

УДК  
УКПП  
№ держреєстрації 0120U102036  
Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
40007, м. Суми, вул. Р–Корсакова, буд. 2;  
тел. (0542) 33-41-08/33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д-р. фіз.-мат. наук, професор  
\_\_\_\_\_ А.М. Черноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ  
Створення нових гранульованих матеріалів для ядерного палива та  
каталізаторів в активному гідродинамічному середовищі  
ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
АКТИВНИХ ГІДРОДИНАМІЧНИХ РЕЖИМІВ  
ПІД ЧАС ГРАНУЛОУТВОРЕННЯ ЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ  
(проміжний)

Керівник НДР  
д-р. техн. наук, професор

В.І.Склабінський

2020

Рукопис закінчено 18 грудня 2020 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 23 грудня 2020 р. № 6

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР головний науковий співробітник д-р. техн. наук	18.12.2020	В.І.Склабінський (реферат, висновки)
Відповідальний виконавець старший науковий співробітник канд. техн. наук	18.12.2020	М.С.Скиданенко (вступ, розд.1-3, висновки до розділів)
Провідний науковий співробітник д-р. техн. наук	18.12.2020	О.О.Ляпощенко (реферат, розд.1-3, висновки)
Старший науковий співробітник д-р. техн. наук	18.12.2020	І.В.Павленко (розд.1-2, висновки до розділів)
Старший науковий співробітник канд. техн. наук	18.12.2020	М.П.Юхименко (висновки до розд.1, 3)
Старший науковий співробітник	18.12.2020	М.П.Кононенко (вступ, розд.3, висновки до розділів)
Молодший науковий співробітник	18.12.2020	В.М.Покотило (розд.3, додатки)

Виконавець договору	цивільно-правового	Р.О.Острога (розд.1, висновки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	М.М.Дем'яненко (розд.2, додатки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	В.А.Шматенко (розд.1, додатки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	К.В.Нічволодін (розд.3, додатки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	А.Р.Наталуха (розд.3, додатки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	В.В. Яковчук (розд.3, додатки)	18.12.2020
Виконавець договору	цивільно-правового	О.М. Хухрянський (розд.3, додатки)	18.12.2020

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 112 с., 26 рис., 6 табл., 158 джерел.

ВІБРОГРАНУЛЯЦІЯ, ГРАНУЛЯЦІЯ, ГРАНУЛОУТВОРЕННЯ,  
ГРАНУЛА, ТЕХНОЛОГІЯ ГРАНУЛЮВАННЯ, ГІДРОДИНАМІКА, ЗОЛЬ-  
ГЕЛЬ

Об'єкт дослідження – процес гранулоутворення нових матеріалів для ядерного палива та каталізаторів з покращеними властивостями.

Мета роботи – формування наукових засад забезпечення технологічних умов створення нових гранульованих речовин, оксидів металів, зокрема для ядерного палива та каталізаторів, на золь-гельній основі шляхом інтенсифікації гідродинамічних і тепломасообмінних процесів за рахунок накладання зовнішнього вібраційного впливу.

Методи дослідження. Основні теоретичні та експериментальні залежності, що описують гідродинамічні та тепломасообмінні процеси при гранулоутворенні, визначаються диференціальними методами математичного аналізу та інтегрального обчислення із застосуванням САЕ-систем, комплексному застосуванні засобів вимірювання, проведення структурних досліджень, застосування САЕ-технологій та теорії гратчастих структур у поєднанні з методами параметричної ідентифікації, нелінійного та квазілінійного регресійного аналізу, а також засобів штучного інтелекту, зокрема, штучних нейронних мереж та генетичних алгоритмів.

Обґрунтовано можливості інтенсифікації гідромеханічних та тепломасообмінних процесів отримання нових гранульованих речовин за рахунок накладання віброакустичних коливань. Розроблено математичні моделі впливу активних гідродинамічних і тепломасообмінних режимів, проведено числове моделювання процесу вібраційної грануляції в активному гідродинамічному середовищі гелю із застосуванням сучасних САЕ-технологій та засобів штучного інтелекту. Наведено рекомендації з вибору та обґрунтування параметрів, що впливають на характеристики отриманого продукту за золь-гельною технологією.

## ЗМІСТ

с.

Вступ.....	6
1 Обґрунтування можливості інтенсифікації гідромеханічних та тепломасообмінних процесів отримання нових гранульованих речовин за рахунок накладання віброакустичних коливань.....	8
1.1 Вплив низькочастотних вимушених коливань на режими коливань крапель у процесі гранулоутворення .....	8
1.2 Математична модель вторинного розпаду рідини, що диспергується...	21
1.3 Висновки до першого розділу .....	37
2 Математичне моделювання процесу вібраційної грануляції гелю в активному гідродинамічному середовищі.....	40
2.1 Постановка задач числових моделювань, розробка розрахункової моделі .....	40
2.2 Результати числових моделювань впливу вібрації диску випромінювача на циліндричний корпус .....	49
2.3 Результати модального аналізу корпусу гранулятора.....	55
2.4 Математична модель демпфованих коливань.....	57
2.5 Висновки до другого розділу.....	59
3 Вибір та обґрунтування параметрів що впливають на характеристики отриманого продукту за золь-гельною технологією .....	60
3.1 Характеристики основних компонентів для отримання каталізаторів та ядерного палива.....	60
3.2 Вплив фізичних та хімічних властивостей золю на гранулоутворення каталізаторів.....	65
3.3 Вимоги, методи дослідження та випробувань каталізаторів.....	74
3.4 Висновки до третього розділу.....	84
Висновки.....	85
Перелік джерел посилання.....	87
Додаток А (візични властивості речовин, протокол науково-технічної наради, сертифікати, листи запрошення).....	103

## ВСТУП

Подальший прогрес людства тісно пов'язаний з питаннями розвитку та інтенсифікації процесів життєдіяльності, що неможливе без використання каталізаторів. Каталіз відіграє ключову роль в сучасних технологіях: в нафтохімії, хімічній промисловості при отриманні газоподібних компонентів, фармацевтиці, використанні традиційних викопних палив і виробництві палив з поновлюваних джерел, у розвитку перспективних способів отримання енергії, в розвитку технологій для охорони навколишнього середовища. Найбільш перспективним напрямком отримання каталізаторів та їх носіїв є золь-гельний метод їх виробництва. До переваг цього метода можна віднести можливість отримання золю заданого складу та структури, рівномірного розподілу складових речовин по об'єму ґрунтули.

Виходячи з цього, були розроблені нові та вдосконалені існуючі математичні моделі, які описують основні та вторинні процеси при обґрунтуванні можливості інтенсифікації гідромеханічних та тепломасообмінних процесів отримання нових гранульованих речовин за золь-гельною технологією. Зокрема, була створена уточнена математична модель, яка описує вплив накладених коливань на деформацію краплі, яка заснована на експериментальному дослідженні режимів її коливань; обґрунтована необхідність застосування вібраційного гранулювання для створення контрольованого впливу на процес розпаду струменя на краплі заданого розміру, форми і ступеня монодисперсності; експериментальне дослідження режимів коливань краплі на різних частотах; створена уточнена математична модель деформації краплі; визначені аналітичні залежності для визначення складових швидкості при аналізі експериментально отриманих особливостей деформування краплі; отримані умови стабільності форми крапель і оцінка характеристик їх вторинного розпаду. Застосування методу варіацій дозволяє врахувати нестационарний відносний рух краплі поблизу її положення рівноваги. Це дало змогу отримати значення критичного діаметра нестабільних крапель і

розрахувати залежність часу їх руйнування. Ці дані дозволили аналітично визначити критичне значення числа Вебера.

Враховуючи складність описання процесу передачі вібрацій від диску через рідину до днища за допомогою аналітичних методів, для дослідження процесу були використовані чисельні, що реалізовані в програмному комплексі ANSYS Workbench, а саме його модулях Fluent Flow, що базується на методі скінченних об'ємів, та Transient Structural, що базується на методі скінченних елементів, об'єднаних за допомогою System Coupling.

При виконанні цього етапу науково-дослідної роботи був проведений вибір та обґрунтування параметрів, що впливають на характеристики отриманого продукту за золь-гельною технологією; виявлений вплив фізичних та хімічних властивостей золю на характеристики отриманого продукту, зокрема, вплив співвідношення  $Al(OH)_3:HNO_3$  на фізико-хімічні властивості золю, вплив ПАР та її концентрації на процес отримання сфер, вплив властивостей рідини для затвердіння на характеристики отриманого продукту, вплив властивостей рідини для формування гранул на характеристики отриманого продукту, вплив геометричної форми гранул продукту на його властивості; методи дослідження та випробувань каталізаторів.

Виходячи з нових наукових та практичних результатів, метою даної роботи є аналіз та узагальнення результатів досліджень, розробка практичних рекомендацій щодо створення нових гранульованих матеріалів для ядерного палива та каталізаторів в активному гідродинамічному середовищі, а також впровадження наукових розробок та огляд перспектив використання отриманих результатів.

# 1 ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ГІДРОМЕХАНІЧНИХ ТА ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ НОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ РЕЧОВИН ЗА РАХУНОК НАКЛАДАННЯ ВІБРОАКУСТИЧНИХ КОЛИВАНЬ

## 1.1 Вплив низькочастотних вимушених коливань на режими коливань крапель у процесі гранулоутворення

Процес створення гранульованих матеріалів ядерного палива та каталізаторів включає стадію приготування вільнодисперсної системи, стадію диспергування, стадію формування гранул у рідині для затвердіння, стадію відведення гранул з рідиною для затвердіння на сепарацію [1,2] з наступним відведенням рідини для затвердіння на стадію формування гранул.

При диспергуванні рідини через перфоровану оболонку в вібраційному обладнанні (форсунці, грануляторі, диспергаторі) геометричні характеристики отворів [3] для отримання крапель мають вирішальне значення для створення нового енергоефективного грануляційного обладнання та нових гранульованих матеріалів ядерного палива та каталізаторів.

У той же час не існує єдиного механізму розпаду струменя рідини [4], а різні механізми розпаду рідини на краплі [5] визначаються як її фізичними властивостями [6], так і конструктивними параметрами устаткування (обладнання).

Теоретичні дослідження процесу розпаду струменя рідини на краплі під дією власних коливань [7] є першим важливим етапом теоретичних і експериментальних досліджень по розробці надійних математичних моделей і створення методик розрахунку для проектування грануляторів. У цих моделях слід використовувати розпад рідини на краплі [8] з подальшою кристалізацією [9]. Крім того, вивчення фізичних процесів, що впливають на розмір крапель, дозволяє створювати нове обладнання (диспергатори, гранулятори) для отримання монодисперсних гранул [9]. У зв'язку з цим теоретичний опис руху струменя рідини засноване на теорії струменів [10, 11].



Б. Холін і В. Склабінський розробили основи інтенсифікації внутрішніх потоків у краплі, що рухається в потоці газу з поперечним градієнтом швидкості. В роботі [12] розглянуті дослідження процесу диспергування рідкої фази в перфорованих оболонках [13] для створення устаткування для виробництва азотних добрив [14] з їх розплавів. Характеристики диспергування при масообмінних процесах в імпульсних колонах з розчинником представлені в роботі [15]. Використання моделі осьової дисперсії для оцінки коефіцієнта масопереносу в обертовим перфорованому диском контакторі представлено в дослідженні [16]. В роботі [17] запропонований розрахунковий підхід до вирішення пов'язаних теплових і аеродинамічних задач в технологічному обладнанні з перфорованими оболонками.

Поведінка струменя рідини на виході з отвору залежить від різних умов. Однак флуктуації проявляється в тому, що осесиметрична еліпсоїдальної форма краплі, що утворюється постійно змінюється. Таким чином, осі еліптичного меридіонального перетину струменя змінюються по черзі під дією капілярних сил [18, 19]. Амплітуда цих коливань поступово зменшується, і поверхня струменя втрачає стійкість через нестійкість хвиль [20], глобальної нестійкості, викликаної поверхневим натягом [21], виникнення нестійких мод Релея - Плато [22], нестійкість вільної поверхні граничного шару [23], і коливання швидкості газу [24], що в кінцевому підсумку призводить до розпаду струменя рідини на краплі.

При цьому автори проекту Склабінський В.І. і Скиданенко М. С. знайшли наближене рішення рівнянь Нав'є - Стокса в циліндричних координатах для опису течії рідини з урахуванням гіпотези про те, що максимальна осьова складова швидкості знаходиться на осі струменя. В результаті теоретично і експериментально підтверджено наявність власних поперечних коливань в струмені за рахунок зміни радіальної компоненти швидкості. Аналогічні дослідження впливу частоти коливань на стабільність форми краплі [25] і її монодисперсність [26] додатково представлені в роботах [27, 28].

Етапом науково-дослідної роботи є створення уточненої математичної моделі, яка описує вплив накладених коливань на деформації краплі, яка

заснована на експериментальному дослідженні режимів коливань краплі. Для досягнення цієї мети були виконані наступні завдання:

- обґрунтовано необхідність застосування вібраційного гранулювання для створення контрольованого впливу на процес розпаду струменя на краплі заданого розміру, форми і ступеня монодисперсності;
- експериментально досліджено режими коливань краплі на різних частотах;
- створено уточнені математичні моделі деформації краплі;
- визначено аналітичні залежності для визначення складових швидкості при експериментально отриманих особливості деформування краплі;
- отримано умови стабільності форми крапель і оцінка характеристик їх вторинного розпаду.

В процесі витікання рідини з отворів гранулятора критична швидкість розпаду струменя на краплі може бути визначена за умови рівноважного стану як рівності сил поверхневого натягу [29] і опору навколишнього середовища [30]:

$$\sigma \pi d = 3 \mu v_{cr} \pi d, \quad (1.1)$$

де  $d$  - діаметр краплі;

$\sigma$ ,  $\mu$  - коефіцієнт поверхневого натягу і динамічна в'язкість відповідно;

$v_{cr}$  - значення критичної швидкості.

У результаті отримуємо наступну залежність:

$$\sigma v_{cr} = \frac{\sigma}{3\mu}. \quad (1.2)$$

Для ламінарного струменя формула (1.2) показує, що критична швидкість не залежить від розміру крапель, що утворюються. Цей факт робить цінним створення наукових і теоретичних основ процесу контрольованого утворення краплі з використанням представленого нижче ефекту накладених вимушених коливань на режими коливань краплі.

Слід зазначити, що представлена залежність відповідає наступному критичному значенню безрозмірного критерію:

$$Ca_{cr} = \left( \frac{We}{Re} \right)_{cr} = 0.33, \quad (1.3)$$

де  $Ca$  - число капілярності, критерій подібності в гідродинаміці визначається, як відношення сил в'язкого тертя до поверхневого натягу;

$Re$  - число Рейнольдса визначається, як відношення сил інерції до сил в'язкого тертя;

$We$  - критерій подібності, який визначає відношенням сил інерції до сил поверхневого натягу:

$$Ca = \frac{\mu v}{\sigma}; \quad Re = \frac{\rho v d}{\mu}; \quad We = \frac{\rho d v^2}{\sigma}, \quad (1.4)$$

де  $\rho$  - щільність;

$v$  - швидкість.

Згідно виразу (1.2), для створення керованого впливу на процес розпаду струменя на краплі заданого розміру і ступеня монодисперсності вібраційні ефекти використовуються в вібраційних грануляторах.

У відповідності до поставлених задач для дослідження режимів коливань краплі на різних частотах була розроблена виготовлена експериментальна установка, конструктивна схема якої представлені на рисунку 1.1. Стенд оснащений пневмосистемою вимірювання рівня рідини і пультом управління.

Система складається з перетворювача для пропорційного перетворення перепаду тиску в уніфікований сигнал (система вимірювання рівня рідини в об'ємі). Рівень рідини регулюється рівнемірором «Метран 100». Контроль вібраційного сигналу від перфорованого кошика здійснюється за допомогою осцилографа GDS-820S. Зміна технологічних характеристик в процесі диспергування здійснюється шляхом вимірювання витрати та частоти з подальшою обробкою за допомогою програмного забезпечення Matlab.

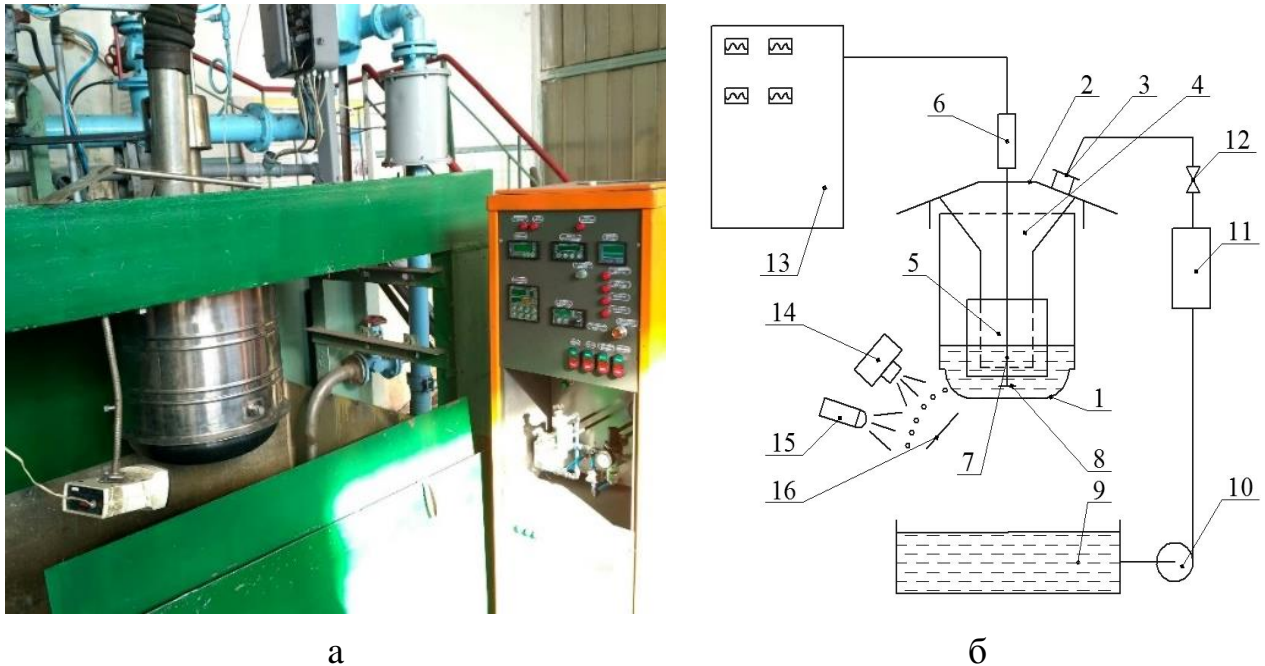


Рисунок 1.1 - Експериментальна установка (а) і схема обв'язки гранулятора (б):

- 1 - корзина; 2 - корпус; 3 - труба; 4 - колектор; 5 - фільтр; 6 - віброактуатор;  
 7 - шток; 8 - резонатор; 9 - буферна ємність; 10 - насос; 11 - витратомір;  
 12 - клапан; 13 - щит керування; 14 - відеокамера; 15 - стробоскоп; 16 - екран

Комп'ютерна програма генерує сигнал з подальшим його посиленням і передає на магнітострикційний актуатор (електромагнітний вібратор), який викликає коливання резонатора, що знаходиться над центральною частиною перфорованого кошика. Зазор між диском і дном забезпечує гідродинамічну взаємодію між елементами гідромеханічної системи. Завдяки цьому зв'язку хвилі поширюються в рідині і досягають перфорованого кошика. Частота коливань дна фіксується датчиком коливань «ДН-3М1» з перетворювачем «ПКВ-02». Стробоскоп використовується для візуального спостереження за розпадом струменя рідини на краплі.

Для експериментальних досліджень використовувалася вода. Частота коливань варіювалася в діапазоні 200-800 Гц з амплітудою 50 мкм для вивчення впливу накладених коливань на моди коливань краплі. Отримані зображення аналізувалися методом Object Detection Method за допомогою програми Matlab [31].

Експеримент дозволив встановити, що на частоті 240 Гц відбувається розпад струменя з утворенням основної краплі разом із супутником (рис. 1.2).

Середній діаметр супутника  $d_{s0} = 0,92$  мм істотно не відрізняється від середнього діаметра краплі  $d_0 = 1,04$  мм. На початку цього руху відстань між групами крапель становить  $l_0 = 3,8$  мм.

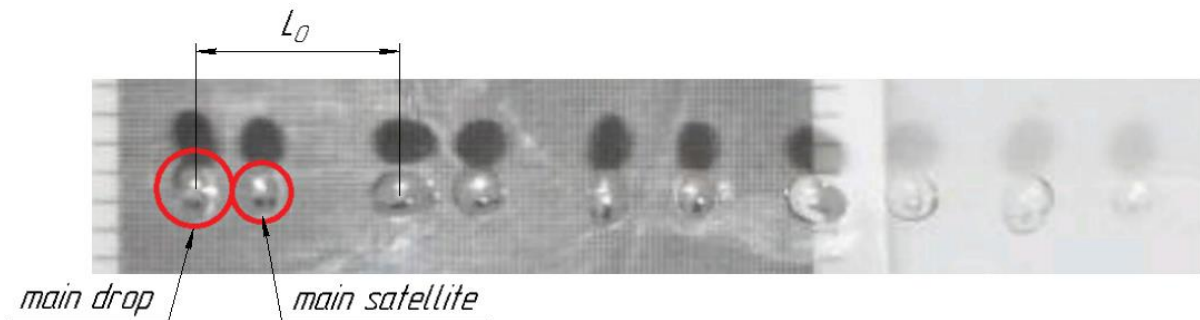


Рисунок 1.2 - Розпад струменя на краплі при частоті 240 Гц

Після розриву поверхневого зв'язку краплі із супутником утворюються вторинні сателіти із середнім діаметром  $\Delta d = 0,19$  мм. Діаметри основної краплі і основного сателіта зменшуються до  $d = 0,94$  мм і  $d_s = 0,84$  мм відповідно, а відстань між ними зменшується до  $l_0 = 2,1$  мм.

При частоті вимушених коливань 510 Гц спостерігається монодисперсний розпад струменя (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 - Розпад струменя на краплі при частоті 510 Гц

Як видно з рисунку 1.3, краплі мають еліпсоїдальної форми з поперемінним зміною малої і великої осей.

При подальшому збільшенні частоти відбувається полідисперсний розпад струменя. Збільшення частоти до 800 Гц призводить до струменевого розпорошення з утворенням великої кількості відносно невеликих вторинних сателітів (рис. 1.4).

