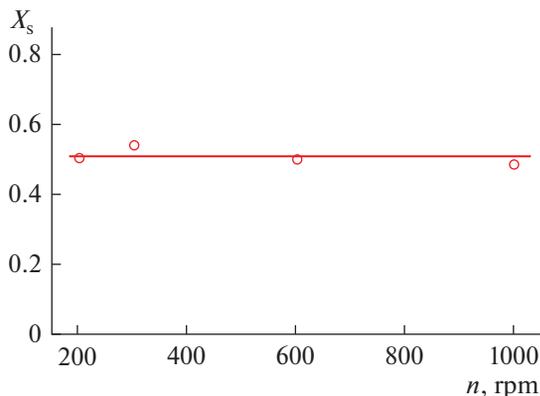


Рис. 3. Зависимость индекса сегрегации X_s от частоты вращения n (об/мин) магнитной мешалки в лабораторной колбе (объем раствора 250 мл).

рость, тем шире спираль и тем дольше она вращается именно как спираль, не дезинтегрируется, что объясняется пониженной окружной скоростью, а значит, и сниженной скоростью конвективного механизма массопереноса). А в самом конце процесса раствор довольно резко становится малиновым, при этом рН раствора переходил пороговое значение 7.0. Как видно из фотографий (табл. 2), во всех случаях в стакане образуется центральный закрученный шнур, который сохраняется в течение продолжительного времени. Для частоты вращения мешалки 600 об/мин хорошо видна динамика проникновения шнура с повышенной концентрацией щелочи вниз: на начальной стадии поступающая щелочь успевает распределиться в объеме раствора кислоты ($t = 0$), а в дальнейшем скорость поступления новых порций щелочи превышает скорость ее расходования в реакции нейтрализации, что и приводит к продвижению низа окрашенной части шнура по направлению к дну стакана.

С уменьшением частоты вращения макросмешение ухудшается, что видно по образованию окрашенных (т.е. обладающих повышенной концентрацией щелочи) вторичных вихрей в верхней части аппарата. Интересно отметить, что за 30 мин в раствор кислоты вводилось 43.5 мл раствора щелочи, что в 3.5 раза превышает стехиометрическое количество NaOH, т.е. основная масса щелочи оказалась сосредоточенной в осевом шнуре (см. фото в табл. 2). Это является еще одним свидетельством высокой неравномерности распределения вводимой щелочи в смеси растворов на макромасштабном уровне.

Таким образом, проведенные в этой серии эксперименты продемонстрировали низкое качество макросмешения в лабораторном стакане при использовании магнитной мешалки.

3. При исследовании микросмешения в лабораторной колбе с магнитной мешалкой во всех экспериментах, независимо от времени отбора пробы в указанном интервале, как и ожидалось, были

получены практически одинаковые значения оптической плотности смеси. Это означает, что обе реакции происходили значительно быстрее, чем отбиралась первая проба. Кроме того, оказалось, что индекс сегрегации практически не зависит от частоты вращения n (в исследованном диапазоне n), и составляет $X_s = 0.507 \pm 0.024$ (рис. 3). Напомним, что значение $X_s = 0$ соответствует идеальному микросмешению, значение $X_s = 1$ – полной сегрегации на микроуровне. Значение порядка 0.5 является чрезвычайно высоким и соответствует состоянию, близкому к крайней степени сегрегации. Для сравнения: в двухступенчатом микро-ВСА получены значения $X_s = 0.002–0.01$ (см. рис. 2б, линия 2), т.е. от 50 до 253 раз ниже, причем в микро-ВСА процесс микросмешения контролируется введенной в аппарат энергией (определяемой расходами растворов), а в стакане с магнитной мешалкой – не зависит от введенной энергии (и от определяющей ее частоты вращения).

Таким образом, перемешивание в лабораторных реакторах с использованием магнитной мешалки является крайне неэффективным процессом, не пригодным для проведения такой тонкой операции как синтез наноразмерных частиц в растворах, поскольку при такой организации процесса качество как макро-, так и микросмешения крайне низкое.

Расчеты показывают, что удельная скорость диссипации энергии ϵ в лабораторном реакторе объемом 1 л с магнитной мешалкой варьируются от $\epsilon = 1.37 \times 10^{-4}$ Вт/кг (при $n = 200$ об/мин) до $\epsilon = 0.017$ Вт/кг (при $n = 1000$ об/мин). Центробежные числа Рейнольдса в указанном лабораторном реакторе составляли от 2100 до 10400, что соответствует умеренно развитому турбулентному режиму. Следует отметить для сравнения, что в промышленных и даже в относительно крупномасштабных лабораторных аппаратах значения ϵ выше на несколько порядков и варьируются от 0.1 до 10–15 Вт/кг.

