

Толчинський Ю.А., к.т.н., доцент, Ведь В.Є., д.т.н., професор, Рофе-Бекетова І.І.

## ТЕПЛОВЕ УПРАВЛІННЯ МЕХАНОХІМІЧНОЮ РЕАКЦІЄЮ

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків*

**Ключові слова:** механохімія, гідродинамічна модель руху, теплове управління, механохімічна реакція, черв'ячний реактор, коефіцієнт швидкості реакції.

Механохімія вивчає та пояснює процеси хімічних та фізико-хімічних перетворень, які породжуються механічним впливом на речовину. При здійсненні глибоких механохімічних перетворень, як правило, необхідно передати твердим реагентам порцію енергії, порівняну до енергії міжатомних зв'язків. Для цього використовуються різноманітні машини та апарати, такі як екструдери, в яких механічна енергія постійно передається подрібненому матеріалу. До того ж, екструдер забезпечує напружений стан матеріалу та його постійне переміщення.

До основних способів впливу на матеріал у черв'ячних машинах можна віднести тепловий, зсувний та компресійний.

Тепловий вплив може мати двояку природу. Можливий нагрів або охолодження матеріалу, що знаходиться у робочій зоні, за рахунок зовнішніх агентів: тепло- або холодоносіїв. Можливий також дисипативний саморозігрів матеріалу у черв'ячній машині, який в залежності від цілей впливу на матеріал може бути як корисним, так і шкідливим. Ефективність проникнення тепла в об'єм матеріалу як при використанні теплових зовнішніх агентів, так і при дисипативному саморозігріві матеріалу залежить не тільки від теплофізичних властивостей теплоносіїв, але й від величини зсуву у матеріалі в робочій зоні черв'ячної машини. Ця залежність від зсуву визначається коефіцієнтами теплопередачі теплоносіїв та ступеню перемішування матеріалу.

Неізотермічний характер реакції здатен надавати важливий керуючий вплив на швидкість протікання реакції, адже сукупний вплив температури на напруги у твердому тілі викликає зміну бар'єру активації та деформує криву швидкості, що впливає на швидкість отримання кінцевого продукту реакції та на його якість.

Взаємодія двох реагентів у найпростішій хімічній реакції у стані суміші часток двох сортів відбувається наступним чином. Суміш, потрапляючи у деяку область, рухається в умовах кінематичної зсувної течії. Стиснуті частки, що мають широкувату неправильну форму, стикаються одна з одною, утворюючи області контакту. У цих областях виникають значні концентрації напружень та нагрів речовини.

Якщо пара часток, що стикаються, належить до реагентів, які здатні вступити у реакцію, то починаючи з деяких порогових значень тиску, напруги зсуву та температури, утворюються зародкові фази. Такий зародок, або нова фаза, що розташовується на

поверхні частки, модифікує властивості області контакту й оказує великий вплив на реологічні характеристики суміші що реагує.

Роботою розглядається необоротна реакція утворення продукту з двох твердих компонентів. Кожен реагент являє собою дисперсну тверду фазу, а продуктом є рідка фаза.

Швидкість взаємодії хімічної реакції на міжфазному кордоні дуже чутлива до температури кордону. При контакті двох шорстких хімічно реагуючих часток температура залежить від дисипації енергії в елементах мікрорельєфу та краплях нової фази, а також від теплових транспортних коефіцієнтів часток поза областю контакту.

У найпростішому випадку вираз для енергії можна записати наступним чином:

$$\delta E = \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} = \sigma_{ik} a_{im} \sigma_{km}, \quad (1)$$

де  $\delta E$  – енергія напружень, Дж;  $\sigma_{ik}$  – компонента тензора напружень, Н/м<sup>2</sup>;  $a_{im}$  – компонента коефіцієнтного тензору, Н/м<sup>2</sup>.

Зниження енергії механохімічної реакції призводить до такого виразу для величини енергії активації:

$$E - \delta E = \sigma_{ik} a_{im} \sigma_{km} \sim E - const \sigma^2, \quad (2)$$

де  $\sigma$  – характерне значення напружень у середовищі, Н/м<sup>2</sup>. Константа у цій формулі залежить від властивостей речовини часток дисперсного середовища й визначається тільки експериментальним шляхом.

Константа швидкості має арреніусовський вигляд, тож константа швидкості простої механохімічної реакції визначається наступною формулою:

$$k = k_0(T) \exp \left[ -\frac{E - const \sigma^2}{k_E T} \right], \quad (3)$$

де  $k_0(T)$  – преекспоненціальний множник, розмірність якого визначається розмірністю концентрації компонентів реакції;  $k_E$  – стала Больцмана, Дж/град.