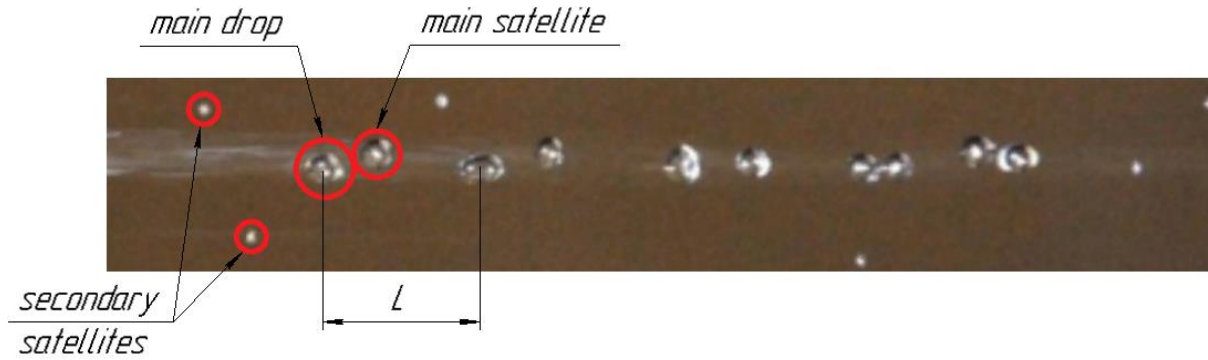


Рисунок 1.4 - Формування вторинного супутника на частоті 800 Гц

У цьому випадку середня кількість супутників можна приблизно визначити з закону збереження маси для системи «головна крапля - основний супутник - другорядні супутники».

$$\frac{\pi}{6}(\Delta d^3 n_s + d^3 + d_s^3) = \rho \frac{\pi}{6}(d_0^3 + d_{s0}^3) \quad (1.5)$$

за наступною формулою:

$$n_s = \frac{(d_0^3 - d^3) + (d_{s0}^3 - d_s^3)}{\Delta d^3}. \quad (1.6)$$

Для виявлення кінематичних характеристик коливань краплі [32], як періодичної зміни її форми від сферичної до еліпсоїдальної з поперемінною зміною її осей в радіальному перетині, як це було експериментально досліджено (рис.1.3), можна застосувати умову збереження маси краплі та деформації з розрахункової схеми, що представлено на рисунку 1.5 маємо:

$$\rho \frac{4}{3} \pi (R + \Delta r)^2 (R + \Delta z) = \rho \frac{4}{3} \pi R^3, \quad (1.7)$$

де  $\rho$  - щільність рідини;

$R$  - радіус краплі в квазірівноважному стані;

$\Delta r$ ,  $\Delta z$  - відхилення радіальної і осьової осей вісесиметричного еліпсоїда відповідно.

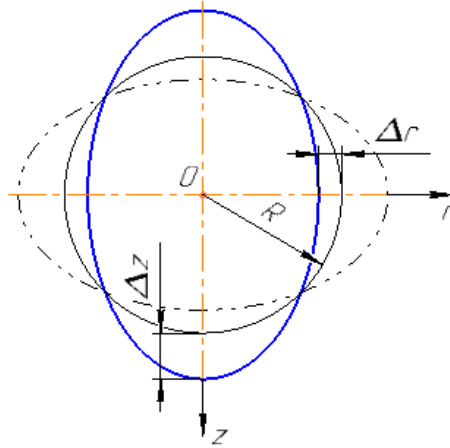


Рисунок 1.5 - Розрахункова схема деформацій краплі

Згадане вище твердження про попереми́ну зміну осей підтверджується наступною залежністю між параметрами  $\Delta r$  і  $\Delta z$ , які визначаються з рівняння (1.5):

$$z = -\frac{R\Delta r(2R+\Delta r)}{(R+\Delta r)^2}, \quad (1.8)$$

де знак «-» вказує на те, що збільшення радіального розміру краплі призводить до зменшення її осьового розміру.

В результаті експериментальних досліджень було виявлено, що в потоці рідини виникають поперечні коливання. Згідно цьому явищу радіальна швидкість краплі може бути виражена таким чином:

$$z v_r(r, z) = v_{r0}(r) \sin \lambda z, \quad (1.9)$$

де  $v_{r0}(r)$  - невідома функція зміни радіальної швидкості;

$\lambda=2\pi/L$  - частотний параметр, обернено пропорційний довжині хвилі  $L$ .

Далі знак « $\Delta$ » буде пропущено, щоб спростити запис аналітичних залежностей. Рівняння нерозривності використовується для отримання аналітичних залежностей для складових швидкості, які в циліндричній системі координат мають вигляд:

$$\frac{\partial v_z(r,z)}{\partial z} + \frac{v_r(r,z)}{R+r} + \frac{\partial v_r(r,z)}{\partial r} = 0, \quad (1.10)$$

де  $v_z(r, z)$  - осьова складова швидкості, яку можна пов'язати з радіальною за допомогою наступних ідентичних перетворень:

$$v_z(r, z) = \frac{dz}{dt} = \frac{dz}{dr} \frac{dr}{dt} = \frac{dz}{dr} v_r(r, z). \quad (1.11)$$

Диференціювання рівняння (1.8) по  $r$  дозволяє отримати такий вираз:

$$\frac{dz}{dr} = -\frac{2R^3}{(R+r)^3} \quad (1.12)$$

згідно з яким рівність (1.11) набирає вигляду:

$$v_z(r, z) = -\frac{2R^3}{(R+r)^3} v_r(r, z). \quad (1.13)$$

Підстановка формули (1.13) в рівняння нерозривності (1.10) з урахуванням запропонованої залежності (1.9) після ідентичних перетворень дозволяє отримати однорідне диференціальне рівняння щодо невідомої функції  $v_{r0}(r)$ . Після усереднення по довжині хвилі, це рівняння приймає наступний вигляд:

$$\int_0^{\pi\lambda/2} \left\{ \sin\lambda z \frac{dv_{r0}(r)}{dr} + \left[ \frac{\sin\lambda z}{R+r} - \frac{2R^3}{(R+r)^3} \lambda \cos\lambda z \right] v_{r0}(r) \right\} dz = 0 \quad (1.14)$$

це рівняння приймає наступний вигляд:

$$\frac{dv_{r0}(r)}{dr} + \left[ \frac{1}{R+r} - \frac{2R^3}{(R+r)^3} \lambda \right] v_{r0}(r) = 0. \quad (1.15)$$

Після інтегрування і введення безрозмірних параметрів (координати  $\bar{r}$ , амплітуди радіальної швидкості  $\bar{v}_{r0}$  і складових швидкості  $\bar{v}_r, \bar{v}_z$ ):



$$\bar{r} = \frac{r}{R} = [-1; 0]; \bar{v}_{r0} = \frac{v_{r0}}{v_{r0}(0)}; \bar{v}_r = \frac{v_r}{v_{r0}(0)}; \bar{v}_z = \frac{v_z}{v_{r0}(0)} \quad (1.16)$$

Безрозмірні складові швидкості приймають такий вигляд:

$$\bar{v}_r(\bar{r}) = \frac{1}{1+\bar{r}} e^{\frac{\bar{r}(2+\bar{r})}{(1+\bar{r})^2} \lambda R} \sin \lambda z; \bar{v}_z(\bar{r}) = -\frac{2}{(1+\bar{r})^4} e^{\frac{\bar{r}(2+\bar{r})}{(1+\bar{r})^2} \lambda R} \sin \lambda z. \quad (1.17)$$

Отримані вирази для компонент швидкості підтверджуються дослідженнями, виконаними раніше Склабінським В.І. і Скиданенко М.С.. Вони виявили, що радіальна швидкість в критичному перетині збільшується від осі струменя до поверхні і руйнує струмінь з подальшим утворення крапель. Однак представлений вище підхід дозволяє оцінити критерій, який зберігає монодисперсність одержуваних гранул. Для цього окремо досліджується безрозмірна амплітуда радіальної швидкості:

$$\bar{v}_{r0}(\bar{r}) = \frac{1}{1+\bar{r}} e^{\frac{\bar{r}(2+\bar{r})}{(1+\bar{r})^2} \lambda R}. \quad (1.18)$$

Розкладання цієї залежності в ряд Маклорена по параметру  $\bar{r}$  з урахуванням членів першого порядку дозволяє лінеаризувати вираз для амплітуди радіальної швидкості і, відповідно, отримати дотичну до кривої “ $v_{r0} - \bar{r}$ ”. В цьому випадку поблизу поверхні краплі можна записати наступне наближення:

$$\bar{v}_{r0}(\bar{r}) \approx 1 + (2\lambda R - 1)\bar{r}. \quad (1.19)$$

Отриманий вираз показує, що в разі граничного значення  $\lambda_{cr} = 1/(2R)$  параметра  $\lambda$  радіальна швидкість має нульовий радіальний градієнт на поверхні краплі. Більш того, в разі  $\lambda < \lambda_{cr}$ , що відповідає довжинам хвиль  $L > 4\pi R$ , радіальна швидкість змінює знак всередині краплі. Відповідне граничне значення  $\bar{r}_*$  визначається з умови екстремуму амплітуди (1.18) і так само

$$\bar{h}_* = -\bar{r}_* = 1 - \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (1.20)$$

де відношення довжини хвилі до її граничного значення вводиться як:

$$n = \frac{L}{L_{cr}} = \frac{2\pi/\lambda}{4\pi R} = \frac{1}{2\lambda R}. \quad (1.21)$$

Таким чином, можна показати, що перевищення безрозмірної радіальної швидкості при значенні  $\bar{v}_{r0} = 1$  відбувається всередині краплі при наступному загальному формулюванні відстані від її поверхні:

$$\bar{h}_{**} = -\bar{r}_{**} = 1 - \frac{1}{n^\alpha}, \quad (1.22)$$

де  $\alpha$  - параметр, який можна визначити, мінімізуючи загальну квадратичну помилку:

$$R(\alpha) = \sum_{i=1}^N [\alpha \ln n_i + \ln(1 - \bar{r}_{**}^{<i>})]^2 \rightarrow \min; \quad \frac{dR(\alpha)}{d\alpha} = 0, \quad (1.23)$$

де  $\bar{r}_{**}^{<i>}$  - експериментальні точки (рисунок 1.6).

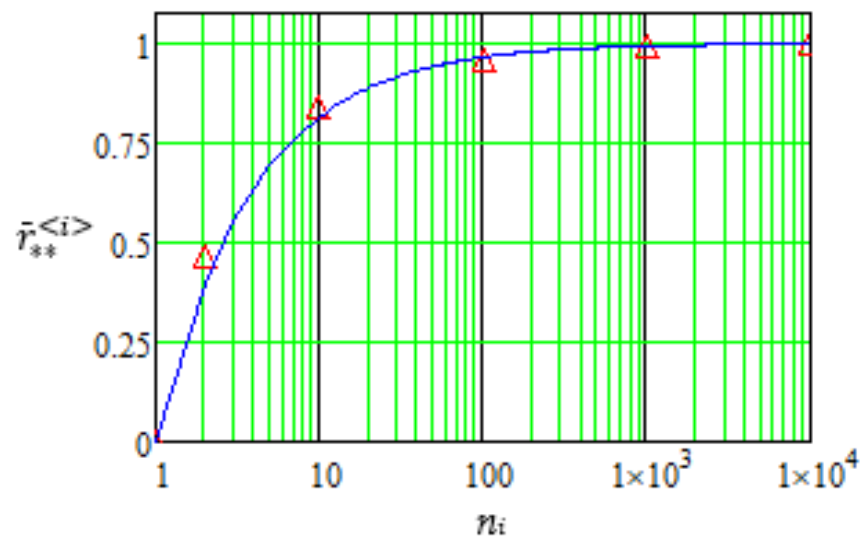


Рисунок 1.6 – Залежність між безрозмірним радіусом  $\bar{r}_{**}$  і відношенням  $n$

## Використання формули регресії

$$\alpha = -\frac{\sum \ln n_i \ln(1-\bar{r}_{**}^{<i>})}{\sum \ln^2 n_i} \quad (1.24)$$

дозволяє отримати значення  $\alpha = 2/3$ . Отже, формула (1.22) набуває такого вигляду:

$$\bar{h}_{**} = -\bar{r}_{**} = 1 - \frac{1}{n^{2/3}}. \quad (1.24)$$

Як правило, в результаті чисельних розрахунків амплітуда розмірної радіальної швидкості для різних довжин хвиль представлена на рисунку 1.7.

Додатково діапазон зміни діаметра головного супутника можна визначити з рівняння збереження маси:

$$d_s = \sqrt[3]{1 - \left(2 - \frac{1}{n^\alpha}\right)^3} d, \quad (1.26)$$

де  $\alpha$  - параметр, який змінюється в діапазоні 1/2-2/3 відповідно до рівнянь (1.20) і (1.25).

Достовірність отриманих аналітично залежностей підтверджується їх порівнянням з отриманими експериментальними даними. Зокрема, експериментально встановлено, що для частоти  $f = 240$  Гц розпад струменя супроводжується утворенням основної краплі із середнім діаметром  $d = 1.04$  мм. Відстань між основними краплями  $l = 3,8$  мм (рис. 1.2). В цьому випадку хвильовий параметр  $\lambda = 2\pi/l = 1653 \text{ м}^{-1}$ . Його критичне значення  $\lambda_{cr} = 1/d = 962 \text{ м}^{-1}$  відповідає довжині хвилі  $l_{cr} = 6.5$  мм. Значення  $n = \lambda_{cr} / \lambda = 0,582$  дозволяє оцінити діаметр супутника в діапазоні 0,91-0,97 мм. Його середнє значення  $d_s = 0,94$  мм узгоджується з вищезазначеним експериментальним значенням 0,92 мм.

Аналогічно, для частоти коливань  $f = 510$  Гц (рис. 1.3) діаметри основної краплі і супутника рівні  $d = 0,94$  мм і  $d_s = 0,84$  мм відповідно. При цьому діапазон

діаметра сателіта 0,78-0,84 мм дозволяє оцінити середнє значення 0,81 мм. Нарешті, слід зазначити, що відносна похибка становить менше 4%.

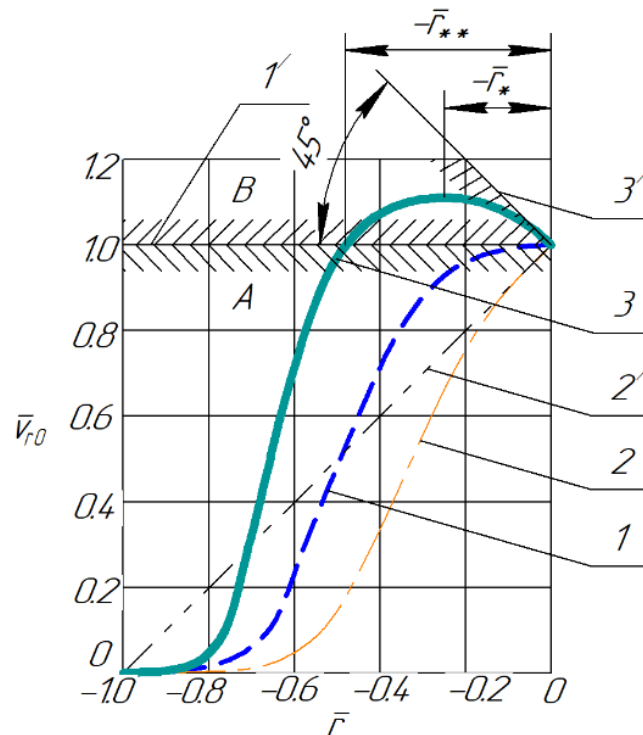


Рисунок 1.7 - Зміна амплітуди радіальної швидкості по радіусу краплі: А, В - зона постійного і змінного знаку градієнта радіальної швидкості; 1-3 - криві амплітуди променевої швидкості; 1/-3/ - дотичні до радіальної швидкості на поверхні краплі

## 1.2 Математична модель вторинного розпаду рідини, що диспергується

Наукове дослідження процесів вібраційного диспергування [33,34], грануляції [35,36] і поділу газодисперсних систем [37,38] є суттєвим питанням, яке до кінця не вивчене - це механізм руйнування крапель рідини. У зв'язку з цим найважливішим гідродинамічним критерієм, що визначає поведінку крапель в гетерогенному середовищі [39], є число Вебера ( $We$ ) [40]. Його критичне значення [41] було експериментально оцінено в роботах [42,43], метою яких було визначення розриву одиночної краплі і моделювання деформацій краплі в потоці повітря.

Основні галузі використання дисперсних систем: виробництво гранульованих добрив [44]; розробка компактних градирень електростанцій і

монодисперсних форсунок; грануляція ядерного палива; гранулювання вітамінних препаратів; розробка експрес-систем діагностики клітин і біологічно активних речовин; розробка нових гранульованих матеріалів на основі композиційних матеріалів; розробка мікродозаторів для медичних і біологічних продуктів; дозатори рідких речовин; генератори крапель для вивчення процесів горіння та багато інших галузей. Отже, дисперсні системи набули популярності, оскільки забезпечують ресурсозбереження, екологічність і якість нової продукції, одержуваної в технологічних процесах.

При перевищенні критичного числа Вебера відбувається вторинний розрив. Однак пропоновані значення істотно розрізняються [45]. В основному Д. Пажі і В. Галустов в 1984 році розробили основи розпилення рідин [46]. В результаті експериментально було отримано, що число Вебера знаходиться в діапазоні  $We_{cr} = 4-20$ .

Більш того, в умовах, близьких до критичних, механізми дроблення крапель істотно розрізняються. В цьому випадку розрізняють два типи дроблення краплі: режим вібрації і подальше руйнування краплі з утворенням тонкої плівки. Крім того, експериментально було встановлено, що механізм руйнування краплі рідини залежить від гідродинамічних характеристик нестационарної течії, що впливає на тривалість впливу газового потоку на краплю.

Згідно з різними умовами процесу, які раніше були вивчені С. Понікарова, Л. Івлєв і Ю. Довгалюк [47], а також в роботі А. Черданцева [48] існують різні механізми руйнування крапель. Перший - це видування середини краплі з подальшим розльотом тороїдальної частинки. Другий - неврегульований розпад краплі на кілька частинок.

Таким чином, дослідження характеристик вторинного руйнування крапельної рідини є актуальною науковою і практичною задачею науково-дослідницької роботи. Її рішення дозволить врахувати особливості робочих процесів диспергування [49,50], поділу гетерогенних систем [51,52], пневматичної класифікації [53,54], розпилення рідких сумішей [55,56] та ін. гідромеханічних, тепломасообмінних процесів.

В основних технологічних процесах розпаду крапель відбувається при одночасній дії декількох механізмів дроблення. Однак існують значні труднощі у створенні математичних моделей дроблення крапель рідини і знаходження точних аналітичних рішень. Встановлено два типи нестійкості характерної хвильової природи, що виникають в різних частинах поверхні частинок.

Перший механізм - нестійкість Кельвіна - Гельмгольца - виникає при наявності зсуву між шарами суцільного середовища або коли два контактних середовища мають значну різницю в швидкостях [57]. В цьому випадку граничний шар руйнується, коли число Вебера відносно мале. Коли число Вебера перевищує своє критичне значення, мікрочастинки дробляться через хвильові збурення на бічній поверхні краплі.

Нестійкість Релея [58] - другий механізм, пов'язаний зі спонтанним збільшенням пульсацій тиску, щільності і швидкості в неоднорідному середовищі в гравітаційному полі або рухом з прискоренням [59]. Наприклад, на фронтальній поверхні падаючої краплі виникають коливання при прискоренні вільного падіння. Бічний поверхневий шар коливається в результаті максимальної швидкості потоку. У той же час механізм розпаду частинок під дією турбулентних пульсацій має інший характер і діє на поверхню частинки [60].

Таким чином, дроблення крапель є досить складним і визначається співвідношенням сил інерції, поверхневого натягу, в'язкості та інших чинників.

У роботі [41] зазначається, що повна модель аеродинамічного руйнування рідких крапель не розроблена. Всі існуючі уявлення про закони розпаду визначають параметри в основному отримані з експерименту. Найбільш вивчений процес руйнування краплі в ударних хвилях. Примітно, що основними параметрами процесу є безрозмірні критерії Вебера ( $We$ ), Лапласа ( $La$ ) або Онезорг ( $Oh$ ), Бонда ( $Bo$ ) і Strouhal ( $Sh$ ). Примітно, що число Вебера має найбільш істотний вплив на режим розпаду [61]. Більш того, згідно з числа Вебера, існують різні класифікації режимів розпаду, що виділяють шість [62] або п'ять [41] основних механізмів. Крім того, згідно з попереднім досвідом, найбільш сумісним з сучасними концепціями.

У 1988 р М. Кларк концептуально вивчив модель руйнування краплі в турбулентному потоці [63]. У 1998 р W. Ye, W. Zhang і G. Chen [64] чисельно досліджували ефект нестійкості Релея - Плато для широкого діапазону довжин хвиль. У 1999 р Л. Івлєв і Ю. Довгалюк [47] вивчали видування середини краплі для збереження її тороїдальної форми з подальшим розпадом. Вони розробили методику дослідження хаотичного руйнування краплі. У 2020 році Г. Чіандуссі, Г. Бугеда і Е. Онате [65] запропонували визначення змінної форми з функціями безперервності  $C^0$ ,  $C^1$  і  $C^2$  в задачах оптимізації форми. А.Черданцев [48] дослідив процес відриву дрібних частинок від поверхні краплі.

Оскільки рівняння К'єнце - Колмогорова не може бути застосоване для опису руйнування рідини через градієнта швидкості, що виключає гіпотезу про ізотропної турбулентності. Подальші дослідження В. Склабінського і Б. Холіна вирішили цю проблему [66], розглядаючи градієнт швидкості.

Характер розпаду істотно розрізняється для різних характерних швидкостей відносного руху безперервної і дисперсної фаз.

Критичний огляд перерахованих вище досліджень дозволяє констатувати наступні прогалини в дослідженнях. По-перше, оскільки зазвичай критичне число Вебера значно варіюється в діапазоні 4-20 для вторинного дроблення крапель, його діапазон повинен бути звужений для конкретного діапазону діаметрів крапель. По-друге, запропоновані методології зазвичай працюють з критеріями подібності та емпіричними константами. В результаті час руйнування крапель і критичні значення числа Вебера ще не були підтвержені аналітично.

В основі розпаду крапель рідини лежить механізм, згідно з яким при деформації краплі вона набуває форми витягнутого еліпсоїда з подальшим перетворенням її форми і розпадом на дві приблизно рівні частки. Тому нижче розглядається процес розпаду краплі на дві рівні частини сферичної форми.

На початковому етапі цей процес можна описати як відхилення від стану рівноваги. Остання визначається дією сил інерції  $m_1 a_{c1}$ , сили тяжіння  $G$ , сили Архімеда  $F_A$  і сили поверхневого натягу  $F_\sigma$  (рис. 1.8).

Для опису запропонованої математичної моделі були враховані такі зміни в геометрії краплі та описі впливу на неї сил. У початковий момент часу ( $t = 0$ ) крапля сферична. Перед її зруйнуванням діють сили інерції, гравітації і Архімеда. Далі, на початковому етапі вторинного дроблення сила поверхневого натягу змінюється за рахунок зміни кута нахилу дотичній до вторинної краплі, що формується. Цей кут змінюється в міру розриву краплі.

Отже, сила поверхневого натягу вносить змінний в часі внесок в загальну силову дію. У цьому випадку загальна маса основний краплі і супутника залишається незмінною. Нарешті, час вторинного руйнування визначається з розділення єдиної краплі на пару крапель.