Так, в работе [40] удельная скорость диссипации энергии при использовании турбинной мешалки Раштона (диаметр аппарата $D = 300, 400$ мм с отношением диаметра аппарата к диаметру мешалки $D/d = 3$) составила: при перемешивании воды от $\epsilon = 0.132$ Вт/кг (при $D = 300$ мм, $n = 300$ об/мин) до $\epsilon = 8.75$ Вт/кг (при $D = 400$ мм, $n = 600$ об/мин), при перемешивании водного раствора глицерина (кинематическая вязкость $\nu = 3 \times 10^{-4}$ м²/с) $\epsilon = 2.66$ Вт/кг (при $D = 400$ мм, $n = 600$ об/мин), $\epsilon = 13.9$ Вт/кг (при $D = 400$ мм, $n = 850$ об/мин). Числа Рейнольдса при этом составляли от 53500 до 189300.

В связи с этим, представляется логичным заменить магнитную мешалку на более эффективную, применяемую в промышленности турбинную мешалку (Rushton turbine). Детальные исследования, проведенные финскими коллегами [41], показали (рис. 4), что распределение скорости

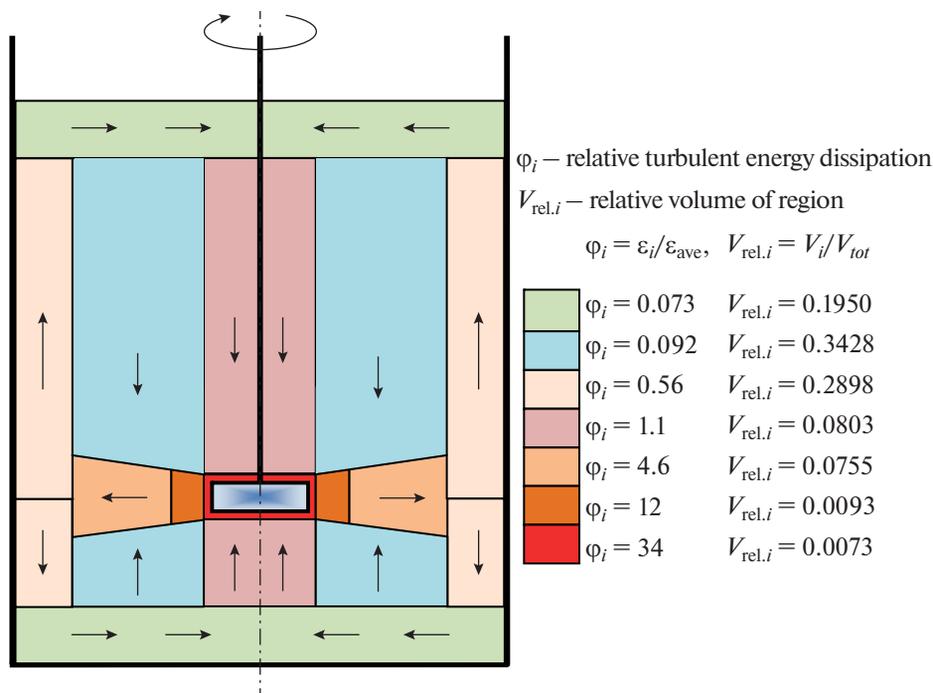


Рис. 4. Распределение по зонам реактора с турбинной мешалкой скорости диссипации энергии (ϕ_i) и относительного объема зон $V_{rel,i}$ (использованы данные из работы [41]).

диссипации энергии по объему реактора крайне неравномерное: непосредственно в зоне, ометаемой мешалкой, выделяется в 34 раза больше среднего значения, вблизи нее – в 12 раз больше среднего, тогда как огромные периферийные объемы в реакторе получают энергии в 11–14 раз ниже среднего значения ϵ .

Измерения потерь давления (Δp_1 для тангенциального патрубка, Δp_2 для осевого патрубка) при

подаче воды ($\rho = 998 \text{ кг/м}^3$) в микро-ВСА позволили рассчитать затрачиваемую мощность N по формуле (7) и скорость диссипации энергии ϵ_{noz} в зоне горловины и прилегающей к ней части конфузора (между центральным соплом и горловиной).