Температура  $T$  визначається з рішення задачі теплообміну руху дисперсної суміші реагуючих часток.

Процес теплообміну описується двома рівняннями, в кожне з яких входить джерело та стоки тепла. Джерелами тепла для рівнянь теплообміну течії речовини є дисипативне тепло, а стоком – поверхня каналу.

З урахуванням цього, система рівнянь теплообміну приймає наступний вигляд:

$$\dot{V}_{im} \rho_{im} c_{pim} \frac{dT_{im}}{dz_{im}} = \dot{e}_{im} s_{im} - k_{iem} (T_{im} - T_{em}) \pi_{im} \pm \dot{q}_{ch}; \quad (4)$$

$$\dot{V}_{em} \rho_{em} c_{pem} \frac{dT_{em}}{dz_{em}} = k_{iem} (T_{im} - T_{em}) \pi_{im} - k_{em}^{\infty} (T_{em} - T^{\infty}) \pi^{\infty},$$

у якому  $\dot{V}_i, \dot{V}_e$  – витрати речовини та теплоносія відповідно, м<sup>3</sup>/с;  $\rho_i, \rho_e$  – щільності речовини та теплоносія відповідно, кг/м<sup>3</sup>;  $c_{pi}, c_{pe}$  – теплоємності речовини та теплоносія відповідно, Дж/кг·град;  $\dot{e}_i$  – щільність енергії дисипації течії матеріалу, Дж/м<sup>3</sup>·с;  $s_i$  – площа поперекового перерізу каналу черв'ячної машини, м<sup>2</sup>;  $k_{ie}$  – коефіцієнт теплопередачі між каналами матеріалу та теплоносія, Дж/с·м<sup>2</sup>·град;  $k_e^{\infty}$  – коефіцієнт теплопередачі між каналом рубашки та оточуючим середовищем, Дж/с·м<sup>2</sup>·град;  $T_i, T_e$  – температури у каналі машини та у каналі рубашки, відповідно, град;  $\dot{q}_{ch}$  – тепловий ефект механохімічної реакції.

Тож, спираючись на формулу коефіцієнту швидкості, температура має експоненціальний вплив на коефіцієнт швидкості реакції. Відповідно теплове управління механохімічною реакцією полягає у підтримці оптимального балансу дисипативного тепла та тепла від теплоносія у черв'ячному реакторі для того, щоб швидкість протікання та кінцевий продукт реакції задовольняли поставленим технічним умовам.

Для того, аби полегшити процес управління, було запропоновано наступний практичний підхід (рис. 1).