Під дією цих сил центри мас пари мас  $m_1$  (кг) досягли прискорення  $a_{c1}$  ( $m/c^2$ ). У цьому випадку основне рівняння, що описує рух одиночної краплі, має такий вигляд:

$$m_1 a_{c1} = G - F_A + F_\sigma \cos \Delta \alpha, \quad (1.27)$$

де  $m_1 = \rho_p (V' - V_s)$  - маса краплі, кг;  $a_{c1} = 0,5 d^2 \Delta z / dt^2$  - прискорення центра мас ( $m/c^2$ ), певне як друга похідна від відносної відстані частин краплі  $\Delta z$  (м) за часом  $t$  (с);  $\Delta \alpha$  - кут змочування (рад).

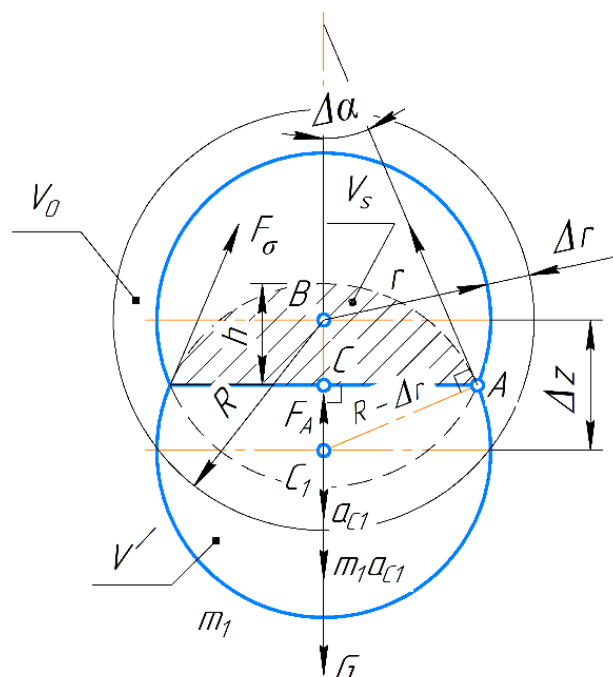


Рисунок 1.8 - Розрахункова схема вторинного розпаду на початковому етапі



Наступні залежності визначають зазначені вище діючі сили:

$$G = m_p g = \rho_p g V; \quad F_A = \rho_m g V; \quad F_\sigma = \sigma L, \quad (1.28)$$

де  $g$  - прискорення вільного падіння ( $\text{м/с}^2$ );  $m_p$  - маса (кг) краплі об'ємом  $V$  ( $\text{м}^3$ );  $\rho_p$ ,  $\rho_m$  - щільності крапельної рідини і навколишнього середовища відповідно ( $\text{кг/м}^3$ );  $\sigma$  - коефіцієнт поверхневого натягу ( $\text{Н/м}$ );  $L$  - периметр самочинного контуру (м).

Об'єм краплі  $V = 2(V' - V_s)$  визначається як подвійна різниця її сферичної частини ( $V'$ ) і сегмента ( $V_s$ ):

$$V' = \frac{4}{3}\pi r^3; \quad V_s = \pi h^2 \left( r - \frac{h}{3} \right), \quad (1.29)$$

де  $r = (R - \Delta r)$  - поточний радіус краплі (м), який визначається як різниця між його початковим значенням  $R$  і величиною зміни радіуса  $\Delta r$  через її подрібнення;  $h = (r - 0,5\Delta z)$  - висота сферичного сегмента, пов'язана з відносним переміщенням  $\Delta z$  частинок.

Залежність між зміною радіуса  $\Delta r$  краплі і її переміщенням  $\Delta z$  можна визначити з закону збереження маси:

$$\rho V = \rho V_0, \quad (1.30)$$

де  $V_0 = 4\pi R^3/3$  - початковий обсяг ( $\text{м}^3$ ).

Облік рівняння (1.29) після ідентичних перетворень можемо записати кубічне рівняння щодо безрозмірного відношення  $\Delta z / R$ :

$$\frac{1}{12} \left( \frac{\Delta z}{R} \right)^3 - \left( 1 - \frac{\Delta r}{R} \right)^2 \frac{\Delta z}{R} + 4 \frac{\Delta r}{R} \left[ 1 - \frac{\Delta r}{R} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta r}{R} \right)^2 \right] = 0. \quad (1.31)$$

На початковому етапі руйнування краплі, коли відносне зміщення незначне в порівнянні з початковим радіусом ( $\Delta z \ll R$ ), наведене вище рівняння зводиться до лінійного, а залежність між параметрами  $\Delta z$  і  $\Delta r$  приймає наступний вигляд:

$$\Delta z = 4\Delta r \frac{1 - \frac{\Delta r}{R} + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta r}{R}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Delta r}{R}\right)^2} = 0. \quad (1.32)$$

З умови завершення процесу руйнування можна встановити, що зменшення радіуса  $\Delta r$  не перевищує його максимального значення  $\Delta r_{max} = (1 - 2^{1/3}) \approx 0.2$ . У цьому випадку останній вираз можна звести до спрощеного в лінеаризованому вигляді як  $\Delta z \approx 0,25\Delta r$  (рис. 1.9).

Кут змочування  $\Delta\alpha$ , що входить в основне рівняння руху краплі, визначається наступним тригонометричним виразом:

$$\Delta\alpha = \arcsin \frac{\Delta z/2}{r} \approx \frac{\Delta z}{2R}, \quad (1.33)$$

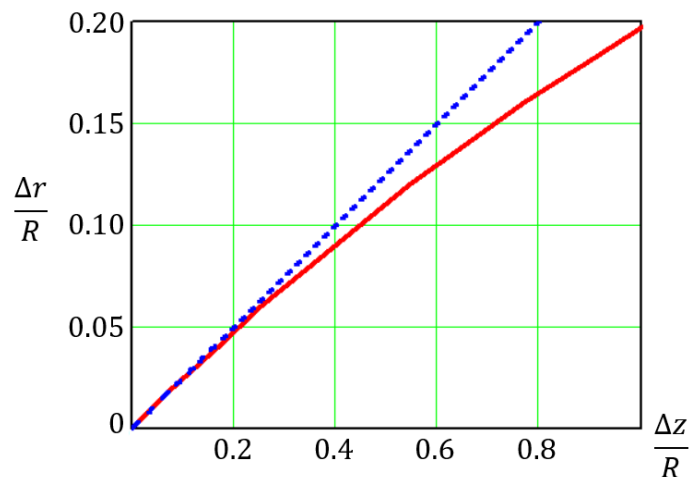


Рисунок 1.9 - Нелінійна (1) і лінеаризована (2) залежності між безрозмірним зменшенням радіуса краплі ( $\Delta r / R$ ) і безрозмірним відношенням відносного зміщення її частин ( $\Delta z / R$ ).

Спрощується, що відбувається на початковій стадії руйнування краплі (з урахуванням відносно невеликих значень параметрів  $\Delta z$  і  $\Delta r$ ) і застосовується перша межа.

Додатково в першому наближенні периметр контуру змочування можна визначити за такою залежністю:

$$L = 2\pi\sqrt{r^2 - \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2} \approx 2\pi R \left(1 - \frac{\Delta z}{4R}\right). \quad (1.34)$$

Підстановка виразу (1.28) в рівняння (1.27) з урахуванням формул (1.33) і (1.34) дозволяє переписати рівняння руху в наступному вигляді:

$$\frac{\Delta \ddot{z}}{2} = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) g - \frac{3\sigma}{\rho_p R^2} \left(1 - \frac{\Delta z}{4R}\right). \quad (1.35)$$

Примітно, що в стаціонарному режимі ( $d^2\Delta z/dt^2 = 0$ ;  $\Delta z = \Delta z_0 = \text{const}$ ) дроблення краплі відбувається при наступній умові:

$$\Delta z_0 = 4R \left[1 - \frac{\rho_p R^2}{3\sigma} \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) g\right]. \quad (1.36)$$

У зв'язку з цим граничне значення  $d_{cr} = 2R$  діаметра нестабільних крапель визначається з умови нульового зсуву  $\Delta z_0$ . Таким чином, в разі відносно важких крапель ( $\rho_p \gg \rho_m$ ) його можна отримати наступним чином:

$$d_{cr} = \sqrt{\frac{12\sigma}{\rho_p g}}. \quad (1.37)$$

Застосування методу варіацій дозволяє врахувати нестационарний відносний рух краплі поблизу її положення рівноваги. В цьому випадку зсув краплі  $\Delta z = (\Delta z_0 + \delta z)$  визначається, як сума стаціонарної складової  $\Delta z_0$  і варіації  $\delta z$  щодо стану рівноваги, а диференціальне рівняння руху в варіаціях приймає наступний вигляд:

$$\delta \ddot{z} = \frac{3\sigma}{2\rho_p R^3} \delta z. \quad (1.38)$$

Загальне рішення має такий вигляд:

$$\delta z(t) = C_1 sh\lambda t + C_2 ch\lambda t, \quad (1.39)$$

де введено наступний коливальний параметр ( $c^{-1}$ ):

$$\lambda = \sqrt{\frac{3\sigma}{2\rho_p R^3}} = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{m_p}}. \quad (1.40)$$

Константи інтегрування  $C_1, C_2$  визначаються з початкових умов. Зокрема, при нульовому початковому відхиленні  $\delta z(0) = 0$  і швидкості  $(d\delta z/dt)|_{t=0} = v_0$  можна отримати  $C_1 = v_0 / \lambda$  і  $C_2 = 0$ . Таким чином, рішення (1.39) приймає наступний вигляд:

$$\delta z(t) = \frac{v_0}{\lambda} sh\lambda t. \quad (1.41)$$

Отримана залежність дозволяє оцінити час руйнування краплі  $T_s$  (с). За умовою:

$$\delta z(T_s) = \frac{R}{\sqrt[3]{2}} = \frac{v_0}{\lambda} sh\lambda T_s, \quad (1.42)$$

можна отримати наступний час:

$$T_s = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{2.44}{\sqrt{We}} + \sqrt{1 + \frac{5.94}{We}} \right) \quad (1.43)$$

де  $We = \rho_p v_0^2 R / \sigma$  - число Вебера як відношення питомої інерції і сил поверхневого натягу.

Слід зазначити, що критичне значення числа Вебера  $We_{cr} = 3\pi/4^{1/3} \approx 5.94$ , отримане за цією формулою, дозволяє розглядати окремі

випадки рішення рівняння (1.43). Примітно, що в разі значних швидкостей ( $We \gg We_{cr}$ ) час розпаду не залежить від числа Вебера через відносну малість сил поверхневого натягу в порівнянні з силами інерції. В цьому випадку остання формула приблизно дорівнює наступній:

$$T_{s1} \approx \frac{0.8R}{v_0}. \quad (1.44)$$

Введення чисел Онезорг і Лапласа [67]:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{1}{\sqrt{La}} \quad (1.45)$$

дозволяє отримати критичні значення чисел Онезорг і Лапласа:

$$Oh_{cr} = \frac{1}{\sqrt{La_{cr}}} = \frac{\sqrt{We_{cr}}}{Re} = \frac{2.44}{Re}. \quad (1.46)$$

Теоретична лінія цієї залежності графічно представлена на рис. 1.10.

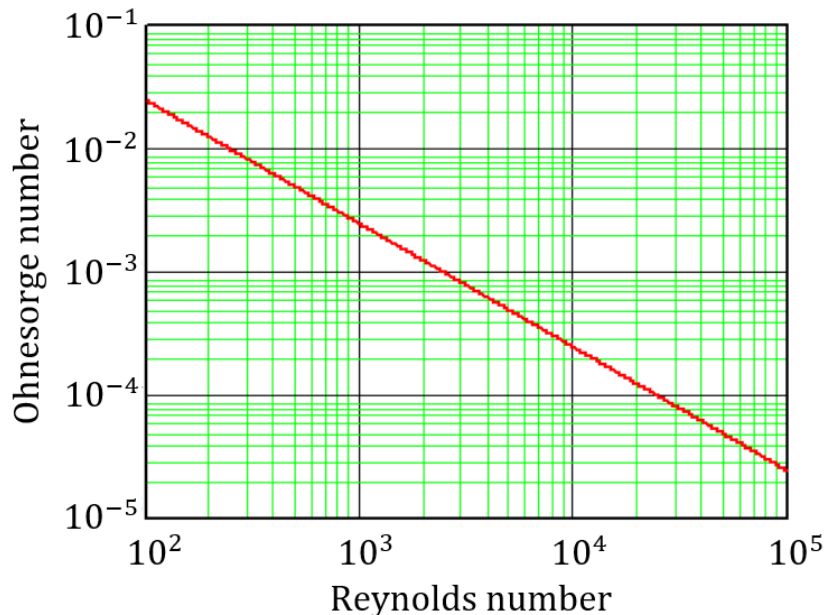


Рисунок 1.10 - Теоретична залежність критичного числа Онезорг.

З іншого боку, для відносно повільних крапель ( $We \ll We_{cr}$ ) можна записати наступне наближення:

$$T_{s2} \approx \frac{1}{\lambda} \ln \frac{1,6\lambda R}{v_0} = \frac{1}{2\lambda} (3,18 - \ln We). \quad (1.47)$$

У разі уповільнення краплі ( $d^2\Delta z/dt^2 < 0$ ) частота коливань, при якій виникає резонанс краплі рідини з подальшим її руйнуванням, дорівнює ( $\Gamma$ ):

$$f = \frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi} = \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi m_p}}. \quad (1.48)$$

Ця залежність дозволяє отримати вираз для критичного діаметра крапель при зовнішньому коливальному впливі:

$$d_{cr} = \sqrt[3]{\frac{3\sigma}{\pi^2 \rho_p f^2}}. \quad (1.49)$$

Таким чином, збільшення частоти вібрації призводить до зменшення розміру крапель.

Слід зазначити, що згадане вище рівняння руху крапель рідини не враховує вібраційну силу  $F_v$  (Н), яка визначається залежністю, раніше отриманої в дослідженнях об'ємних ефектів рідини, схильної до високочастотних коливань [68]:

$$F_v = \frac{\pi \rho_m v_0^2 R^4}{32(z_0 + \Delta z)^2}, \quad (1.50)$$

де  $v_0$ — амплітуда коливальної швидкості (м/с);  $z_0$ — відстань від краплі до джерела коливань (м).

Примітно, що сила вібрації діє на фазу частинок в суцільному середовищі близько непроникної стінки в нормальному напрямку. Ефект вібраційного

зважування викликаний тиском, усередненим за період коливань [69], за рахунок конвективних сил інерції.

Введення цієї сили дозволяє уявити диференціальне рівняння (1.35) в більш узагальненому вигляді:

$$\frac{\Delta \ddot{z}}{2} = \frac{\alpha R}{z_0^2 \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0}\right)^2} + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) g - \frac{3\sigma}{\rho_p R^2} \left(1 - \frac{\Delta z}{4R}\right), \quad (1.51)$$

де  $\alpha = 3v_0^2(\rho_m/\rho_p)/32$ - додатковий параметр ( $m^2/c^2$ ).

У варіаціях  $\delta z$  щодо стаціонарного стану  $z_0$  останнє рівняння приймає наступний вигляд:

$$\delta \ddot{z} + \left(\frac{4\alpha R}{z_0^3} - \frac{3\sigma}{2\rho_p R^2}\right) \delta z = 0. \quad (1.52)$$

Таким чином, умова розриву краплі при вібраційному ударі ( $Fv > F\sigma$ ) на межі режиму стійкості відповідає нульовому значенню коефіцієнта до зміни  $\delta z$ . Цей факт дозволяє визначити критичний розмір крапель під дією коливальної сили:

$$d_{cr} = \sqrt[4]{\frac{64\sigma z_0^3}{\rho_m v_0^2}}. \quad (1.53)$$

Цей вираз вказує на те, що навіть високодисперсні частинки можуть брати участь у вторинному процесі руйнування, коли частки наближаються до стінки, що коливається [70].

Щоб врахувати вплив сили опору  $Fr$  (Н) на вторинний розпад, права частина основного рівняння (1.35) повинна бути доповнена відповідною складовою. Примітно, що в разі умовно лінійної залежності сили опору від швидкості краплі [71]:

$$F_r = 6\pi\mu_m(R - \Delta r)\Delta \dot{z}, \quad (1.54)$$

рівняння руху в варіаціях приймає наступний вигляд:

$$\delta\ddot{z} + \frac{9\pi\nu_m}{R^2} \delta\dot{z} = \frac{3\sigma}{2\rho_p R^3} \delta z. \quad (1.55)$$

де  $\mu_m$  - динамічна в'язкість середовища (Па·с);  $\nu_m = \mu_m / \rho_m$  - кінематична в'язкість середовища (м<sup>2</sup>/с).

Останнє диференціальне рівняння має спільне рішення:

$$\delta z(t) = C_1 e^{p_1 t} + C_2 e^{p_2 t}, \quad (1.56)$$

де  $p_{1,2} = -n \pm \sqrt{\lambda^2 + n^2}$  - корені характеристичного рівняння, що містять коефіцієнт загасання  $n = 4,5\pi\nu_m / R^2$  (с<sup>-1</sup>).

Для наведених вище початкових умов постійні інтегрування визначаються наступним чином:

$$C_{1,2} = \pm \frac{v_0}{2\sqrt{\lambda^2 + n^2}}. \quad (1.57)$$

Рішення (1.56) приймає наступний вигляд:

$$\delta z(t) = \frac{v_0}{\sqrt{\lambda^2 + n^2}} e^{-nt} sh(\sqrt{\lambda^2 + n^2} t). \quad (1.58)$$

Примітно, що отримане раніше рішення (1.41) є окремим випадком (при  $n=0$ ) більш загального рішення (1.59).

З урахуванням сили опору час розпаду краплі  $T_s$  скоротилося до знаходження позитивного кореня трансцендентного рівняння:

$$e^{-nT_s} sh(\sqrt{\lambda^2 + n^2} T_s) = \sqrt{\lambda^2 + n^2} T_{s1}, \quad (1.59)$$



яке для випадку  $n \ll \lambda$  з достатньою для практичних потреб точністю можна спростити до наступного кубічного рівняння:

$$\frac{1}{2}n^2T_s^3 + T_s = T_{s1}. \quad (1.60)$$

Його позитивний корінь також можна визначити за допомогою методів параметричної ідентифікації гідромеханічних процесів [72], зокрема, за допомогою наступної ітераційної процедури:

$$T_s^{<i>} = \frac{T_{s1}}{1+0.5(nT_s^{<i-1>})^2}, \quad (1.61)$$

де  $T_{s1}$  - час розпаду, що визначається за формулою (1.44);  $i$  - номер поточної ітерації. Початкове значення часу розпаду на початковій ітерації зручно вибрати як  $T_s^{<0>} = T_{s1}$ .

Дослідження гідродинамічних параметрів вторинного дроблення крапель проводилося на експериментальній установці (рис. 1.1) опис і принцип дії якої наведений у пункті 1.1.

Отримані результати дослідження у вигляді зображень (рис. 5а) можна обробляти, як за допомогою програми «Matlab» [73], так і за допомогою програми «Digimizer», зокрема, за допомогою алгоритму виявлення кругових елементів [74]. Такий підхід дозволяє визначати розмір крапель і відстань між ними (рис. 1.11).

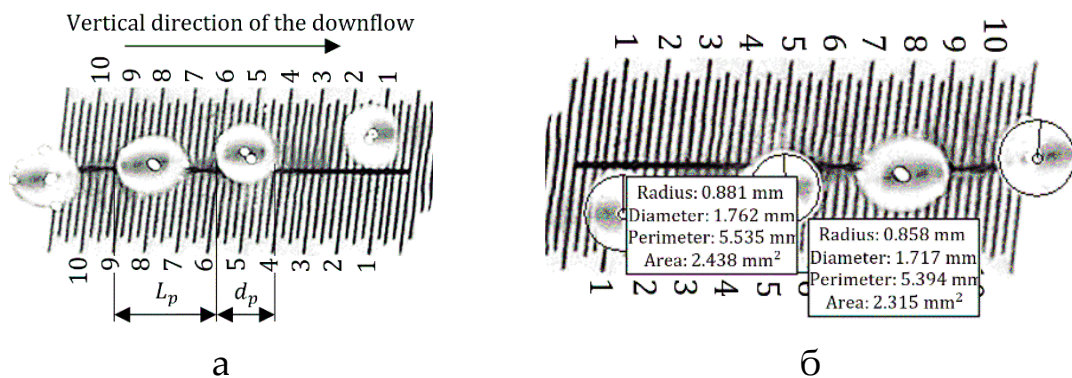


Рисунок 1.11 - Візуалізація вторинного розпаду (мм): а - приклад фотографії; б - оброблене зображення

Слід зазначити, що камера, якою робилися фотографії досліджень, розташовувалася перпендикулярно екрану на відстані 500 мм. Це мінімальна фокусна відстань від об'єкта до фокальній площині під час фотозйомки. Фотографії отриманих крапель оброблялися за допомогою програми Digimizer, яка автоматично визначає об'єкт по вимірюванню геометричних характеристик. Маркувальна сітка необхідна для установки шкали вимірювань (пікселів/мм) для програми при обробці фотографій. Результати вимірювань були отримані з використанням вбудованих алгоритмів виявлення об'єктів, зокрема, для пошуку круглих форм і визначення їх розмірів.

Результати експериментів для різних рівнів рідини в грануляторі наведені в таблиці 1.1 і графічно представлені на рисунку 1.12.

Таблиця 1.1 - Дані експериментальних результатів для вторинного руйнування крапель.

Рівень рідини, м	Швидкість рідини, м/с	Амплітуда вимушених коливань, В	Частота вимушених коливань, Гц	Діаметр краплі, мм
0.28	1.94	4.4	240	1.60–1.80
			500–520	1.80
		10.6	245–260	2.25
			370–380	2.00
			500–520	1.80
0.38	2.44	4.4	460–560	2.20
		10.6	235–240	2.60
			250–260	1.85–2.35
			380–390	2.35
			440–480	2.30
			570–590	2.00
0.49	3.11	4.4	400–430	2.30
			460–500	2.25
			520	2.10
		10.6	260	1.90–2.05
			540–575	1.80

На основі запропонованої методики може бути реалізований приклад чисельного розрахунку. Зокрема, в якості вихідних даних були обрані наступні параметри: моделююча рідина - вода з температурою 20 °С; щільність частинок

$\rho_p = 1000 \text{ кг/м}^3$ ; коефіцієнт поверхневого натягу  $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ ; кінематична в'язкість середовища  $\nu_m = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ; прискорення вільного падіння  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ . Частота вимушених коливань актуатора  $f = 260 \text{ Гц}$ , при якій відбувається вторинний розрив з утворенням сателітів приблизно однакового розміру в порівнянні з діаметром основної краплі; критичне значення числа Вебера  $We_{cr} = 5,94$ ; експериментально отриманий діапазон діаметрів крапель знаходиться в межах 1,90-2,05 мм (табл. 1.1).

Значення критичних діаметрів, визначених формулами (1.37) і (1.52), перевищують діаметр отворів, отже, не враховувалися. Таким чином, для даного експериментального випадку вираз (1.48) дозволяє оцінити діаметр краплі, що розпадається і становить 1,98 мм. Це значення потрапляє в діапазон спостережуваних значень діаметрів крапель з відносною похибкою близько 4%.