Результаты экспериментов и расчетные значения ϵ_{noz} представлены в табл. 3, откуда следует, что при умеренных и высоких расходах жидкости (2.0–3.4 л/мин) удельная скорость диссипации

Таблица 3. Экспериментальные данные по потерям давления Δp (кПа), затратам мощности N (Вт) и удельной скорости диссипации энергии ϵ_{noz} (кВт/кг) при подаче воды в двухступенчатый микро-ВСА с равными расходами в тангенциальный (Q_1) и осевой (Q_2) патрубки ($Q_1 = Q_2$)

$Q_1 = Q_2$, л/мин	1.05	1.23	1.56	1.90	2.18	2.44	2.82	3.06
Δp_1 , кПа	4.33	6.44	9.71	16.6	21.7	18.0	34.0	43.2
Δp_2 , кПа	23.3	32.7	48.2	70.7	96.7	100.6	140.6	187.9
N , Вт	0.485	0.806	1.483	2.745	4.261	4.748	8.125	11.68
ϵ_{noz} , кВт/кг	1.39	2.31	4.25	7.86	12.2	13.6	23.3	33.4

Таблица 4. Экспериментальные значения параметров в формуле (9) при различных способах подачи воды в двухступенчатый микро-ВСА. Размерность входных переменных (Q_1, Q_2) $\text{м}^3/\text{с}$

Способ включения аппарата	A , Вт/кг · (с/м ³) ³	k
Подача в один тангенциальный патрубок	6.228×10^{16}	3.029
Подача в осевой патрубок	2.754×10^{17}	3.029
Подача в один тангенциальный патрубок и в осевой патрубок	3.839×10^{15}	2.877
Подача в два тангенциальных патрубка	9.296×10^{15}	2.797

энергии в зоне горловины микро-ВСА достигает 8–33 кВт/кг, что на 3 и более порядков выше, чем в реакторе с турбинной мешалкой [40]. Из формулы (5) следует, что время микросмешения при этом уменьшается в 31.6 и более раз, по сравнению с реактором с турбинной мешалкой.

В результате обработки результатов экспериментальных исследований получена зависимость вида (табл. 4)

$$\varepsilon_{\text{noz}} = A(Q_1 + Q_2)^k, \quad (9)$$

при этом значение показателя степени в формуле (9) практически совпало с теоретическим значением 3.0, характерным для турбулентного режима. При подаче только в один патрубков значение расхода во втором патрубке в формуле (9) принималось равным нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в данной работе исследования продемонстрировали достаточно высокое качество микросмешения в двухступенчатом микро-ВСА, при этом качество микросмешения определяется расходом растворов: с увеличением расходов (и уменьшением времени пребывания) качество микросмешения растет. Подача растворов в тангенциальный и осевой патрубков позволяет получить более высокое качество микросмешения по сравнению с подачей растворов в два тангенциальных патрубка.

В лабораторном стакане с магнитной мешалкой макросмешение ухудшается с уменьшением частоты вращения и в целом находится на низком уровне.

Микросмешение в лабораторной колбе с магнитной мешалкой характеризуется индексом сегрегации $X_s \approx 0.5$, не зависит от времени смешения и от частоты вращения (в интервале от 200 до 1000 об./мин), и оно существенно хуже (до 253 раз), чем в микрореакторе типа двухступенчатого микро-ВСА ($X_s = 0.002-0.01$).

Таким образом, как на макро-, так и на микро-масштабном уровне уровень смешения в лабораторных реакторах с магнитными мешалками чрезвычайно низкий, чем во многих случаях объясняются трудности получения при растворном синтезе частиц с высокой чистотой, а также причины формирования довольно крупных агломератов.

Применение микрореакторного синтеза, в свою очередь, обеспечивает не только достаточно хорошее макросмешение, но и интенсивное микросмешение. Этим, в свою очередь, объясняются результаты, полученные в ряде работ [3–5, 8, 11, 12, 15, 37].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Д.А. Потехина за помощь в проведении фотосъемок при исследовании макросмешения в лабораторном стакане.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-63-47016.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

D	диаметр аппарата, мм
d	диаметр мешалки, мм
L_{opt}	длина оптического пути измерительной ячейки, м
n	частота вращения мешалки, об/мин
N	мощность, затрачиваемая на перемешивание, Вт
OD	оптическая плотность, отн. ед.
Δp_1	потери давления, измеренные в тангенциальном патрубке, Па
Δp_2	потери давления, измеренные в осевом патрубке, Па
Q_1, Q_2	расходы жидкости через первый и второй патрубки, л/мин
t_{res}	время пребывания в верхней камере двухступенчатого микро-ВСА, с
V_{low}	объем нижней камеры аппарата (двухступенчатого микро-ВСА), мл
V_{noz}	суммарный объем зоны горловины и пространства между соплом и горловиной, мл
V_{up}	объем верхней камеры аппарата (двухступенчатого микро-ВСА), мл
V_{um}	объем зоны микросмешения в верхней камере, мл
X_s	индекс сегрегации
ε	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг
ε_{noz}	удельная скорость диссипации энергии в зоне горловины, Вт/кг
ε_{353}	коэффициент затухания волн в трийодиде на длине волны 353 нм ($\varepsilon_{353} = 26047$ л/(моль см))
Φ_{low}	коэффициент заполнения нижней камеры
Φ_{up}	коэффициент заполнения верхней камеры
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
ν	кинематическая вязкость жидкости, м ² /с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K.* // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2020.