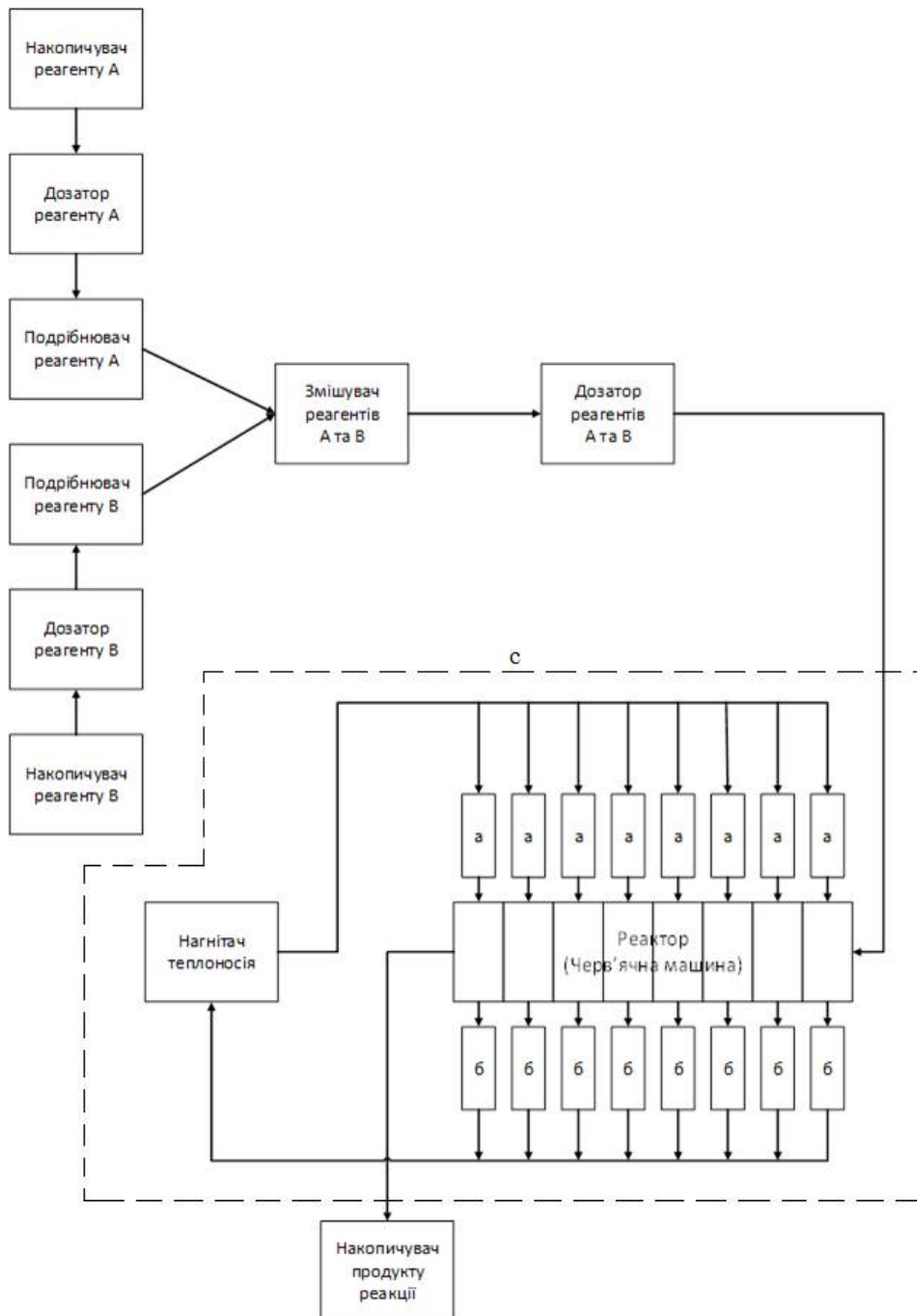
Блок-схема технологічної лінії, що представлена на рис 1, складається з накопичувача, дозатора та подрібнювача для двох початкових матеріалів, змішувача та дозатора для змішаного матеріалу та, власне, блоку теплового управління механохімічною реакцією, виходячи з якого кінцевий продукт потрапляє до накопичувача продукту реакції.

Блок теплового управління, у свою чергу, складається з реактору – черв'ячної машини – та елементів кондиціонування теплоносія, що утворюють таку багатокільцеву рубашку навколо черв'ячної машини, щоб на кожен новий виток черв'яка припадало нове кільце рубашки. У загальному випадку канали рубашки розміщені під кутом до каналів робочої зони черв'ячної машини.

Визначивши початкові технічні та технологічні умови, через представлені формули, розраховується така константа швидкості механохімічної реакції для кожного витку черв'ячної машини, що відповідає початковим умовам. З формули константи швидкості визначається необхідна температура, яку потрібно підтримувати у відповідному витку черв'ячного реактору. Визначивши необхідні температури для усіх витків черв'ячного реактору, скеровується температура теплоносія у кожному кільці рубашки.

Завдяки запропонованій технічній лінії навіть при умові, що у деяких кільцях рубашки може бути необхідна набагато вища, або нижча температура, ніж у всіх інших, технологічний процес все одно може відбуватись без необхідності змін у виробництві. Для такої ситуації потрібно буде змінити теплоносій для того чи іншого кільця рубашки, встановити для нього окремий нагнітач та продовжити технологічний процес.

Запропонована схема є економічно вигіднішою у зрівнянні з проведенням цієї ж реакції у розчиннику. Економічна вигода полягає в елімінаванні стадій введення та видалення розчинника з продукту реакції, що дозволяє не тільки зменшити витрати на обслуговування технологічної лінії, а й спрощує процес виробництва.



а, б – елементи кондиціонування теплоносія; с – блок теплового управління

Рисунок 1 – Блок-схема технологічної лінії механохімічної реакції

Тож, підбиваючи підсумки, можна констатувати, що механохімічна реакція перетворення суміші двох дисперсних матеріалів, що складається з твердих часток у рі-

дину може бути реалізована у неперервних умовах у потоковому режимі у черв'ячній машині. А теплове керування ходом механохімічної реакції можна здійснити за допомогою керованого теплообміну з теплоносієм у рубашці в умовах погілковій просторової дисперсії.