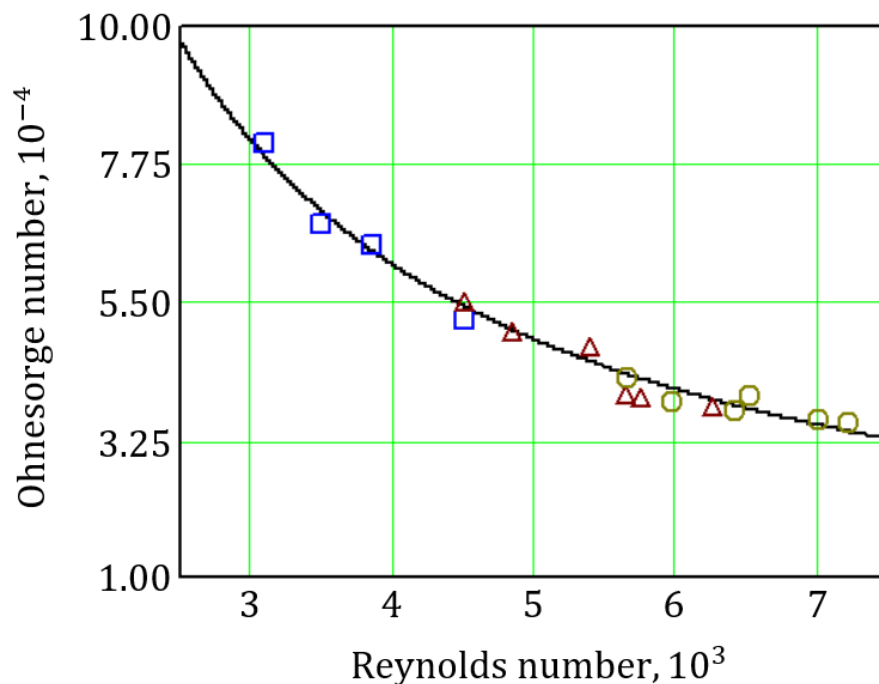


Рисунок 1.12 - Теоретична лінія (1.46) і чисельно розраховані числа Онезорг:

□ - 0,28 м, Δ - 0,38 м, ○ - 0,49 м.

Чисельні розрахунки дозволяють оцінити такі параметри: коливальний параметр  $\lambda = 3,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; коефіцієнт демпфірування  $n = 1,0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ; час вторинного розриву  $T_s = 0,017 \text{ с}$ .

Аналіз аналітичних і експериментальних результатів, описаних вище, дозволяє обґрунтувати переваги та порівняння з добре відомими моделями, запропоновану математичну модель [75]. Примітно, що модель нестійкості Релея описує, чому і як падаючий потік рідини розпадається на супутники з меншою площею поверхні, придатна для обґрунтування полідисперсних мод. Крім того, відповідно до моделі безперервності  $C^0$  [76], час руйнування краплі визначається більш спрощено, як і вираз (1.44). Однак більш загальне рішення (1.43) прояснює цей підхід, оскільки математична модель руйнування краплі є нелінійною.

Крім того, слід зазначити, що в моделях чисельного моделювання зазвичай використовуються дві моделі руйнування при розпилюванні. Перша - це модель ТАВ [64]. Однак слід зазначити, що модель ТАВ рекомендується тільки для вприскування з низьким числом Вебера і добре підходить для низько швидкісного розпилення при нормальних умовах. По-друге, для чисел Вебера більше 100 частіше застосовується хвильова модель [65]. Отже, запропонована аналітична модель дозволяє скоротити розрив між цими двома крайніми випадками. Крім того, запропонований метод не оперує лише критеріями подібності. Він точно керується вихідними рівняннями, що відображають фізичну і геометричну сутність вторинного розпаду. В результаті основною перевагою запропонованого підходу є можливість аналітичного обґрунтування критичного значення числа Вебера в діапазоні, експериментально доведено попередніми дослідниками. Більш того, слід зазначити, що відповідно до моделі ТАВ, час розпаду визначається чисельно з використанням емпіричних констант, які залежать від чисел Онезорг, Тейлора і Вебера. З іншого боку, запропонована методика, заснована в рівняннях (1.43) і (1.58), дозволяє аналітично оцінити час руйнування краплі.

Запропонована модель дозволяє визначати критичні значення Вебера, числа Онезорг і Лапласа для різних чисел Рейнольдса. Зокрема, вираження (1.47) описують залежності критичних значень чисел Онезорг і Лапласа для різних значень числа Рейнольдса. Слід зазначити, що отриманий діапазон додатково підтверджується даними експериментальних результатів [77].

### 1.3 Висновки до першого розділу

1. В розділі обґрунтовується необхідність застосування вібраційного диспергування (гранулювання) для створення контрольованого впливу на процес розпаду струменя на краплі заданого розміру, форми і ступеня монодисперсності з точки зору залежності критичної швидкості краплі від діаметра.

2. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу розпаду струменя рідини на краплі, який є одним з основних процесів при вібраційному диспергуванні (гранулюванні). В результаті були виявлені режими коливань краплі для різних частот. Показово, що на відносно низьких частотах відбувається загасання струменя з утворенням основної краплі разом з супутником приблизно такого ж розміру. Виявлено, що зі збільшенням частоти вібрації зв'язок між краплею і супутником порушується. Це призводить до утворення ряду порівняно невеликих вторинних супутників. В цьому випадку діаметри крапель і відстань між основними краплями також зменшуються.

3. На основі експериментально заданих режимів розроблена уточнена математична модель деформацій краплі [78]. Ця модель заснована як на законі збереження маси, так і на рівнянні нерозривності. В результаті отримано аналітичні залежності для компонент швидкості. Модель дозволяє теоретично обґрунтувати зміну знака градієнта радіальної швидкості, як причину розпаду струменя на краплі при вібраційному впливі, а також отримати аналітичні залежності для визначення діаметра і загального числа супутників.

4. Додатково визначаються умова стійкості і характеристики розпаду вісесиметричної форми краплі. В результаті було встановлено, що існує кілька режимів, які залежать від частотних характеристик коливального впливу. Зокрема, в першому режимі амплітуда радіальної швидкості збільшується від нуля в центрі краплі до максимального значення на поверхні. Цей режим відповідає відносно низьким частотам коливань. Він реалізується, коли довжина хвилі дорівнює критичного значення, отриманого аналітично. У другому режимі амплітуда радіальної швидкості всередині краплі перевищує критичне значення і досягає максимального значення на деякій відстані від поверхні, на якій градієнт

радіальної швидкості змінює знак. Цей режим виникає на відносно високих частотах коливань. Він супроводжується струменевим розпиленням з утворенням великої кількості відносно невеликих вторинних супутників.

5. Достовірність отриманих результатів підтверджується відповідністю аналітично отриманого середнього діаметра сателітів певному експериментальному значенню для різних частот вібраційного впливу. При цьому відносна похибка отриманих результатів не перевищує 4% [79].

6. В роботі представлені результати досліджень вторинного розпаду крапельної рідини дисперсної фази в хімічних технологічних процесах. Була розроблена математична модель нестационарного розпаду крапель. Ця модель враховує вплив об'ємних і поверхневих сил на відносне зміщення краплі, що розпадається. Результати моделювання дозволили отримати залежність для визначення критичного розміру краплі і визначити необхідну частоту коливань. Додатково було отримано критичний діаметр нестабільних крапель і розрахована залежність часу руйнування. Ці дані дозволили аналітично визначити критичне значення числа Вебера. Крім того, залежність між числами Онезорг, Лапласа і Рейнольдса була отримана аналітично і доведена експериментально. Зокрема, для діаметрів крапель в діапазоні 1,6-2,6 мм числа Рейнольдса і Онезорг знаходяться в діапазоні  $Re = (3,1-7,2) \cdot 10^3$  і  $Oh = (0,35-0,81) \cdot 10^{-3}$  відповідно. Достовірність отриманих результатів підтверджується тим, що критичне значення числа Вебера  $We_{cr} = 5.9$  знаходиться в діапазоні  $We_{cr} = 4-20$ , отриманому експериментально попередніми дослідниками Д. Пажі і В. Галустова, а також узгодженістю між певним критичним розміром крапель 1,98 мм, що розпадаються, і експериментально отриманим діапазоном діаметрів 1,90-2,05 мм для крапель, які розпадаються на частоті вимушених коливань 240 Гц. При цьому відносна похибка отриманих результатів становить близько 4% [80].

7. Отримані результати можуть допомогти в створенні відповідних технологій і методик створення вібраційних грануляторів (диспергаторів) для отримання монодисперсних крапель і гранул. Крім того, запропонована математична модель може бути розширена для забезпечення надійності газодинамічного устаткування для поділу газорідних систем.

## 2 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВІБРАЦІЙНОЇ ГРАНУЛЯЦІЇ ГЕЛЮ В АКТИВНОМУ ГІДРОДИНАМІЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

### 2.1 Постановка задач числових моделювань, розробка розрахункової моделі

Згідно першого розділу диспергування рідини за допомогою віброгранулятора протікає при накладанні вимушених коливань на струмінь рідини. Розглянемо більш детально конструкцію та принцип його роботи (рисунок 2.1). Розплав подається у патрубок входу плаву 3 проходячи через розподільник 6 встановлений в циліндричному корпусі 4 потрапляє до перфорованого днища 5, в якому проходить перемішування плаву за допомогою напірних лопатей 7, що забезпечує його рівномірне витікання з отворів. При цьому від електродвигуна через зубчасту передачу передається [81] за допомогою вібровузлу передаються коливання з певною частою та амплітудою через плав на перфороване днище. Вібровузол являє собою актуатор до якого під'єднаний шток, через який вібрації передаються на диск, який розташований над центральною частиною перфорованого днища. Саме дослідження передачі вимушених коливань через шар розплаву до днища являє собою актуальну задачу [82].

Враховуючи складність описання передачі вібрацій від диску через плав до днища за допомогою аналітичних методів, для дослідження процесу було вирішено використовувати числові методи, що реалізовані в програмному комплексі ANSYS Workbench, а саме його модулях Fluent Flow, що базується на методі скінченних об'ємів, та Transient Structural, що базується на методі скінченних елементів, і об'єднані за допомогою System Coupling.

Першим етапом числових розрахунків є побудова тривимірної розрахункової моделі, що буде включати спрощення для пришвидшення розрахунків, полегшення побудови розрахункової сітки та інтерпретації результатів [83-85]. Враховуючи, що задачею розрахунків є дослідження

передачі вібрації від вібропристрою через плав до перфорованого днища на першому етапі розрахунків введемо наступні спрощення та допущення:

- шток, через який передається вібрація від актуатора до диску випромінювача абсолютно жорсткий, а отже можна не вводити його в розрахункову геометрію та задавати граничні умови для диску;
- витікаючи струмені води не впливають на вібрації перфорованого днища, тому на першому етапі розрахунків враховуватись вони не будуть;
- припускається, що циліндричний корпус та перфороване днище не рухомі.

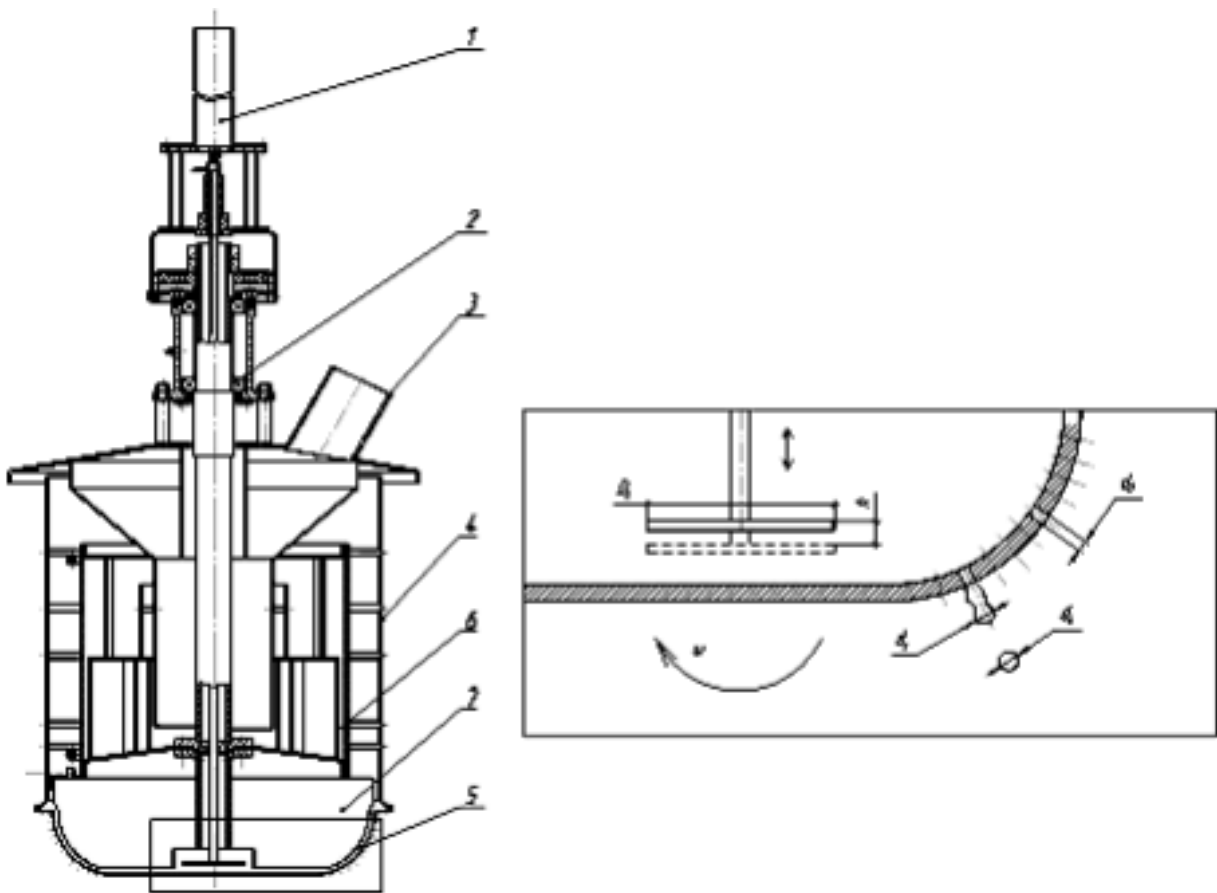


Рисунок 2.1 – Конструкція віброгранулятору:

- 1 – вібровузол; 2 – підшипниковий вузол; 3 – патрубок входу плаву;  
4 – корпус; 5 – перфороване днище; 6 – розподільник; 7 – напірні лопаті

Отримана розрахункова геометрія показана на рисунку 2.2, що була додатково розділена на зони для побудови структурованої розрахункової сітки, що забезпечить точність розрахунків. Розглянемо детальніше налаштування



використані при побудові скінчено об'ємної розрахункової сітки для модулю Fluent Flow. Для зони 1 використовувався метод найоптимальніший для тіл видавлювання Sweep, з наступними налаштуваннями: Number of Division – 25; Element Order – Linear; Free Face Meshing Type - Quad. Цей же метод був використаний для зони 2 (Number of Division – 75; Element Order – Linear; Free Face Meshing Type - Quad) . Для зон був використаний. Для зон 3, 5, 6 використовувався метод Multi Zone, з налаштуваннями Hex Dominant, що дозволяє побудувати розрахункову сітку переважно з гекса елементів (Element Order – Quadratic; Free Face Meshing Type - Quad). Для зони 4 використовувались глобальні налаштування розрахункової сітки, а саме: Element Order – Linear, Element Size – 5 мм, Capture Curvature – Yes, Curvature Min Size – 25 мкм, Curvature Normal Angle – 18°. Отримана розрахункова сітка складається з 2,5 мільйонів елементів. Необхідно відміти, що зона 5 була виділена на висоті 300 мм від нижньої точки днища, для задання в модулі Fluent Flow початкової поверхні розділу фаз.

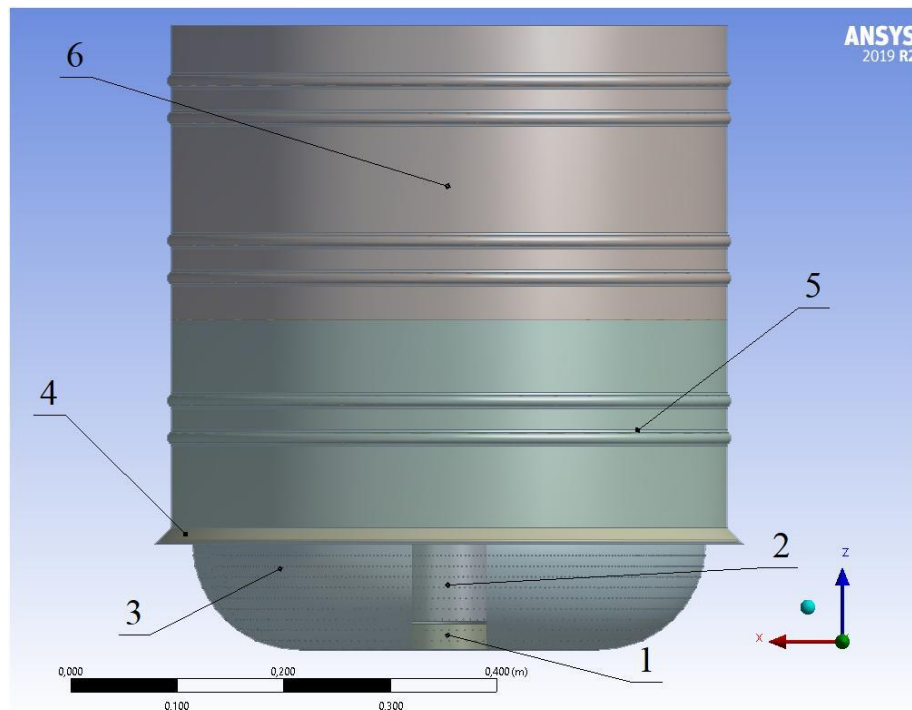


Рисунок 2.2 – Тривимірний розрахунковий геометричний об'єкт

Отримана розрахункова сітка складається з 2,5 мільйонів елементів та має наступні показники якості: мінімальна ортогональність 0,02 (при допустимому

значенні 0,001); максимальною скошеністю 0,94 (при допустимому значенні 0,95) та коефіцієнті росту елементів 57. Поперечний розріз отриманої розрахункової сітки показаний на рисунку 2.3.

Після побудови розрахункової сітки наступним етапом було налаштування поверхонь, які необхідні для завдання граничних умов та динамічної сітки (забезпечення можливості руху диску випромінювача) [86-89]. Дані поверхні вказані на рисунку 2.4.

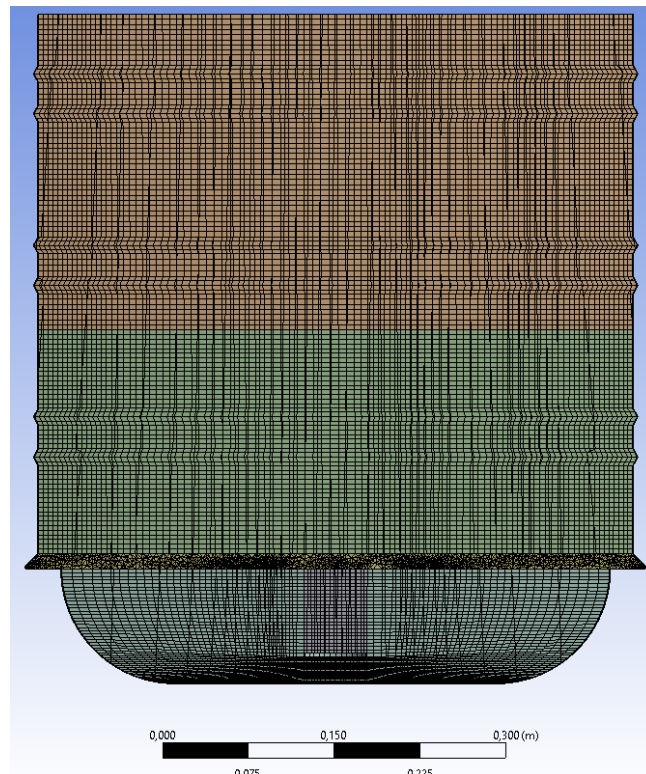


Рисунок 2.3 – Тривимірний скінченно об'ємний розрахунковий сітка (2,5 млн. розрахункових комірок)

Розглянемо детальніше налаштування модулю Fluent Flow. Враховуючи порядки величини переміщення, очікувані значення швидкості основної та другорядної фаз (близькі до нуля) Першочергово обираємо тип аналізу – нестационарний та вмикаємо необхідність врахування сили тяжіння, обираючи напрям вектору прискорення вільного падіння – протилежний до додатного напрямку осі OZ. Насуним являється вибір моделі багатозфазного потоку – Volume of Fluid, що рекомендована для випадків, що характеризуються чітким розмежування між об'ємами двох фаз. Головною фазою була обрана вода, другорядною фазою – повітря. Для моделі було обрано наступні опції: тип

моделювання поверхні розділу фаз – Sharp (різкий), що застосовуються у випадку вільної поверхні рідини; формулювання – Explicit (явний), що використовує для вирахування форми поверхні розділу фаз послідовну-лінійну побудову інтерфейсу; було активовано налаштування Implicit Body Force Formulation, для врахування діючих об’ємних сил, в тому числі це дозволить покращити збіжність задачі за рахунок часткової рівноваги градієнту тиску та об’ємних сил в рівнянні імпульсу. Ще одним важливим налаштуванням являється Volume Fraction Cutoff =  $1 \cdot 10^{-6}$  (даний параметр дозволяє вказати нижнє граничне значення для об’ємної частки, а отже усі значення об’ємної частки в домені нижче цього значення встановлюються рівними нулю) та Courant Number = 0.25 (число Куранта, що використовується для обчислення об’ємної частки, воно не співпадає з загальним числом Куранта, що використовується для рівнянь транспорту). Звичайно, що додатково були задані умови взаємодії фаз, а саме моделювання сил поверхневого натягу на гранці розділу повітря/вода, з коефіцієнтом 0.075 н/м. В якості моделі течії рідини була обрана ламінарна модель.