- V. 46. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.003>
2. *Nightingale A.M., deMello J.C.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 1813–1821.
<https://doi.org/10.1002/adma.201203252>
3. *Patil S., Kate P.R., Deshpande J.B., Kulkarni A.A.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. P. 128711.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128711>
4. *Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Abiev R.Sh.* // *Glass Physics and Chemistry.* 2021. V. 47(3). P. 260–264.
<https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>
5. *Abiev R.Sh., Zdravkov A.V., Kudryashova Yu.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 7. P. 1047.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621070020>
6. *Сидоров В.И., Малявский Н.И.* Золь-гель синтез – эффективный способ создания наноструктур // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. 2012. № 1. С. 42.
7. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: учебное пособие / Под общ. редакцией В.В. Лучинина, О.А. Шиловой. СПб.: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2013. 218 с.
8. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2019. V. 143. P. 107598.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
9. *Tacsi K., Joo A., Pusztai E., Domokos A., Nagy Z.K., Marosi G., Pataki H.* // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2021. V. 165. P. 108446.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108446>
10. *Johnson B.K., Prud'homme R.K.* // *AIChE J.* 2003. V. 49. P. 2264–2282.
11. *Ravi Kumar D.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 17376.
<https://doi.org/10.1021/ie402012x>
12. *Marchisio D.L., Rivautella L., Barresi A.A.* // *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 1877.
13. *Nightingale A.M.* Imperial College London. Department of Chemistry. PhD Thesis 2010.
14. *Zhao C.-X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J.* // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 1463.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>
15. *Baldyga J., Bourne J.R.* // *Chem. Eng. J.* 1989. V. 42. P. 83.
16. *Морозов М.И., Мезенцева Л.П., Гусаров В.В.* Механизм формирования $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // Журн. общ. хим. 2002. Т. 72. № 7. С. 1110–1113.
17. *Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Russ. J. General Chem.* 2003. V. 73. P. 1676.
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70>
18. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Мумтова И.Я. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1657.
19. *Krzyszczanovskaya M., Filatov S., Gusarov V.V. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. № 9. P. 1603.
20. *Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А. и др.* // Журн. общ. хим. 2007. Т. 77. № 6. С. 887.
21. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* Hydrothermal synthesis of nanosized and amorphous alumina in the $\text{ZrO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–H}_2\text{O}$ system // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. № 8. P. 1194–1200.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607080062>
22. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свитенков А.И. и др.* Формирование и эволюция ансамблей наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // Докл. Академии Наук. 2009. Т. 429. № 2. С. 185.
23. *Al'myasheva O.V., Gusarov V.V.* // *Russ. J. General Chem.* 2010. V. 80. № 3. P. 385.
<https://doi.org/10.1134/S1070363210030023>
24. *Komlev A.A., Gusarov V.V.* // *Russ. J. General Chem.* 2011. V. 81. № 11. P. 2222.
<https://doi.org/10.1134/S1070363211110028>
25. *Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 2. С. 100.
26. *Smirnov A.V., Fedorov B.A., Tomkovich M.V. et al.* // *Doklady Physical Chemistry.* 2014. V. 456. № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.1134/S0012501614050042>
27. *Popkov V.I., Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 1417.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214100048>
28. *Popkov V.I., Almjasheva O.V., Schmidt M.P. et al.* // *Russ. J. General Chem.* 2015. V. 85. P. 1370.
<https://doi.org/10.1134/S107036321506002X>
29. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 6. P. 851.
<https://doi.org/10.1134/S107042721606001X>
30. *Komlev A.A., Panchuk V.V., Semenov V.G. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 1930.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216120028>
31. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S. et al.* // *Russ. J. General Chem.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>
32. *Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al.* // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2021. V. 66. № 2. P. 163–169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>
33. *Gyurik L., Ulbert Zs., Molnar B. et al.* // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2020. V. 157. P. 108121.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108121>
34. *Chen J., Jiang W., Liu Y.* // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2020. V. 157. P. 108149.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108149>
35. *Guichardon P., Falk L.* // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00068-3)
36. *Falk L., Commenge J.-M.* // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
37. *Abiev R.Sh., Sirotkin A.A.* // *Fluids.* 2020. V. 5. P. 179.
<https://doi.org/10.3390/fluids5040179>
38. *Schaer E., Guichardon P., Falk L., Plasari E.* // *Chem. Eng. J.* 1999. V. 72. P. 125–138.
39. *Baldyga J., Bourne J.R.* // *Chem. Eng. J.* 1990. V. 45. P. 25–31.
40. *Dił P., Šulc R., Peřava V., Jařikova D., Kotek M., Kopecký V., Kysela B.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 122.
41. *Alopaevs V., Koskinen J., Keskinen K.I.* // *Chem. Eng. Sci.* 1999. V. 54. P. 5887.