#### Література

1. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. – М.: МГУ. 2006. – 272 с.
2. Гениев Г.А., Эстрин М.И. Динамика пластической и сыпучей сред. – М.: Стройиздат. 1973. – 216 с.
3. Товажнянский Л.Л., Белецкий Э.В., Толчинский Ю.А. Моделирование течений неньютоновских жидкостей в каналах базовой геометрии. – Харьков.: НТУ ХПИ. 2013. – 319 с.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука. 1986. – 208 с.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск.: Наука. Сиб. 1997. – 306 с.
6. Боуден Ф.П., Тейбур Д.Т. Трение и смазка твердых тел. – М.: Машиностроение. 1968. – 544 с.
7. Галахов М.А., Гусятников П.Б., Новиков А.П. Математические модели контактной гидродинамики. – М.: Наука. 1985. – 294 с.
8. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ. – М. Машиностроение. – 1977. – 526 с.
9. Цесек Л.С. Механика и микрофизика истирания поверхностей. – М.: Машиностроение. 1979. – 264 с.
10. Лурье А.И. Теория упругости. – М.: Наука. ГРФМЛ. 1970. – 940 с.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука. ГРФМЛ. 1965. – 203 с.
12. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. – М.: Наука. ГРФМЛ. 1969. – 368 с.

#### Bibliography (translated)

1. Bytyagin P.Y. Solid state chemical physics M.: MNU. 2006. – 272 p.
2. Heniev G.A., Estrin M.I. Dynamics of plastic and bulk condition. – M.: Stroyizdat. 1973. – 216 p.
3. Tovazhnyanskyu L.L., Beletsky E.V., Tolchinsky Y.A. Modeling non-Newtonian fluid flows in channels of basic geometry. – Kharkiv.: NTU KhPI. 2013. – 319 p.
4. Volmer M. Kinetics of the formation of a new phase. – M.: Science. 1986. – 208 p.
5. Avvakumov E.G. Mechanical methods of activation of chemical processes. – Novosibirsk.: Science. Sib. 1997. – 306 p.
6. Bowden F.P., Teibur D.T. Friction and lubrication of solids. – M.: Mechanical engineering. 1968. – 544 p.

7. Galakhov M.A., Gussyatnikov P.B., Novikov A.P. Mathematical models of contact fluid dynamics. – M.: Science. 1985. – 294 p.

8. Kragelsky I.V. Fundamentals of friction and wear calculations. – M. Mechanical engineering. – 1977. – 526 p.

9. Tsesek L.S. Mechanics and microphysics of surface abrasion. – M.: Mechanical engineering. 1979. – 264 p.

10. Lurie A.I. Elasticity theory. – M.: Science. GRFML. 1970. – 940 p.

11. Landau L.D., Lifshits E.M. Elasticity theory. – M.: Science. GRFML. 1965. – 203 p.

12. Kachanov L.M. Fundamentals of the theory of plasticity. – M.: Science. GRFML. 1969. – 368 p.

УДК 66.0

Толчинський Ю.А., к.т.н., доцент, Ведь В.Є., д.т.н., професор, Рофе-Бекетова І.І.

### **ТЕПЛОВЕ УПРАВЛІННЯ МЕХАНОХІМІЧНОЮ РЕАКЦІЄЮ**

Механохімія вивчає та пояснює процеси хімічних та фізико-хімічних перетворень, які породжуються механічним впливом на речовину. При здійсненні глибоких механохімічних перетворень, як правило, необхідно передати твердим реагентам порцію енергії, порівняну до енергії міжатомних зв'язків. Для цього використовуються різноманітні машини та апарати, такі як екструдери, в яких механічна енергія постійно передається подрібненому матеріалу.

У статті розглянута взаємодія двох реагентів у найпростішій хімічній реакції у стані суміші часток двох сортів, що відбувається при стисненні часток, що мають широкувату неправильну форму та стикаються одна з одною, утворюючи області контакту. У цих областях виникають значні концентрації напружень та нагрів речовини з утворенням нової фази.

Теплове управління механохімічною реакцією полягає у підтримці оптимального балансу дисипативного тепла та тепла від теплоносія у черв'ячному реакторі для того, щоб швидкість протікання та кінцевий продукт реакції задовольняли поставленим технічним умовам. Надані у статті формули для розрахунку коефіцієнту швидкості механохімічної реакції, теплообміну між черв'ячним реактором та каналом рубашки, теплообміну між рубашкою та оточуючим середовищем дозволяють розрахувати умови балансу для теплового управління.

Блок-схема технологічної лінії, що представлена у статті, є економічно вигіднішою у зрівнянні з проведенням цієї ж реакції у розчиннику. Економічна вигода полягає в елімінаванні стадій введення та видалення розчинника з продукту реакції.