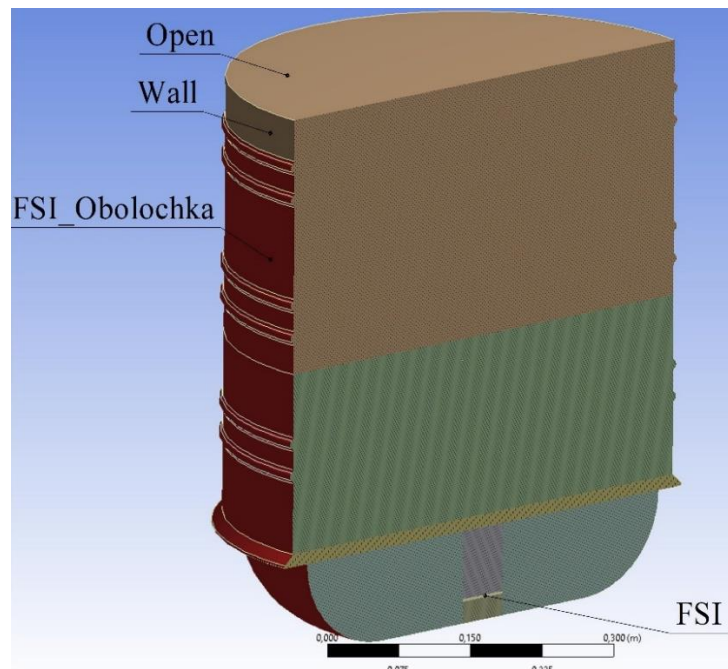


Рисунок 2.4 – Граничні умови

Розглянемо більш детально поверхні для задання граничних умов. Всі поверхні FSI, wall, FSI\_Obolochka, open були обрані як стінки, з умовою No Slip,

а значить швидкість рідини на всіх стінках дорівнює швидкості руху стінки. В якості робочих умов було обрано тиск рівний атмосферному та задана «робоча густина» як густина повітря, дане налаштування виключає зростання гідростатичного тиску в фазі з найменшою густиною, покращуючи точність округлення для балансу імпульсів.

Одним з найважливіших етапів при розрахунку зв'язаних задач являється налаштування динамічної сітки. В модулі Fluent доступні наступні методи: Smoothing (згладжування елементів), Layering (розмноження або видалення елементів сітки), Remeshing (перебудова сітки). Для того, щоб визначити який метод необхідно обрати в даному випадку була звернута увага на наступні параметри характерні розміри елементів побудованої розрахункової сітки (мінімальна довжина грані елементу 15 мкм, максимальна довжина грані елементу 6,1 мм), розташування найменших елементів (всі вони знаходяться в зоні 4 рисунок 2.2), максимальне переміщення диску випромінювача (50 мкм). Оскільки, максимальні переміщення диску випромінювача менші ніж мінімальний розмір елементів в зонах 1 та 2 (рисунок 2.2) для перебудови розрахункової сітки без появи елементів нульового об'єму достатньо буде використовувати метод динамічних сіток Smoothing, використання якого являється менш затратним ніж інші методи, оскільки число вузлів та зв'язки між ними не змінюються. В якості додаткового параметру було обрано Spring Contact Factor, що дозволяє забезпечити за необхідності збереження положення вузлів, які знаходяться поблизу стінки. Даний параметр може змінюватись в межах від 0 до 1, в даному випадку був заданий рівний 0,1. Number of Iterations = 100 – кількість ітерацій за яку Fluent повинен стиснути/розтягнути елементи. Після вибору методу перебудови сітки необхідно задати тип руху границь та сіткових зон показаних на рисунку 2.4. Серед них для поверхонь wall, open був заданий тип Stationary, що означає передписання гранці, або в цілому сітковій зоні властивості абсолютно твердого тіла, а отже границя або область не будуть деформуватись. Такий вибір пояснюється тим, що рух рідини в середині корпусу гранулятора не буде впливати на них. Для внутрішньої області гранулятора був заданий тип Deforming, що б забезпечити перебудову сітки в об'ємі рідини, що

знаходиться в середині гранулятора. В опціях до даного типу було обрано налаштування, що вказує на необхідність використання глобальних налаштувань динамічної сітки для її перебудови в даній області. У випадку поверхонь FSI, FSI\_Obolochka був обраний тип System Coupling який використовується у випадку сполучення двох модулів.

Наступним етапом являється налаштування безпосередньо вирішувача. Першочергово звичайно, що обирається чисельний алгоритм зв'язку тиску та швидкості, що використовує комбінацію рівнянь нерозривності та імпульсу та виводу рівнянь тиску. В даному випадку був обраний метод Coupled не зважаючи на те що він являється більш обчислювально затратним ніж інші, при цьому він являється більш точним. При його використанні необхідно ввести число Куранту, в даному випадку для забезпечення стабільності вирішення задачі на кожному часовому кроці він був заданий рівним 100. Наступним кроком виберемо метод просторової дискретизації, а саме для тиску – PRESTO!, у зв'язку з тим, що на границі розділу фаз відбувається стрибок тиску; для градієнту – Least-Squares Cell-Based, рекомендований для неструктурованих сіток і являється найменш обчислювально затратним порівняно з іншими схемами; для моменту – Second Order Upwind, являється схемою другого порядку точності; для об'ємної доли – Geo-Reconstruct, обирається автоматично при виборі формулювання – Explicit; для часу – First Order Upwind.

Після налаштування вирішувача необхідно провести ініціалізацію задачі. Та заповнити зону 1 – 5 рідиною, для цього був використаний інструмент Patch Interface та Refinement Criterion, що дозволяє обрати розміри регіону заповненого водою при цьому уточнивши в ньому сітку (зменшивши розміри комірки). При цьому максимальний рівень уточнення (Maximum Refinement Level) був заданий рівний 2, розміри регіону задані такими, що відповідають заповненню корзини на 300 мм від днища. Отримана розрахункова сітка після використання вищевказаної функції показана на рисунку 2.5. Другим кроком налаштуємо Patch Interface (оновлення регіону), у якості фази якою буде заповнено регіон обираємо воду. У якості додаткових налаштувань обираємо Volumetric

Smoothing та задаємо Smoothing Relaxation Factor рівний 0,25, що дозволяє забезпечити чіткість поверхні розділу фаз [90-92].

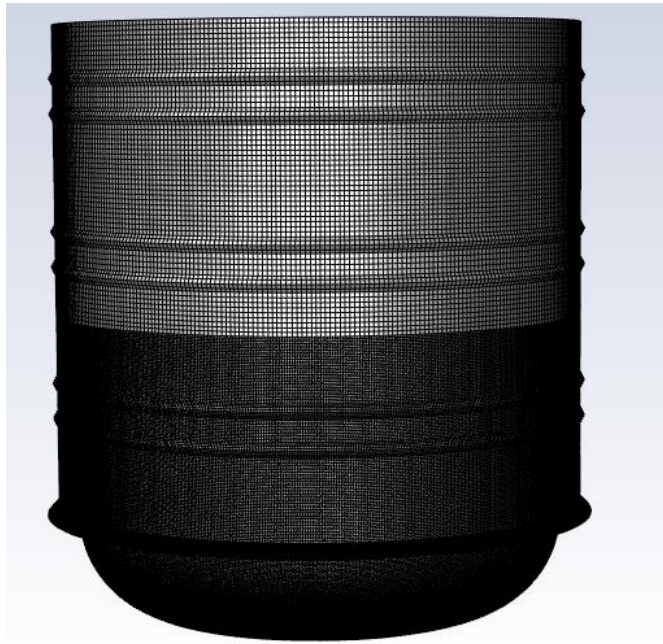


Рисунок 2.5 – Розрахункова сітка з виділеною областю для рідини

Останнім кроком в налаштуванні розрахунку в модулі Fluent Flow являється завдання максимальної кількості ітерацій за 1 часовий крок. Для забезпечення точності вирішення було задано 30 ітерацій.

Після налаштування модулю Fluent Flow наступним етапом являється налаштування модулю Transient Structural, що починається з вибору матеріалу для кожного елемента конструкції, в даному випадку була обрана сталь. Наступним етапом являється побудова скінчено елементної розрахункової сітки при цьому використовувались лінійні елементи, що являються менш обчислювально затратними та мають достатню точність.

Після побудови скінчено елементної розрахункової сітки задавалися граничні умови, на поверхні, що вказані на рисунку 2.6. При цьому з робочих умов відомо, що диск випромінювач коливається з частотою  $\omega = 360$  Гц та амплітудою  $A = 50$  мкм, а отже його рівняння руху має вигляд:

$$x = A \cdot \sin \omega t . \quad (2.1)$$



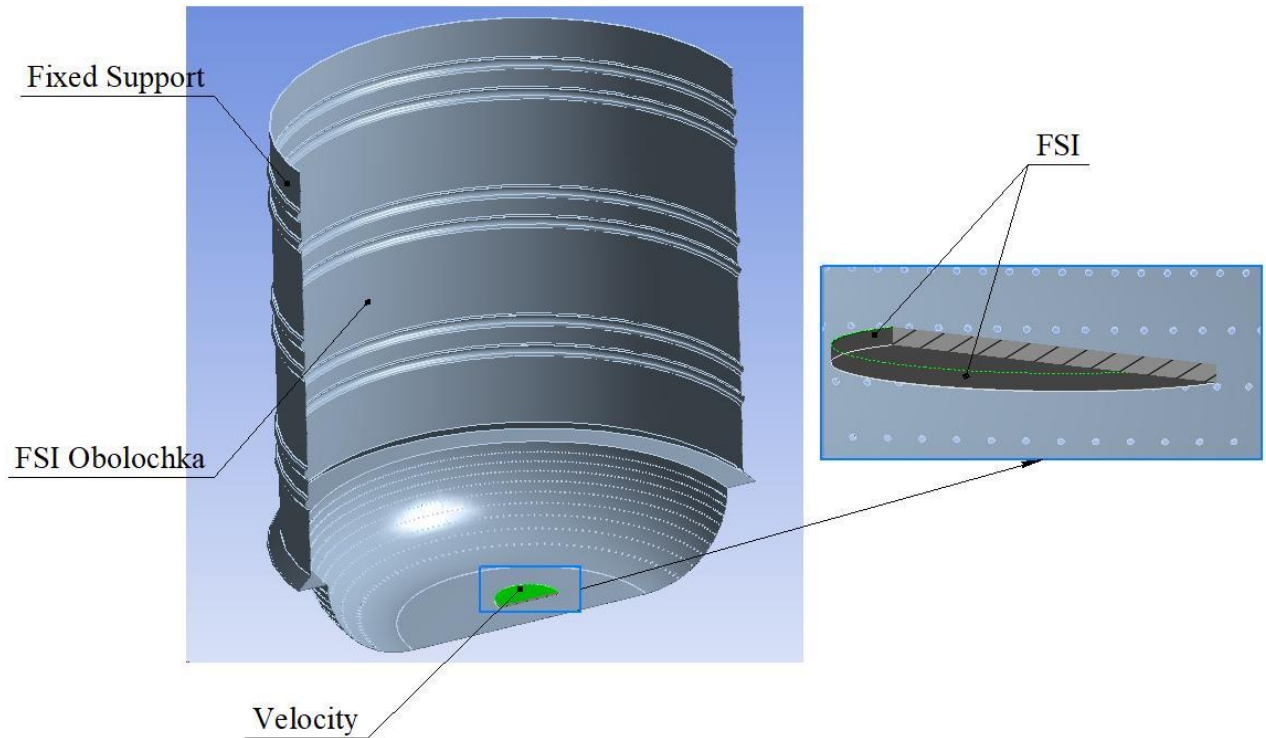


Рисунок 2.6 – Поверхні для завдання граничних умов для розрахунку у модулі  
Transient Structural

При цьому враховуючи необхідність вирішення пов'язаної задачі завдання одразу рівняння руху на диск випромінювача не представляється можливим. Саме тому завдавалась віброшвидкість наступним рівнянням, на поверхні Velocity (рисунок 2.6):

$$V = A \cdot \omega \cdot \cos \omega t . \quad (2.2)$$

Ще однією особливістю вирішення пов'язаних задач являється необхідність завдання всіх параметрів в системі CI, отже  $A \cdot \omega = 0,113$  м/с,  $\omega = 2260$  с<sup>-1</sup>. Нижня частина та бічна поверхня диску випромінювача була задана як FSI, гранична умова яка показує, що через цю поверхність відбувається зв'язок між двома модулями. В тому числі до поверхонь через які проходить поєднання розрахунків відноситься FSI Obolochka.

Фінальним етапом являється налаштування модулю System Coupling, в якому першочергово налаштовується часовий крок, що буде використовуватись для обох модулів. Він був обчислений з точки зору забезпечення 10 підкроків за

один період колювання ( $T = 0,0027$  с), а отже  $0,00027$  с. Після чого налаштовується передача даних між попередньо обраними поверхнями в обох модулях, а саме з FSI\_Obolochka (Fluent) на FSI\_Obolochka (Transient Structural) передається сила, з якої рідина діє на поверхню. Це означає, що розрахунок в Fluent являється джерелом для модулю Transient Structural. Що стосується пари поверхонь FSI то модуль Transient Structural служить джерелом переміщень для границі в Fluent.

## 2.2 Результати числових моделювань впливу вібрації диску випромінювача на циліндричний корпус

Аналіз результатів розрахунку починається з оцінки деформацій, що викликає колювання диску випромінювача, яке вказано на рисунку 2.7.

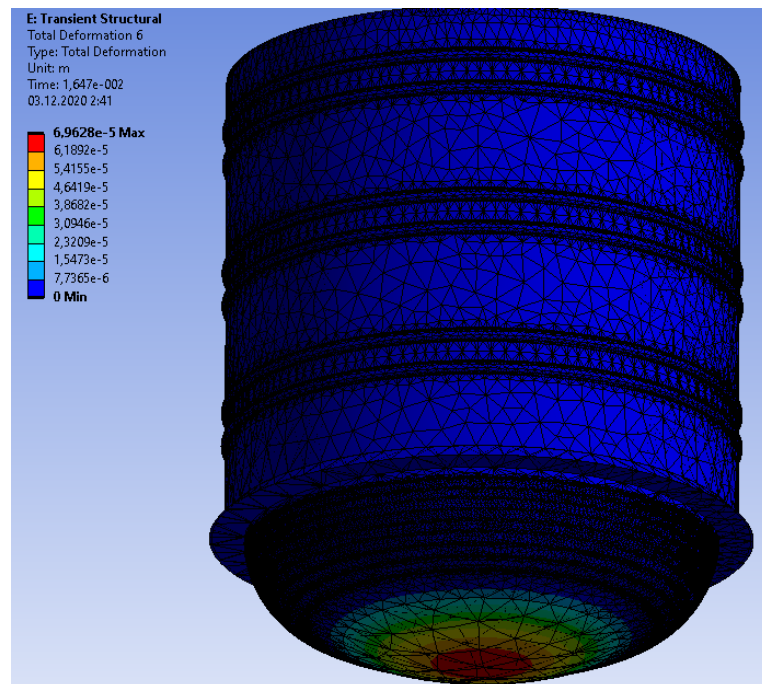


Рисунок 2.7 – Максимальні деформації корпусу гранулятору

Як видно, з рисунку 2.7 найбільші деформації корпусу мають місце під диском, та складають  $70$  мкм, а отже можна ввести термін ефективної площі диска, що в даному випадку складає  $24$  %. Для отримання більшого розуміння про дію диску випромінювача на поверхню розглянемо структуру потоку між



ними, вектори швидкості наведені на рисунку 2.8 в моменти часу, що відповідають крайньому нижньому положенню диску. Як видно з рисунку 2.8 під час руху диску утворюються завихрення потоку по бокам, а отже при створенні математичної моделі руху рідини їх необхідно враховувати.

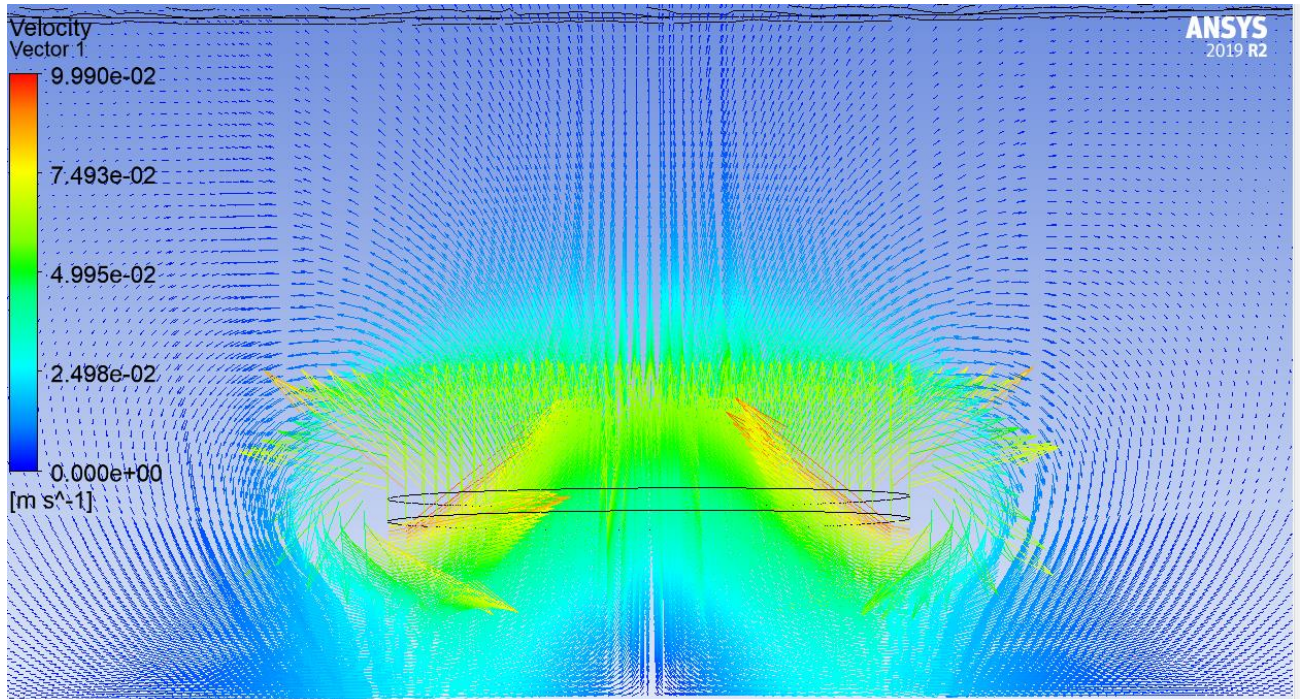


Рисунок 2.8 – Векторне поле швидкостей рідини при крайньому нижньому положенні диску

Розглянемо більш детально рух циліндричного корпусу та перфорованого днища під дією диску випромінювача. На рисунку 2.9 вказана траєкторія руху ефективної частини днища, як видно вона являє собою косинусоїду. Для визначення амплітуди та частоти коливань застосуємо швидке перетворення Фур'є, що дозволяє розкласти коливання на елементарні (гармонічні) складові.

Переміщення, м

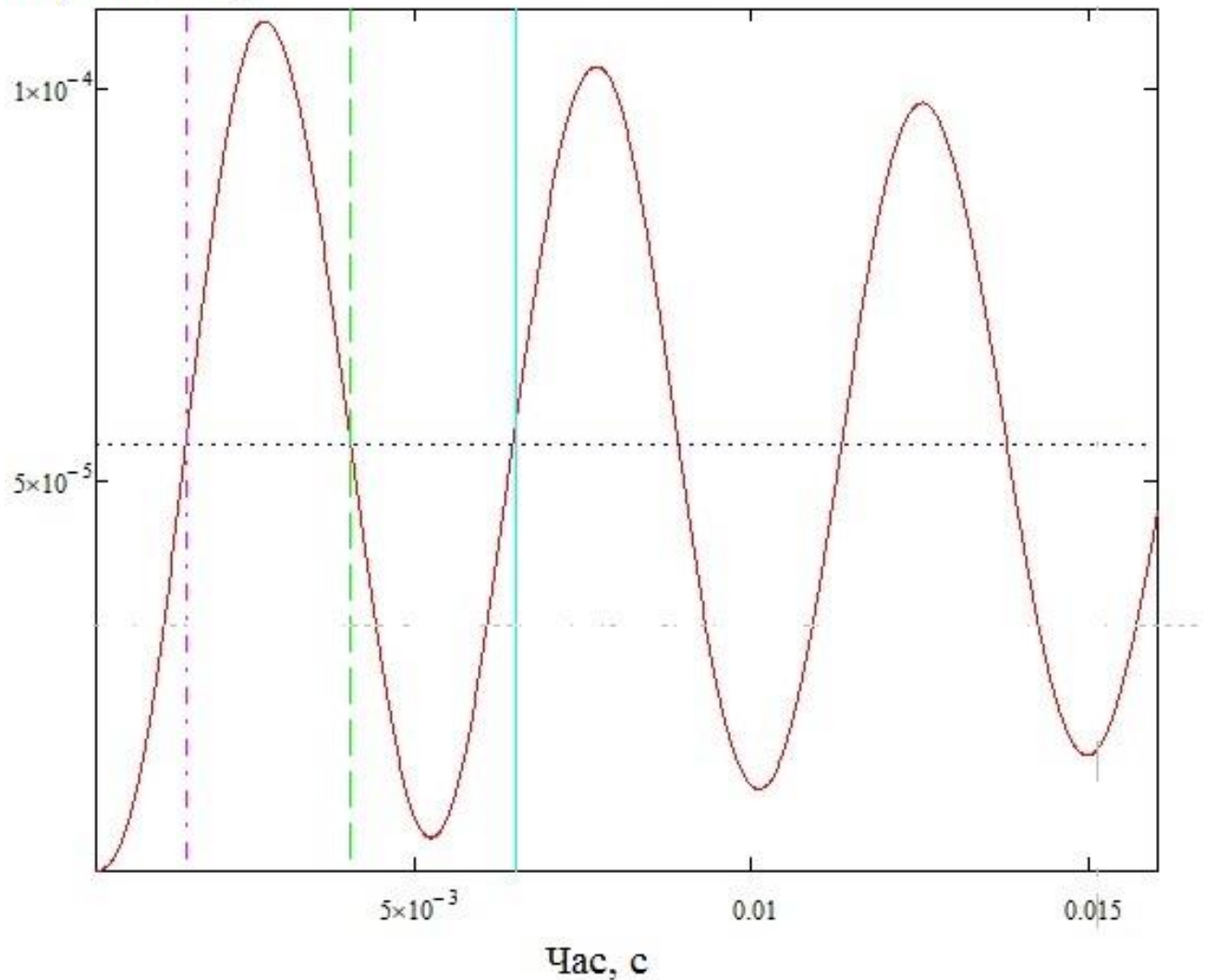
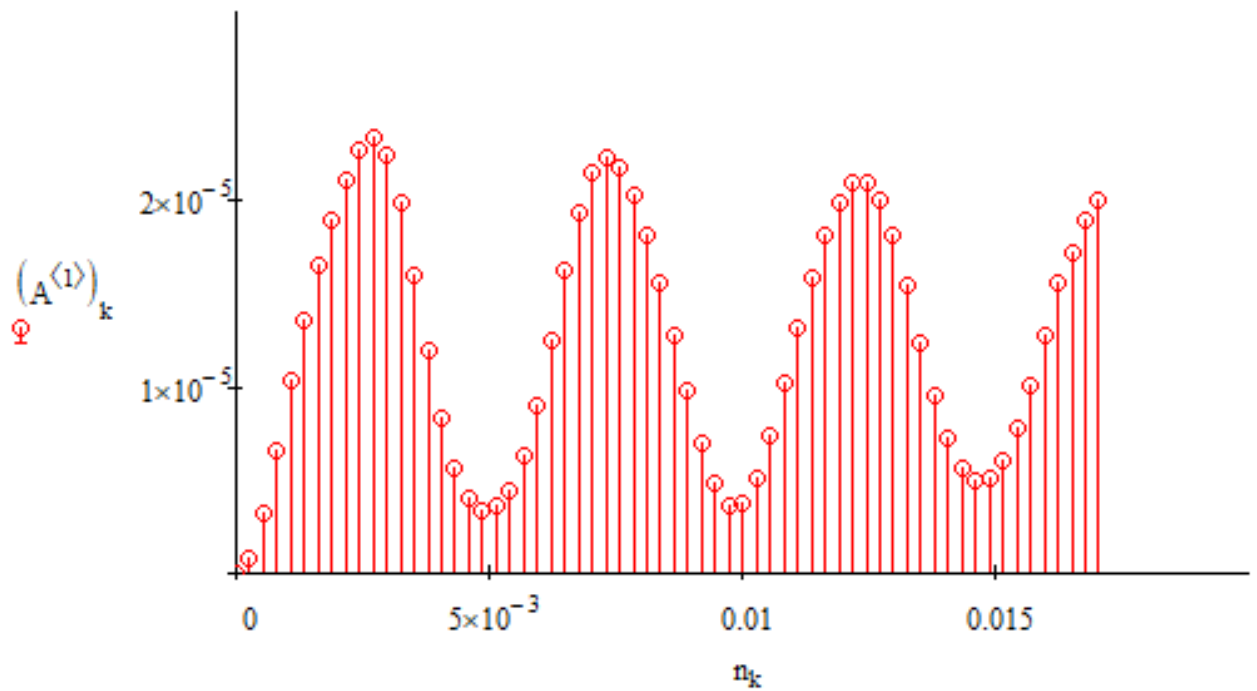
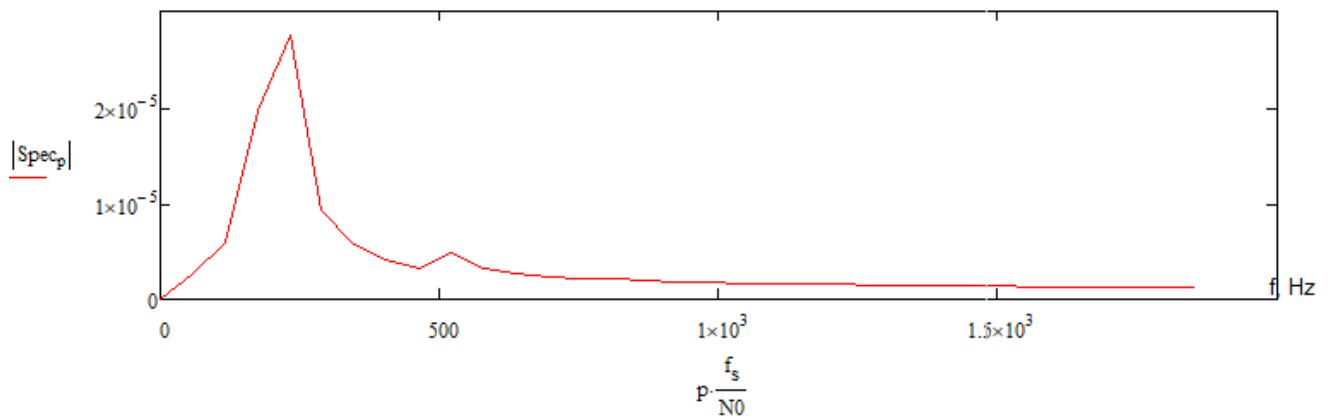


Рисунок 2.9 – Траєкторія руху ефективної частини днища

Для цього був застосований MathCAD, в який імпортувалась матриця максимальних переміщень перфорованого днища, а отже точки, що знаходиться під центром диску випромінювача. При цьому використовувалось 64 точки, частота виводу точок була  $3704 \text{ с}^{-1}$ , набір даних показаний на рисунку 2.10 а, результати на рисунку 2.10 б.



а)



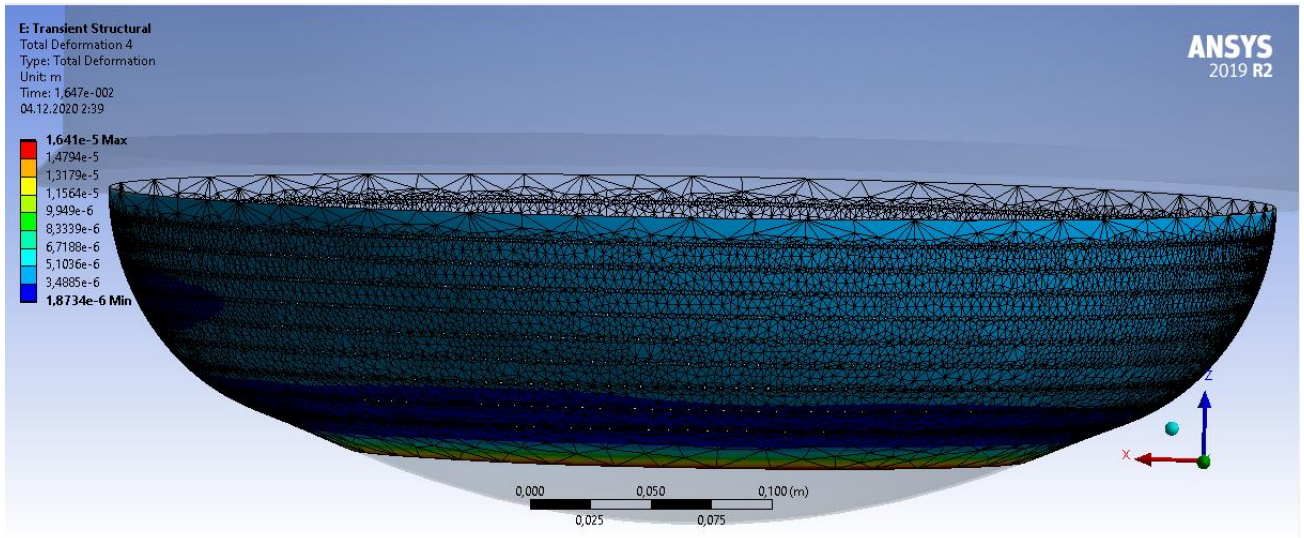
б)

Рисунок 2.10 – Вихідні дані для перетворення Фур'є (а), результат перетворення (б)

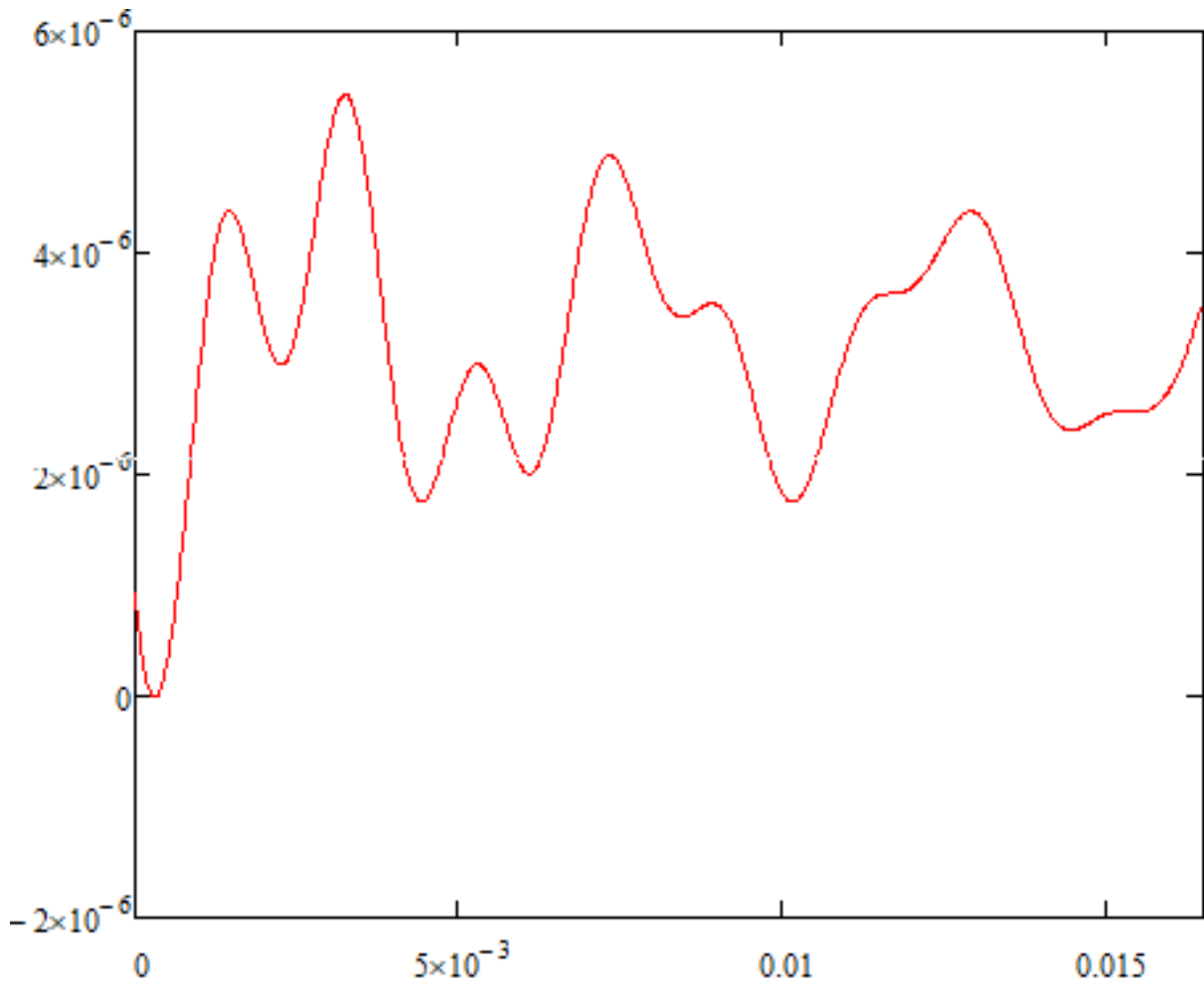
За результатами перетворень було визначено, що дані коливання складаються з двох гармонічних, що мають наступні частоти та амплітуди, головною з них є 231 Гц, з амплітудою 27 мкм; другою частотою є 520 Гц, та амплітудою 4,8 мкм.

Розглянемо коливання бічних поверхонь перфорованого днища на рисунку 2.11 а показані їх деформації, та на рисунку 2.11 б - траєкторії їх руху. З огляду

на отримані результати проведемо швидке перетворення Фур'є, щоб отримати гармонічні складові коливання перфорованої частини днища.



a)

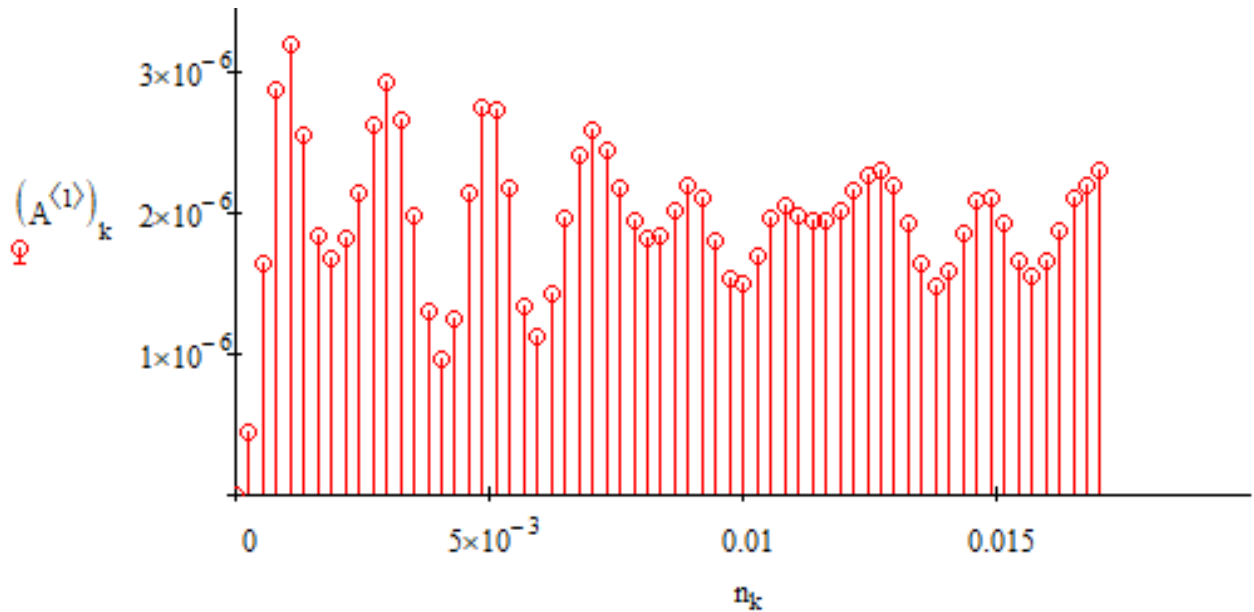


б)

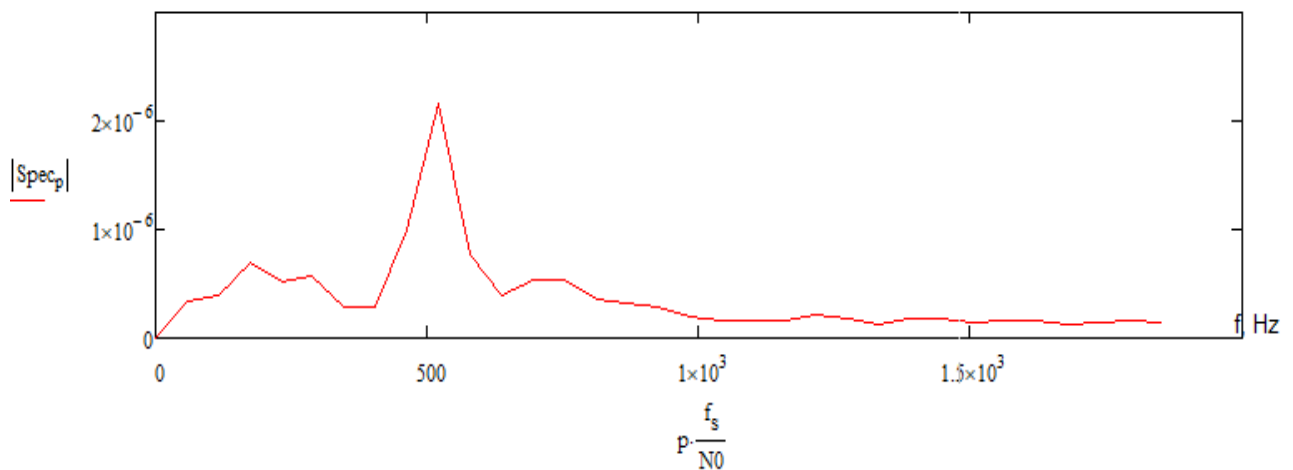
Рисунок 2.11 – Переміщення перфорованої частини днища (а), залежність його деформацій від часу (б)

Як і в попередньому випадку для перетворення використовується MathCAD, в який імпортувалась матриця максимальних переміщень бічних поверхонь перфорованого днища. При цьому використовувалось 64 точки, частота виводу точок була  $3704 \text{ c}^{-1}$ , набір даних показаний на рисунку 2.12 а, результати на рисунку 2.12 б.

За результатами перетворень було визначено, що головною частотою являється 520 Гц, з амплітудою 2 мкм.



а)



б)

Рисунок 2.12 – Вихідні дані для перетворення Фур'є (а), результат перетворення (б)



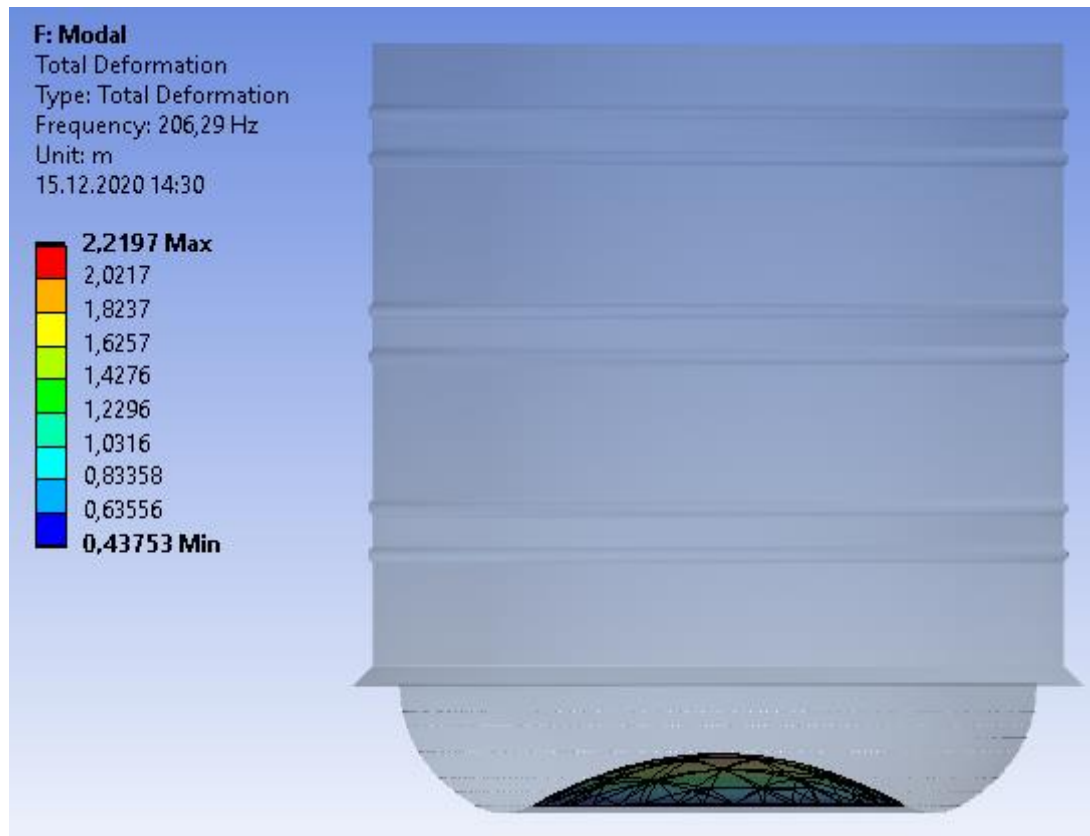
За результатами проведених числових моделювань та їх аналізу за допомогою аналізу Фур'є було визначено, що коливання нижньої частини днища, складається з двох гармонічних коливань 230 Гц та 520 Гц, що відрізняються практично в два рази.

### 2.3 Результати модального аналізу корпусу гранулятора

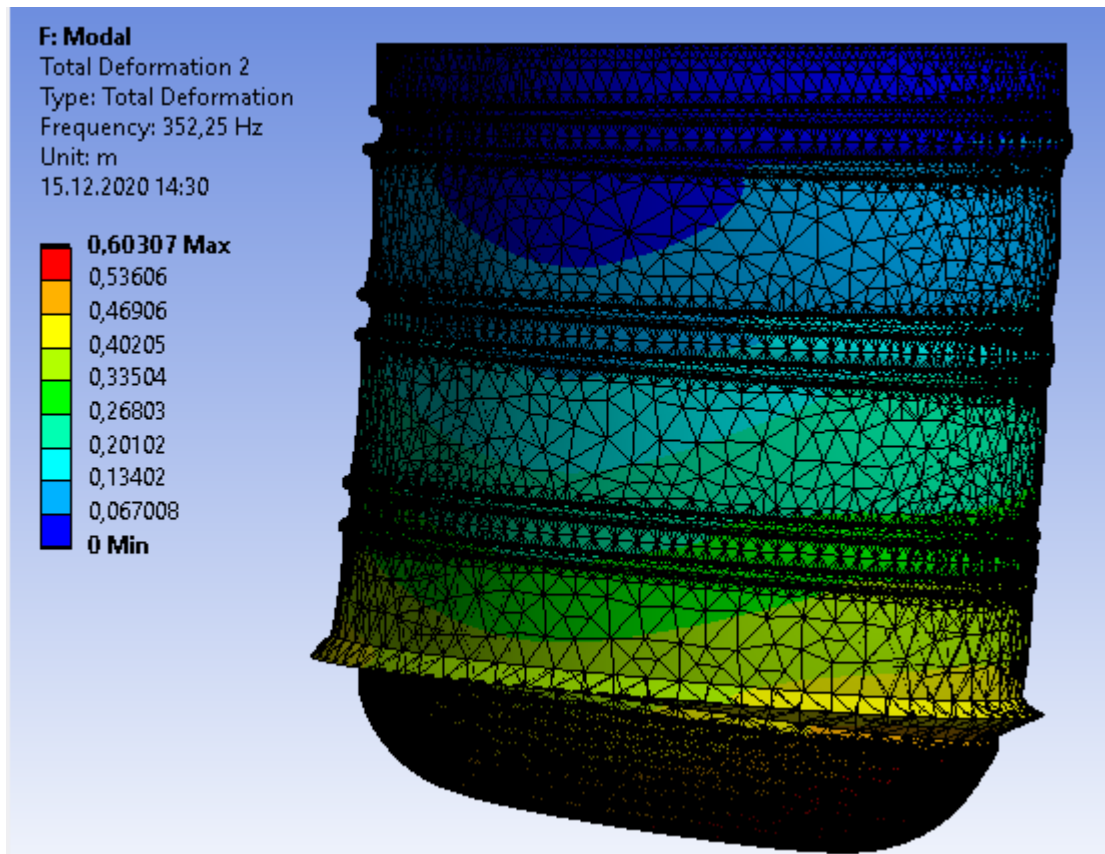
Для проведення модального аналізу за допомогою ANSYS Workbench використовувалась розрахункова геометрія на рисунку 2.6, при цьому задавалось тільки закріплення на поверхні Fixed Support, диск випромінювача повністю виключався з розрахунку. В результаті були отримані форми та частоти вільних коливань корпусу гранулятора, вони вказані на рисунках 2.13 а та б, відповідно.

Характер коливань на другій формі пояснює не симетричність деформацій середньої частини перфорованого днища корзини вказаної на рисунку 2.11.

За результатами розрахунку було визначено, що перша частота вільних коливань 205 Гц, а друга 380 Гц, третя – 450, четверта – 550 Гц.



a)



б)

Рисунок 2.13 – Форми вільних коливань корпусу гранулятора:

а – перша; б – друга.

#### 2.4 Математична модель демпфованих коливань

Для попереднього оцінювання характеристик коливань днища застосовується традиційна дискретна математична модель, яка враховує інерційні, жорсткісні та демпфуючі властивості функціональних елементів (рис. 2.14):

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + cx = F(t), \quad (2.3)$$

де  $F(t)$  – зовнішня сила;  $m$  – еквівалентна маса;  $c$  – коефіцієнт та жорсткості;  $b$  – коефіцієнт демпфування, що підлягає оцінюванню за даними чисельного експерименту.

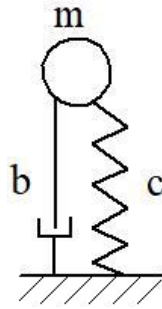


Рисунок 2.14 – Розрахункова схема

Для визначення невідомих параметрів моделі, а саме коефіцієнту згасання  $n$  використовувались дані, одержані при моделюванні вимушених коливань днища під дією одиначної зовнішньої дії із застосуванням програмного комплексу ANSYS. Як зазначалось вище, частота коливань «ефективної площі» перфорованого днища складає 231 Гц, що відповідає частоті вільних не демпфованих коливань 205 Гц. Отже, коефіцієнт загасання визначається за формулою:

$$n = \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}; \quad (2.4)$$

де  $\omega_0$  – частота вільних не депфованих коливань.