На завершення зазначено, що механохімічна реакція перетворення суміші двох дисперсних матеріалів, що складається з твердих часток, у рідину може бути реалізована у неперервних умовах у потоковому режимі у черв'ячній машині. А теплове керу-

вання ходом механохімічної реакції можна здійснити за допомогою керованого теплообміну з теплоносієм у рубашці в умовах погілкової просторової дисперсії.

**Ключові слова:** механохімія, гідродинамічна модель руху, теплове управління, механохімічна реакція, черв'ячний реактор, коефіцієнт швидкості реакції.

Толчинский Ю.А., к.т.н., доцент, Ведь В.Е., д.т.н., профессор, Рофе-Бекетова И.И.

## **ТЕПЛОВОЕ УПРАВЛЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

Механохимия изучает и объясняет процессы химических и физико-химических превращений, которые порождаются механическим воздействием на вещество. При осуществлении глубоких механохимических преобразований, как правило, необходимо передать твердым реагентам порцию энергии, сопоставимую с энергией межатомных связей. Для этого используются различные машины и аппараты, такие как экструдеры, в которых механическая энергия постоянно передается измельченному материалу.

В статье рассмотрено взаимодействие двух реагентов в простой химической реакции в состоянии смеси частиц двух сортов, которое происходит при сжатии частиц, имеющих шероховатую неправильную форму и сталкивающихся друг с другом, образуя области контакта. В этих областях возникают значительные концентрации напряжений и нагрев вещества с образованием новой фазы.

Тепловое управление механохимической реакцией заключается в поддержании оптимального баланса диссипативного тепла и тепла от теплоносителя в червячном реакторе для того, чтобы скорость протекания и конечный продукт реакции удовлетворяли поставленным техническим условиям. Предоставленные в статье формулы для расчета коэффициента скорости механохимической реакции, теплообмена между червячным реактором и каналом рубашки, теплообмена между рубашкой и окружающей средой позволяют рассчитать условия баланса теплового управления.

Блок-схема технологической линии, которая представлена в статье, является более экономически выгодной в сравнении с проведением этой же реакции в растворителе. Экономическая выгода заключается в элиминировании стадий введения и удаления растворителя из продукта реакции.

В завершении указано, что механохимическая реакция превращения смеси двух дисперсных материалов, состоящих из твердых частиц, в жидкость может быть реализована в непрерывных условиях в потоковом режиме в червячной машине. А тепловое управление ходом механохимической реакции можно осуществить с помощью управляемого теплообмена с теплоносителем в рубашке в условиях повитковой пространственной дисперсии.

**Ключевые слова:** механохимия, гидродинамическая модель движения, тепловое управление, механохимическая реакция, червячный реактор, коэффициент скорости реакции.

Tolchinsky Y.A., Ph.D., Associate professor, Ved V.E., D.T.S., Professor, Rofe-Beketova I.I.

## **THERMAL CONTROL OF MECHANOCHEMICAL REACTION**

Mechanochemistry studies and explains the processes of chemical and physicochemical transformations that are generated by mechanical action on a substance. When carrying out deep mechanochemical transformations, as a rule, it is necessary to transfer to solid reagents a portion of energy comparable to the energy of interatomic bonds. For this, various machines and apparatus are used, such as extruders, in which mechanical energy is constantly transferred to the crushed material.

The article discusses the interaction of two reagents in a simple chemical reaction in the state of a mixture of particles of two types, which occurs during compression of particles having a rough irregular shape, and colliding with each other, forming areas of contact. Significant stress concentrations and heating of the substance with the formation of a new phase arise in these regions.

Thermal control of the mechanochemical reaction is to maintain an optimal balance of dissipative heat and heat from the coolant in the worm reactor so that the rate of flow and the final product of the reaction meet the specified specifications. The formulas provided in the article for calculating the coefficient of the rate of mechanochemical reaction, heat transfer between worm reactor and jacket channel, heat exchange between jacket and environment allows to calculate the balance conditions for thermal management.

The block diagram of the technological line, which is presented in the article, is more economical in comparison with carrying out the same reaction in a solvent. The economic benefit lies in the elimination of the steps of introducing and removing the solvent from the reaction product.

At the end, it is indicated that the mechanochemical reaction of the transformation of a mixture of two dispersed materials consisting of solid particles into a liquid can be realized in continuous conditions in a flow mode in a worm machine. And thermal control of the course of a mechanochemical reaction can be carried out using controlled heat exchange with a coolant in a jacket under conditions of turn-around spatial dispersion.

**Keywords:** mechanochemistry, hydrodynamic model of movement, thermal control, mechanochemical reaction, worm reactor, speed ratio.