Розрахований за даною формулою коефіцієнт загасання складає 107 Гц.

За наявності періодичної зовнішньої сили ця модель зводиться до безрозмірної форми:

$$\ddot{x} + 2n\dot{x} + \omega_0^2 x = a_0 \sin \omega t, \quad (2.5)$$

де  $a_0$  – амплітуда віброприскорення диска випромінювача;  $n = 0,5b/m$  – коефіцієнт згасання коливань;  $\omega_0$  – власна частота системи.

Для розв'язання вищезазначеного диференціального рівняння застосовується метод комплексних амплітуд:

$$x = Ae^{i\omega t}; \dot{x} = i\omega Ae^{i\omega t}; \ddot{x} = -\omega^2 Ae^{i\omega t}; \sin \omega t = e^{i\omega t}; \quad (2.6)$$



При підстановці співвідношень (2.6) у формулу (2.5)

$$-\omega^2 A e^{i\omega t} + 2ni\omega A e^{i\omega t} + \omega_0^2 A e^{i\omega t} = a_0 e^{i\omega t}; \quad (2.7)$$

після тотожних перетворень одержуємо амплітуду коливань днища:

$$A = \frac{a_0}{|\omega_0^2 - \omega^2 + 2ni\omega|} = |A| e^{i\varphi}, \quad (2.8)$$

де залежності для визначення амплітуди і фази коливань днища мають такий вигляд:

$$\begin{cases} |A| = \frac{a_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2n\omega)^2}}; \\ \varphi = \operatorname{arg} \left( \frac{2n\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \end{cases} \quad (2.9)$$

## 2.5 Висновки до другого розділу

1. В розділі наведена дискретна математична модель для попереднього оцінювання характеристик коливань днища (тривимірна скінчено-об'ємна розрахункова сітка розрахункової області представлена 2,5 млн. розрахункових комірок / осередків / елементів), а саме побудови амплітудно- частотної характеристики. Дана модель враховує інерційні, жорсткісні та демпфуючі властивості функціональних елементів. В тому числі, в розділі наведена методика визначення невідомих характеристик моделі за результатами числового моделювання, а саме коефіцієнту затухання демпфованих коливань, враховуючи введені спрощення та припущення:

- шток, через який передається вібрація від актуатора до диску випромінювача абсолютно жорсткий;

- витікаючи струмені води не впливають на вібрації перфорованого днища, тому не були враховані;
- припускається, що корпус та перфороване днище не рухомі.

2. За результатами числових моделювань визначено, що найбільші деформації корпусу гранулятора мають місце під диском, та складають 70 мкм, Після розкладання коливань на елементарні (гармонічні) складові для визначення амплітуди та частоти коливань з'ясовано, що коливання нижньої частини перфорованого днища складаються з двох гармонічних коливань 230 Гц та 520 Гц, які відрізняються практично в два рази. За результатами модального аналізу корпусу гранулятора визначено, що перша частота вільних коливань 205 Гц, а друга 380 Гц, третя – 450, четверта – 550 Гц, а характер коливань пояснює не симетричність деформацій середньої частини перфорованого днища корзини.

3. Для подальшого уточнення математичної моделі необхідно проводити фізичний експеримент, за результатами якого будувати амплітудно-частотну характеристику коливань днища для порівняння та доведення моделі до прийнятного рівня адекватності.

## **3 ВИБІР ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИМАНОГО ПРОДУКТУ ЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ**

### **3.1 Характеристики основних компонентів для отримання каталізаторів та ядерного палива**

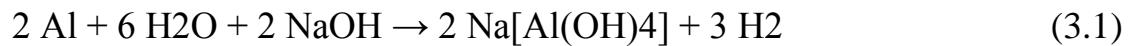
Каталіз відіграє ключову роль в сучасних технологіях: в нафтохімії, фармацевтиці, використанні традиційних викопних палив і виробництві палив з поновлюваних джерел, у розвитку перспективних способів отримання енергії, наприклад, за допомогою паливних елементів і сонячних батарей, в розвитку технологій для охорони навколишнього середовища. Вплив каталізаторів на економіку відображають наступні цифри: більше 85% всіх хімічних продуктів виробляється за допомогою каталізаторів, 15-20% економічної діяльності індустриальних країн безпосередньо пов'язано з використанням каталізаторів [93]. Оксид алюмінію є одним з найпоширеніших носіїв для активних компонентів [94], зокрема, використовується в каталізаторах відновлення оксидів азоту [95], для окислення оксиду вуглецю (CO) [96], отримання синтез газу [97], окислення аміаку [98], та інших процесів. Для нанесення покриття використовуються методи просочення суспензією, термічне напилення, електрофоретичне осадження, хімічне осадження з газової фази (CVD - chemical vapor deposition), електрохімічне осадження [99], кристалізація з розчину.

#### **3.1.1 Оксид алюмінію**

У природі можна зустріти тільки тригональну  $\alpha$ -модифікацію оксиду алюмінію у вигляді мінералу корунду і його рідкісних дорогоцінних різновидів (рубін, сапфір, тощо). Вона є єдиною термодинамічно стабільною формою  $Al_2O_3$ . При термообробці гідроксидів алюмінію близько  $400^\circ C$  отримують кубічну  $\gamma$ -форму. При  $1100-1200^\circ C$  з  $\gamma$ -модифікацією відбувається необоротне перетворення в  $\alpha-Al_2O_3$ , проте швидкість цього процесу невелика, і для

завершення фазового переходу необхідно або наявність мінералізаторів, або підвищення температури обробки до 1400-1450°C [8].

Відомі також такі кристалічні модифікації оксиду алюмінію: кубічна  $\eta$ -фаза, моноклінна  $\theta$ -фаза, гексагональна  $\chi$ -фаза, орторомбічна  $\kappa$ -фаза. Спірним залишається існування  $\delta$ -фази, яка може бути тетрагональною або орторомбічною [100, 101]. Речовина, іноді описується як  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, насправді являє собою не чистий оксид алюмінію, а ряд алюмінатів лужних і лужноземельних металів. У розведених розчинах NaOH (0,1-0,5 молярний розчин) гідроксид алюмінію виділяється в формі байеріта, в концентрованих - в формі гіббсіта [102]. При проміжних концентраціях NaOH утворюється двофазна суміш з байеріта і гіббсіта. Сумарну реакцію розчинення алюмінію в лузі можна виразити таким рівнянням:



Осадження (кристалізація) гідроксиду алюмінію описується рівнянням [103]:



Продуктами алюмінатного синтезу можуть бути гідроксиди алюмінію: байерит, беміт і гіббсит. Останній є цільовим продуктом в процесі Байєра. Кожен з цих гідроксидів алюмінію дає початок відповідного поліморфного ряду оксиду алюмінію: байерит  $\rightarrow \eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; беміт  $\rightarrow \gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; гіббсит  $\rightarrow \chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

З  $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\chi$ - модифікацій оксиду алюмінію  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляють інтерес для каталітичного застосування завдяки своїм властивостям, таким як висока питома поверхня, кислотні властивості поверхні, стабільність при високих температурах [104].

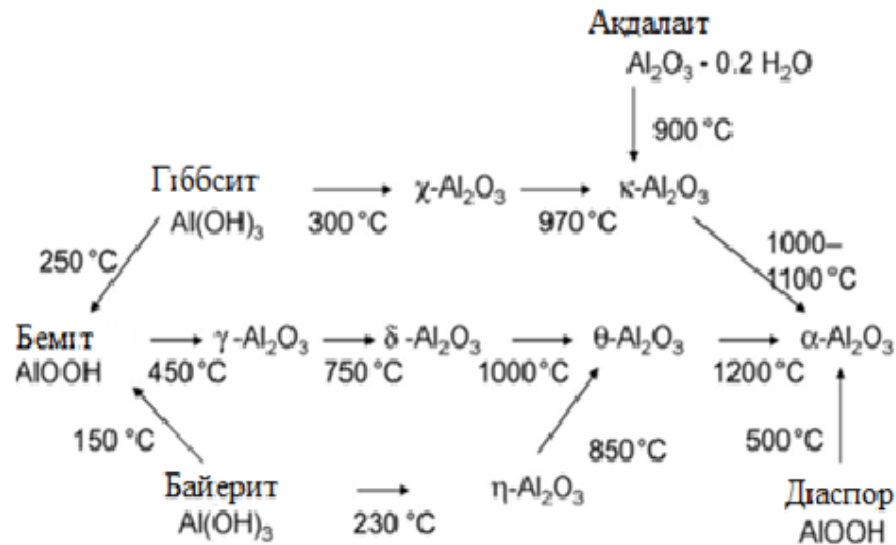


Рисунок 3.1 - Схема фазових трансформацій гідроксидів і оксидів алюмінію [105].

Оксиди алюмінію є одним з найбільш відомих і добре досліджених матеріалів, що використовуються в якості адсорбентів і носіїв каталізаторів. Дослідженню властивостей гідроксидів і оксидів алюмінію присвячена велика кількість досліджень, деякі з них можна знайти в [106, 107]. Каталітичні властивості перехідних форм оксидів алюмінію визначаються низкою взаємопов'язаних властивостей, таких як структура, ступінь гідроксилування поверхні, текстурні властивості, а саме, питома поверхня, обсяг пор, розподіл пор за розмірами. Оксид алюмінію η-модифікації має найбільшу питому поверхню серед всіх перехідних форм оксиду алюмінію. Ряд питомої поверхні представлений таким чином:  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg (\chi + \gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  [107]. Найбільш широке застосування в якості каталізаторів окислення вуглеводнів отримали різні нанесені на оксид алюмінію каталізатори на основі дорогоцінних металів, в першу чергу, Pt і Pd, які проявляють високу активність і стійкість до сірки і високих температур [108-111]. Паладій на оксиді алюмінію активніший, ніж Pt або Rh, в окисленні метану [112]. У окисленні інших вуглеводнів більш активним є каталізатор Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [113]. Більш низьку активність Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора для цих вуглеводнів пов'язують з утворенням неактивного гідроксиду паладію (II) з активного оксиду паладію (II), оскільки кількість води, що утворюється при спалюванні 1 моля не

метанових вуглеводнів, наприклад, пропану, істотно більше, ніж при спалюванні метану [114, 115].

Оксид алюмінію - глинозем - є тугоплавкою хімічною сполукою з іонно-ковалентним типом зв'язку кристалічної решітки. Він має кілька кристалічних модифікацій. Встановлено  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікації глинозему, причому  $\alpha$ - і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  є чистий оксид алюмінію, а  $\beta$ -модифікація - з'єднання оксиду алюмінію з лужними і лужно - земельними оксидами. У природних умовах зустрічається тільки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  у вигляді мінералів корунду, рубіна, сапфіра, який кристалізується в тригональній сингонії. Кубічний  $\gamma$ - і гексагональний  $\beta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  є нестабільними модифікаціями, які при нагріванні понад  $1500^\circ\text{C}$  переходять в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Добавка  $\text{TiO}_2$  знижує температуру спікання корунду до  $1500$ -  $1550^\circ\text{C}$ . При цьому утворюється твердий розчин  $\text{TiO}_2$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що викликає спотворення кристалічної решітки корунду і, як наслідок, більш активне спікання і рекристалізацію. Добавка  $\text{TiO}_2$  викликає інтенсивне зростання зерна корундової кераміки до  $200$  -  $350$  мкм. Ряд добавок затримує зростання кристалів корунду. Найбільш сильно цей ефект проявляється при введенні  $\text{MgO}$ . При введенні в шихту  $0,5$ - $1\%$   $\text{MgO}$  розмір кристалів спеченої кераміки не перевищує  $2$ - $10$  мкм. Це пояснюється утворенням на поверхні корунду мікронних прошарків магнезійної шпінелі, що затримують зростання кристалів. Дрібнозерниста структура корунду з добавкою  $\text{MgO}$  покращує механічні властивості корунду. Зниження температури спікання корунду при введенні  $\text{MgO}$  не спостерігається.

Слід зазначити, що характеристики міцності корундової кераміки у вирішальній мірі визначаються властивостями вихідного порошку (чистота, дисперсність, активність) і технологією отримання матеріалу і варіюються в широких межах. Так, межа міцності при вигині корундовою кераміки, отриманої з технічного глинозему шляхом пресування і спікання, не перевищує  $450$  МПа. У той же час міцність гарячепресованої кераміки з ультра дисперсних порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  досягає  $650$  МПа. Корунд відрізняється виключно високою хімічною стійкістю по відношенню до кислот і лугів. При нормальній температурі на нього практично не діє плавикова кислота. Корунд стійкий до дії більшості розплавів лужних металів [116].

### 3.1.2 Кераміка на основі $UO_2$

Діоксид урану має температуру плавлення  $2872^\circ C$ . Інші оксиди урану розкладаються при порівняно низьких температурах. Щільність  $UO_2$  становить  $10,97 \text{ г/см}^3$ .  $UO_2$  має гранецентровані кубічні форми типу флюориту.  $UO_2$  має основні властивості. Він не розчиняється в соляній кислоті, добре розчиняється в азотній кислоті, царській горілці і суміші азотної і плавикової кислот. З  $KOH$  не реагує, але реагує з перекисом натрію, з  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $BeO$ , не взаємодіє до температури  $1800^\circ C$ . Діоксид урану стійкий аж до температури плавлення тільки в чистому водні або вакуумі. Тому використовувати кераміку з  $UO_2$  можна тільки в відновлювальному або нейтральному середовищі. З цієї ж причини вироби з  $UO_2$  спікають в середовищі інертного газу або у вакуумі.

Діоксид урану одержують хімічною переробкою уранових руд, в першу чергу, мінералу уранініта, зміст  $UO_2$  в якому досягає 50-60%. Вироби з  $UO_2$  отримують пресуванням з органічними пластифікаторами, шлікерного лиття і протяжкою. Для пресування виробів необхідно тиск близько 70МПа. Стрижні з  $UO_2$  виготовляють гідростатичним пресуванням або протяжкою. Спікають вироби з  $UO_2$  в вакуумі або в середовищі нейтрального газу при температурі  $1750^\circ C$ . Характеристики міцності спеченої кераміки на основі  $UO_2$  знаходяться на рівні показників міцності  $Al_2O_3$ . Термічна стійкість виробів з  $UO_2$  невелика, що пов'язано з досить великим коефіцієнтом термічного розширення.

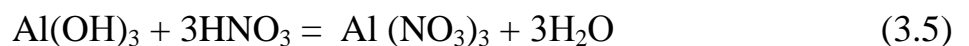
Діоксид урану набув широкого застосування як реакторне паливо у вигляді тепловиділяючих елементів в реакторах різних типів.  $UO_2$  може бути використаний або в диспергованому вигляді в керамічних або металевих матричних системах, або у вигляді виробів - дисків, брусків, стрижнів, таблеток і ін. [116-118]. В роботі [119] було відмічено, що в процесі окислення оксиду вуглецю (II) пред'являються дуже специфічні вимоги що до носія каталізатора. Кращим носієм виявився оксид алюмінію, дуже поганими носіями проявили себе випробувані алюмосилікати (цеоліти) і сілікогелі.

## 3.2 Вплив фізичних та хімічних властивостей золю на гранулоутворення каталізаторів

Слід зазначити, що властивості технічних керамік, особливо механічні, у вирішальній мірі залежать від технології отримання вихідної сировини, компактування та спікання виробів. Тому матеріали одного і того ж хімічного складу, але отримані різними способами, можуть мати якісно різні фізико-хімічні і механічні характеристики і найрізноманітніші сфери застосування.

### 3.2.1 Вплив співвідношення $\text{Al(OH)}_3:\text{HNO}_3$ на фізико-хімічні властивості золю

Склад гідроксиду алюмінію зазвичай описують простою формулою  $\text{Al(OH)}_3$ , що не є коректним, так як він існує в декількох модифікаціях. На цей час відомо, що існує шість гідратів, де на одну молекулу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  припадає відповідно 3; 2,5; 2; 1,5; 1 і 0,5 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Однак, незважаючи на наявність декількох гідратів, рентгеноструктурні дослідження не підтвердили наявності в їх кристалічній решітці окремо молекул оксиду алюмінію і води: елементами структури є іони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  або  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{OH}^-$ . Ці сполуки слід розглядати як гідроксиди та оксогідроксиди алюмінію. Залежно від співвідношення вмісту гідроксиду алюмінію до азотної кислоти можливе протікання реакцій отримання різних гідроксонітратів алюмінію за рівняннями:





Отримання нітрату алюмінію з його оксиду може протікати за рівнянням:



В підтвердження рівнянь (3-5) в роботах [120, 121] був досліджений термоліз різних гідроксонітратів алюмінію, отриманих розчиненням свіжо осадженого гідроксиду алюмінію, в стехіометричній кількості азотної кислоти. Термоліз солей протікає при порівняно невисоких температурах. Чітко проявляється їх багатостадійне розкладання: поступове відщеплення хімічно зв'язаної води і денітрація. За втрат маси при 1000 °С встановили зміст молекул кристалогідратної води в формулах сполук, а по втратах маси, відповідним переломам на термогравіметричних (ТГ) кривих, - проміжні продукти розкладання сполук (табл. 3.1). Для порівняння наведені дані для нітрату алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [122]. В роботах відмічається, що при нагріванні протікає їх багатостадійне розкладання: поступове відщеплення хімічно зв'язаної води і денітрація. За даними комплексного термічного аналізу автори визначили склад продуктів розкладання гідратованих солей  $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$  в температурному інтервалі 40-800°C. Встановлено, що до 157 °С відщеплюється кристалогідратна вода (в дві стадії). В ході первинної дегідратації отщеплюється найбільш слабо зв'язаної в кристалічній решітці вода (0,5-0,8 молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ). Потім протікає вторинна дегідратація - відділення залишкової кристалогідратної води. Зі збільшенням вмісту гідроксогруп в з'єднанні цей процес полегшується, про що свідчить зсув відповідного температурного інтервалу в сторону більш низьких температур. При 190 - 241 °С нітрат переходить в нітрит (приблизно при однакових температурах для всіх вивчених сполук). Надалі (при 249 - 376 °С) відбувається денітрація і видалення хімічно зв'язаної води з аніонів солей з утворенням беміту  $\text{AlO}(\text{OH})$ , який згодом і формує перехідні форми оксиду алюмінію. При термолізу  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$  на процес денітрації накладається

відщеплення частини хімічно зв'язаної води, тому термогравіметричні криві на даній стадії мають найбільш складний характер. В результаті всі гідроксонітрати, на відміну від нітрату алюмінію, перетворюються в беміт  $\text{AlOOH}$ , що підтверджується даними рентгенофазного аналізу. Склад продуктів термічного розкладання додатково підтверджено даними елементного аналізу.

Таблиця 3.1 - Результати розрахунку процесу розкладання [121].

Номер стадії	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$
	$x = 9$	$m = 6,8$	$n = 6,3$	$k = 6,3$
I	-0,5 $\text{H}_2\text{O}$	-0,8 $\text{H}_2\text{O}$	-0,8 $\text{H}_2\text{O}$	-0,7 $\text{H}_2\text{O}$
II	-8,5 $\text{H}_2\text{O}$	-6,0 $\text{H}_2\text{O}$	-5,5 $\text{H}_2\text{O}$	-3,2 $\text{H}_2\text{O}$
III	-3O	-2,0 O	- O	- O
IV	-0,5(NO+ $\text{NO}_2$ )	-(NO+ $\text{NO}_2$ )	-0,5(NO+ $\text{NO}_2$ ) -0,5 $\text{H}_2\text{O}$	-0,5(NO+ $\text{NO}_2$ ) - 1,5 $\text{H}_2\text{O}$
V	–	-0,5 (0,47) $\text{H}_2\text{O}$	-0,5 (0,48) $\text{H}_2\text{O}$	-1 (0,93) $\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 3.2 - Результати елементного аналізу нітрату і гідроксонітратів алюмінію [121].

Показник	З'єднання			
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$
Вміст H, %(розрахунок)	4,75(4,80)	5,11 (5,03)	6,16 (6,18)	4,80 (4,72)
Вміст молекул $\text{H}_2\text{O}$	8,9	6,8	6,3	3,9
Вміст N, %(розрахунок)	11,19 (11,20)	9,73 (9,64)	5,96 (5,92)	5,03 (5,16)

Густина водного розчину нітрату алюмінію при 18 °C приведена в роботі [30]:

Таблиця 3.3 - Щільність водного розчину нітрату алюмінію при 18 °С [122].

Концентрація	1 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %	12 %	14 %
Густина, г/л	1006,5	1014,4	1030,5	1046,9	1063,8	1081,1	1098,9	1117,1
Концентрація	16 %	18 %	20 %	24 %	28 %	30 %	32 %	—
Густина, г/л	1135,7	1154,9	1174,5	1215,3	1258,2	1280,5	1303,6	—

### 3.2.2 Вплив ПАР та її концентрації на процес отримання сфер

На процес отримання сфер при їх виробництві за золь-гельною технологією значний вплив має ПАР. У публікаціях [123, 124] для синтезу вихідного золю брали водний розчин  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , осаджували аміаком гідроксид алюмінію, який далі пептизували оцтовою кислотою. Отриманий гідро золь стабілізували ПАР (Span80). Було встановлено, що додавання 2,5% ПАР сприяє утворенню мікросфер. Концентрація ПАР нижче 2,5 об'ємних % неефективна при формуванні сферичних частинок. Данні дослідів наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Форма частинок в залежності від концентрації ПАР і в'язкості золю [31].

№ п/п	Концентрація ПАР, об. %	В'язкість золя, мПа·с	Результати отримані на електронному мікроскопі
1	2,0	14-15	Переважають великі розбиті сфери
2	2,0	21-22	Переважають розбиті сфери + частинки нерегулярної форми
3	2,5	10-12	Практично всі частинки сферичні
4	2,5	15-16	Практично всі частинки сферичні
5	2,5	21-22	Переважають сфери + невелика кількість розбитих сфер
6	2,5	25-26	Сфери + розбиті сфери
7	2,5	28-30	Переважають великі розбиті сфери

Про вплив ПАР на якість продукту, що отриманий за золь-гель технологією, відмічалось в роботах [125, 126]. В роботах [127-135] розглянуті питання по матричному синтезу, в тому числі і з використанням ПАР, які привели до створення матеріалів з відкритою пористістю і високою питомою поверхнею на основі оксидів і оксигідроксидів алюмінію. Найбільш докладно питання впливу ПАР при їх використанні в золь-гель процесі розглянуті в роботі [136]. Автором приводяться результати дослідження впливу концентрації неіоногенного ПАР на морфологію, склад і фізико-хімічні властивості дисперсних оксигідроксидів і оксидів цирконію, вольфраму (VI), алюмінію, хрому (III) і заліза (III). На підставі цих досліджень виявленні фізико-хімічні особливості застосування і ролі ПАР в створенні мезопористих матеріалів з необхідними властивостями, визначений вплив природи розчинника і концентрації ПАР на кінетику і механізм формування матеріалів в розчинах, створенні методології синтезу дисперсних наноматеріалів із застосуванням ПАР і розробці механізмів їх отримання. В цілому необхідно відмітити, що в наведених роботах в основному розглядаються питання отримання оксидних наноматеріалів, тоді як для промислового використання значну цінність мають також гранули діаметром від  $1,5 \times 10^{-3}$  м до  $5,0 \times 10^{-3}$  м. Виходячи з цього, для вивчення впливу ПАР на процес гранулювання золю нами були проведені лабораторні досліді при наступних вихідних умовах. Для приготування золю взяли порошок гідроксиду оксиду алюмінію ( $\text{AlOOH}$ ) в кількості 0,2272 масових частин, азотну кислоту, в кількості 0,0240 масових частин (в перерахунку на 100%  $\text{HNO}_3$ ) та воду – останнє. Процес їх змішування здійснювали на протязі 30 хвилин. Отриманий золь краплями за допомогою голки діаметром 0,001 м подавали в ємність, яка була заповнена речовиною для гелювання (розчином аміачної води концентрацією 20 %). В ході проведення досліді було відмічено, що введення ПАР в кількості 0,1-0,25 % до розчину аміаку зменшувало силу (коефіцієнт) поверхневого натягу останнього. Це призводило до покращення гідродинамічних параметрів руху крапель золю на площині розподілу фаз: газ  $\rightarrow$  рідина, прискорення процесу надходження крапель до аміачної води. Середній діаметр крапель (гранул) складав  $2,0 \times 10^{-3}$  м. Час формування гранул в ємності становив 15 с. Виходячи з цього, при модернізації дослідної установки необхідно передбачити

можливість додавання ПАР до золю або в рідину для гелювання.

### 3.2.3 Вплив чистоти та концентрації $\text{HNO}_3$ і вмісту $\text{H}_2\text{O}$ на властивості золю.

У першу чергу виробництво каталізаторів або їх носіїв має високі вимоги до якості (чистоти) вхідних компонентів. Наявність домішок в цих речовинах погіршує якість готового продукту. Так, наприклад, ПАТ «Нижекамскнефтехим» використовував каталізатори дегідратації, отримані на основі псевдобеміта українського виробництва (ПАТ «Дніпроазот», м. Дніпродзержинськ) [126, 127]. Фізико-хімічні властивості розчинів азотної кислоти наведені в додатку А. В роботі [139] для приготування золів оксиду алюмінію в якості вихідної речовини був використаний кристаллогідрат нітрату алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а в якості рідини для затвердіння - водний розчин аміаку  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Кількість солі нітрату натрію розраховували, виходячи з необхідного значення масової частки дисперсної фази в золі в перерахунку на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Гідроліз нітрату алюмінію проводили при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Кислотність середовища регулювали водним розчином азотної кислоти (1 м) і водного розчину аміаку. Для досліджених золів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при концентрації 0,1 - 3,2 % спостерігалась стабільність розмірів частинок золю оксиду алюмінію протягом тривалого часу (7 діб). Синтезовані золі близькі до монодисперсного складу: при концентрації дисперсної фази в розчині 3,2% розмір золів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (А) і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (В) становив 18-20 нм і 38-40 нм відповідно. Введення в водний розчин діетиламіну призводив до збільшення розміру частинок золю оксиду алюмінію. Основні характеристики золів оксиду алюмінію наведені в табл.4.5 [139].

Таблиця 4.5 - Основні характеристики золів оксиду алюмінію

Золь	Сзоля, %	pH	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа с	$R_{\text{ср}}$ , нм
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	3,2	3,51	1,113	1,015	22
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (В)	0,9	3,62	1,185	1,045	38

### 3.2.4 Вплив геометричної форми гранул продукту на його властивості

Ефективна робота каталізаторів, їх носіїв та сорбентів в промисловому обладнанні залежить не тільки від фізико-хімічних властивостей, але багато в чому вона визначається і їх геометричною формою. Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що геометрична форма гранул істотно впливає на інтенсивність процесів каталізу в робочому об'ємі реактора, газодинамічний опір робочому середовищу, а також втрат маси каталізаторів в процесі виробництва. В останній час виникає зацікавленість в каталізаторах та сорбентах сферичної форми. Це пов'язано з тим, що такі каталізатори мають технологічні переваги перед каталізаторами інших геометричних форм. Наприклад, сферичні каталізатори дозволяють знизити перепад тиску по трубчастій печі або створюють резерв для підвищення її продуктивності без реконструкції в процесі конверсії вуглеводнів [140]. Також, якщо врахувати, що в процесі каталізу приймає участь в основному поверхневий прошарок, то каталізатори у вигляді сфер дозволяють забезпечити максимальний контакт сировини з поверхнею каталізатора і підвищити його технічні показники (наприклад, активність) та якість. У зв'язку з цим розробляються нові каталітичні матеріали у формі сфер. Перспективним методом отримання каталізаторів є золь-гель метод [141-143].

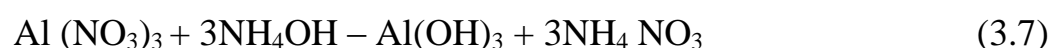
В роботі [144] запропоновано спосіб отримання сферичних гранул  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталізатора методом крапельного формування. Сферичні  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталізатори були досліджені комплексом фізико-хімічних методів і випробувані в процесі спалювання бурого вугілля в киплячому шарі, наведені результати дослідження впливу температурної обробки (700 і 800 °C) на активність, міцність і фізико-хімічні властивості сферичного  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталізатора. Показано, що отриманий каталізатор має високу активність в реакції окислення CO, механічну міцність на роздавлювання і стирання (мінімальна міцність на роздавлювання становить  $\approx 10\text{-}14$  МПа, середня міцність на роздавлювання становить  $\approx 15\text{-}23$  МПа, втрати на стирання 0,8 % по ASTM D-4058). Випробування  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталізатора в процесі спалювання

бурого вугілля в киплячому шарі показало, що використання даного каталізатора дозволяє досягти високих ступенів вигорання бурого вугілля (95 %), при цьому показник викидів CO в димових газах склав 600 ppm, що нижче, ніж у промислового залізо місткого каталізатора ІК-12-74А (3000 ppm).

Гранульовані сорбенти, каталізатори або їх носії повинні мати високу міцність, яка необхідна для збереження вихідної форми гранул в процесах транспортування і роботи в обладнанні, так і високу пористість для забезпечення високої активності. Наприклад, при використанні каталізаторів в нафтопереробній промисловості на забрудненій домішками нафті виникає потреба в їх постійному відновленні. Найкраще цей процес організувати при використанні у виробництві шароподібного каталізатора. Тому бажано використовувати сорбент у вигляді гранул розміром близько від 2 мм до 4 мм, каталізатори – розміром від 3 мм до 5 мм [145, 146]. В роботі [147] автори приводять результати досліджень по впливу параметрів процесу гранулоутворення (діаметр отвору та швидкість витікання золю, частота вібрації) на фракційний складу грануляту.

### **3.2.5 Вплив властивостей рідини для затвердіння на характеристики отриманого продукт**

Краплі золю, що сформовані на стадії диспергування, подаються до рідини для затвердіння, яка знаходиться в ємності. В якості рідини для затвердіння може використовуватися розчин аміачної води. В такому випадку відбувається реакція гелювання золю нітрату алюмінію за формулою:



Швидкість протікання цієї реакції залежить від температури протікання реакції, діаметра крапель золю та концентрації аміачної води. Для більшого діаметра крапель золя необхідно більше часу на протікання процесу гелювання і навпаки, в менших гранулах процес гелювання проходить швидше, а отже, для

формування часток необхідно менше часу. Підвищення концентрації аміачної води також приводить до прискорення протікання реакції та зменшення часу на процес гелювання крапель золя. Разом з тим, на стадії гелювання відбувається також процес формування гранул. При входженні крапель до рідини відбувається відхилення від шароподібної форми і швидке утворення гранул погіршує їх геометричні параметри. Виходячи з цього, при проведенні дослідів необхідно оптимізувати параметри: концентрація аміачної води - геометричні параметри гранул – висота колони для гелювання.

### **3.2.6 Вплив властивостей рідини для формування гранул на характеристики отриманого продукту**

Виходячи з того, що до геометричних параметрів каталізаторів та їх носіїв пред'являються високі вимоги, зокрема по відхиленню від середнього розміру діаметра гранул, в роботі [148] було запропоновано над поверхнею рідини для затвердіння мати шар рідини для формування крапель золя. Таким чином, диспергація золю відбувається в середовищі, яке складається з двох рідин, що не змішуються. Верхній шар рідин представляє гас або іншу аліфатичну гідрофобну рідину, а нижня – рідина для затвердіння (гелювання). Проходячи через верхній шар гасу крапля золя набуває сферичну форму. Сформовані частки проникнувши далі в другій шар, швидко набувають стійкості за рахунок процесу гелювання, що структурує отримані сферичні частинки і надає їм необхідну міцність.

В патенті [149] автори для покращення процесу формування виробу за золь-гелевою технологією пропонують використовувати дві рідини, які не змішуються одна з одною, при чому, верхній прошарок рідини, в якій відбувається формування має меншу щільність, чим рідина для гелювання, і являє собою гас. Гелювання пропонується проводити в нижньому шарі рідини. Виходячи з цього, при модернізації дослідної установки необхідно передбачити можливість додавання гасу на поверхню рідини для затвердіння.



### 3.3 Вимоги, методи дослідження та випробувань каталізаторів

Властивості каталізаторів та їх носіїв прийнято характеризувати наступними показниками: міцність, кг/гранулу або кг/см<sup>2</sup>; кількість забруднюючих добавок та їх відсоток, % мас.; максимальний відсоток основної речовини, % мас.; втрати від стирання, % мас.; активність.

Пористість і щільність керамік прийнято характеризувати наступними показниками:

1. Справжня (теоретична) щільність  $\rho_i$ , г/см<sup>3</sup> - щільність без пористого матеріалу.
2. Удавана щільність  $\rho_k$ , г / см<sup>3</sup> - щільність матеріалу, що містить пори.
3. Відносна щільність  $\rho_k / \rho_i$ .
4. Справжня пористість  $\Pi_i$ , - сумарний обсяг усіх пор, виражений у відсотках або частках до загального обсягу матеріалу.
5. Удавана (відкрита) пористість - обсяг відкритих пор, заповнених водою при кип'ятінні, виражений у відсотках до загального обсягу матеріалу.

#### 3.3.1 Міцність каталізатора на роздавлювання

Вимірювання міцності каталізаторів на роздавлювання проводять відповідно до стандартних методів:

- 1) Опір роздавлюванню одного зерна [150]: цей метод визначає опір роздавлюванню одного зерна каталізатора сферичної форми або у формі таблетки;
- 2) Радіальна міцність на роздавлювання екструдатів [151]: цей метод визначає опір роздавлюванню одного зерна каталізатора у формі екструдата;
- 3) Об'ємна міцність на роздавлювання [152]: цей метод характеризує механічний опір роздавлюванню (тиск в діапазоні 0,1 - 2,5 МПа) фіксованого шару твердого каталізатора;
- 4) Об'ємна міцність на роздавлювання (SHELL метод SMS-1471): цей метод характеризує опір роздавлюванню (тиск в діапазоні 0,2 - 3 МПа) зерна стаціонарного шару твердого каталізатора.

Визначення стирання гранульованих каталізаторів і адсорбентів відповідно до стандартів ASTM 4058 або SPENCE в обертовому барабані і обертових трубках відповідно [153].

Зразок гранульованого каталізатора (носій каталізатора або адсорбент) завантажується в циліндричний барабан, який обертається навколо своєї осі протягом 30 хвилин з частотою обертання  $60 \pm 5$  об/хв. Пил, отриманий стиранням і тертям протягом процесу обертання в барабані, відділяється і просіюється на ситі ASTM N°20 (осередок: 0,85 мм). Вихідний зразок і залишок зважуються, і це дозволяє визначити ступінь стирання.

### **3.3.2 Випробування гранул на стирання в обертових трубках**

Зразки каталізаторів, до 4 штук, 25 грамів кожен, завантажуються в чотири металевих циліндра, встановлених на рамі, що має форму диска. Рама обертається зі швидкістю 25 об/хв протягом однієї години. По закінченню випробування, зміст кожного циліндра вивантажується і проходить крізь сито. Осередок сита повинен бути 2/3 від найменшого розміру гранул. Діапазон розмірів частинок, таким чином, більше ніж на випробуванні по ASTM. Вихідний зразок, залишок на ситі і "пил" зважуються і виконується розрахунок втрати на стирання ASTM D4058-96 (2020) [154]:

- 1) Цей метод випробувань охоплює визначення опору стирання каталізаторів і носіїв каталізаторів. Він застосовується до таблеток, екструдатів, сфер і частинок неправильної форми розміром більше приблизно 1/16 дюйма (1,6 мм) і менш приблизно 3/4 дюйма (19 мм). Матеріали, використані при розробці методу, показали втрати на стирання менше 7%; однак цей метод може застосовуватися до матеріалів з набагато більш високим стиранням.
- 2) Значення, зазначені в одиницях дюйм-фунт, вважаються стандартними. Значення в дужках є математичним перетворенням в одиниці СІ, які наведені тільки для інформації і не вважаються стандартними.
- 3) Стандарт не претендує на повноту опису всіх заходів безпеки, якщо такі є, пов'язаних з його використанням. Користувач цього стандарту несе

відповідальність за встановлення відповідних правил техніки безпеки, охорони здоров'я та навколишнього середовища і визначення застосовності нормативних обмежень до його використання.

4) Міжнародний стандарт був розроблений відповідно до міжнародно визнаними принципами стандартизації, встановленими в Рішенні про принципи розробки міжнародних стандартів, інструкцій та рекомендацій, випущеному Комітетом Світової організації торгівлі про технічні бар'єри в торгівлі (ТВТ).

### **3.3.3 Визначення насипної щільності**

Стандартний метод ASTM D4164 - 13(2018) [155] визначення насипної щільності після механічної утряски формованого каталізатора і носіїв каталізатора. Даний метод випробувань слід використовувати для виміру насипної щільності після механічної утряски сформованих частинок, що не зруйнуються в процесі відбору проби, заповнення та струшування мірного циліндра в умовах випробування. Область застосування:

1) Даний метод застосовується для визначення насипної щільності після механічної утряски формованого каталізатора і носіїв каталізатора. При використанні цього методу частки каталізатора визначаються як екструдати, кульки або одержані формуванням гранули номінальним діаметром від 0,8 до 4,8 мм (від 1/32 до 3/16 дюйма).

2) Даний стандарт не претендує на повноту опису всіх заходів безпеки, якщо такі є, пов'язаних з його використанням. Вся відповідальність за встановлення відповідних правил техніки безпеки, заходів з охорони здоров'я та навколишнього середовища, а також визначення меж застосовності регламентів до початку використання даного стандарту, лежить на користувачі стандарту.

3) Даний міжнародний стандарт був розроблений відповідно до міжнародно визнаних принципів стандартизації, встановленими Постановою щодо принципів розробки міжнародних стандартів, інструкцій та рекомендацій, що були випущені Комітетом з технічних бар'єрів у торгівлі (ТВТ) Світової організації торгівлі.

4) Довідкові документи: D3766 Terminology Relating to Catalysts and Catalysis, E1272 Specification for Laboratory Glass Graduated Cylinders, E177 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods, E456 Terminology Relating to Quality and Statistics, E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.

### 3.3.4 Питома поверхня

Цей стандарт [156] встановлює метод визначення питомої поверхні металевих порошків, каталізаторів і носіїв від 0,05 до 1000 м<sup>2</sup>/г по тепловій десорбції газу (азоту або аргону). Суть методу полягає у визначенні об'єму газу спочатку попередньо адсорбованого на поверхні аналізованої проби з потоку робочої газової суміші при температурі рідкого азоту, потім десорбованого з неї при підвищенні температури і подальшому розрахунку питомої поверхні проби. Масу проби (0,01-10 г) для визначення питомої поверхні гранул беруть залежно від поверхні проби (м<sup>2</sup>) і питомої поверхні (м<sup>2</sup>/г). Пробу перед виміром сушать в сушильній шафі або пневматичних сушарках [157] до постійної маси. В якості робочої газової суміші використовують аргоно-гелієву або азото-гелієву суміш із заданою концентрацією газу-адсорбату. Допускається використовувати в якості газу-носія осушений водень. Даний спосіб складання газової суміші дозволяє проводити розрахунок повних ізотерм адсорбції і десорбції газу-адсорбату і визначення питомої поверхні за повними ізотермами адсорбції і десорбції (метод С. Брунауер, П.Х. Еммет і метод БЕТ Е. Теллер). Адсорбція азоту при температурі 77 К є в даний час основним і найбільш надійним методом визначення площі поверхні дисперсного матеріалу. Це обумовлено тим, що молекули азоту N<sub>2</sub> порівняно малі, інертні і проникають у пори будь-яких розмірів. Ізотерми адсорбції і десорбції азоту дозволяють обчислювати площу поверхні, середній розмір і обсяг мезопор.

### 3.3.5 Визначення загального обсягу пор

Стандарт [158] встановлює метод визначення загального обсягу пор і заснований на просочуванні водою у гранули каталізатора і визначенні різниці ваги сухого і змоченого продукту. Діапазон вимірювання загального обсягу пор - від 0,2 до 1,0 см<sup>3</sup>/г.

Проведення аналізу. Від середньої проби гранул випробуваного каталізатора відбирають 2 порції приблизно по 50 г кожна, і зважують їх з точністю до другого десяткового знака. Кожну порцію поміщають в хімічний стакан, заливають близько 100 см<sup>3</sup> дистильованої води і витримують у воді 30 хв. Далі вміст склянки переносять на лійку, дають стекти воді протягом 10 хв., Потім фільтрувальним папером видаляють надлишок вологи з поверхні гранул і зважують у фарфоровій чашці з точністю до другого десяткового знака.

Обробка результатів Приймається, що щільність води дорівнює 1 г/см<sup>3</sup>, тобто, що маса води, г, чисельно дорівнює її обсягу, см<sup>3</sup>.

Загальний обсяг пор  $V$ , см<sup>3</sup> / г<sup>3</sup>, обчислюють за формулою

$$V = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot (100 - \text{ппп})} - 1 \quad (3.9)$$

де:  $m_1$  - маса продукту після змочування, г;  $m$  - маса продукту до змочування, г; “ппп” - масова частка втрат продукту при прожарюванні гранул при 550 °С, % [158].

Результат обчислення округлюють до трьох значущих цифр. За результат вимірювання беруть середнє значення  $V_{\text{ср}}$ , см<sup>3</sup>/г, двох паралельних визначень, розбіжність між якими,  $\Delta V$ , см<sup>3</sup>/г, не перевищує значення:

$$\Delta V = 0,01 + 0,07 V_{\text{ср}} \quad (3.10)$$

Якщо розбіжність перевищує розрахункові значення, обидва визначення повторюють.

### 3.3.6 Втрати при прожарюванні

Методика визначення втрат при прожарюванні наведена у [158]. Діапазон вимірювання масової частки втрат при прожарюванні - від 2% до 75%. Проведення аналізу проводиться наступним чином. Для визначення масової частки втрат при прожарюванні (впп) в тигель (краще - корундовий), попередньо прожарений до постійної маси при  $850 \pm 10^\circ\text{C}$ , поміщають партію випробуваного гранульованого продукту в кількості від 5 до 6 г (результат зважування в грамах записують з точністю до четвертого десяткового знака), відібрану від середньої проби. Тигель з партією дослідного зразка ставлять в піч і розігрівають до  $850 \pm 10^\circ\text{C}$ , після чого прожарюють при цій температурі до постійної маси (близько 2 годин). Відразу після прожарювання тигель поміщають в ексикатор, закривають кришкою, охолоджують над фосфорним ангідридом або ангідроном і, не пізніше, ніж через 3 години після закінчення прожарювання, зважують. Необхідно стежити за чистотою фосфорного ангідриду - систематично стежити, щоб масова частка вологи в осушувачі не перевищувала 13%. У разі визначення впп порошку маса зразка становить від 1 до 2 г. Масову частку "впп" в % обчислюють за формулою:

$$\text{впп} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.11)$$

де:  $m_1$  - маса зразка продукту до прожарювання, г;  $m_2$  - маса зразка продукту після прожарювання, г.

За результат вимірювання беруть середнє значення двох паралельних визначень,  $\text{впп}_{\text{ср}}$  розбіжність між которими,  $\Delta\text{впп}$ , %, не перевищує значення:

$$\Delta\text{впп} = 0,15 + 0,01 \text{ впп}_{\text{ср}} \quad (3.12)$$

Якщо розбіжність перевищує розраховані значення, обидва визначення повторюють.

### 3.3.7 Визначення масової частки домішок

Метод визначення масової частки натрію [158]. Даний стандарт встановлює фотометричний метод визначення масової частки натрію в каталізаторах і адсорбентах на основі активного оксиду алюмінію. Метод заснований на фотометруванні випромінювання атомів натрію в полум'ї, і полягає в розчиненні каталізатора в розведеній сірчаній кислоті при нагріванні, фільтруванні отриманого розчину, подачі його в полум'я пальника приладу у вигляді аерозолу з наступним виміром інтенсивності світлового потоку спектра атомів натрію по жовтому дуплету при довжині хвилі 589,6 і 589,0 нм. Діапазон вимірювання масової частки натрію - від 0,005% до 0,3%. Масову частку натрію  $X$ , виражену у відсотках оксиду натрію, обчислюють за формулою

$$x = \frac{c \cdot v \cdot 100 \cdot 100 \cdot 1,2}{m \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot (100 - \text{ппп})} = \frac{c \cdot v \cdot 1,2}{m \cdot 100 \cdot (100 - \text{ппп})} \quad (3.13)$$

де:  $c$  - масова концентрація досліджуваного розчину по оксиду натрію, знайдена за графіком, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  - маса партії порошку продукту, г;  $V$  - місткість мірної колби, у яку переведена проба навіски, см<sup>3</sup>; 1,2 - емпіричний коефіцієнт - поправка на відмінність іонного складу градуювальних графіків і досліджуваних розчинів; “ппп” - масова частка втрат при прожарюванні взятого для алізу порошку проби.

Результат визначення округлюють до трьох значущих цифр. За результат вимірювання беруть середнє значення  $X_{\text{ср}}$ , двох паралельних визначень, розбіжність між якими,  $\Delta X, \%$ , не перевищує значення

$$\Delta X = 0,003 + 0,1 X_{\text{ср}} \quad (3.14)$$

Якщо розбіжність перевищує розраховані значення, обидва визначення повторюють. Два результати вимірювання, отримані одним виконавцем, визнаються достовірними (при довірчій ймовірності 0,95), якщо розбіжність між

ними, г, %, не перевищує величини:

$$r = 0,002 + 0,07 X_{\text{ср}} \quad (3.15)$$

де:  $X_{\text{ср}}$  - середнє значення отриманих результатів вимірювання, %.

Метод визначення масової частки заліза [158]. Цей стандарт встановлює фотоколориметричний метод визначення масової частки заліза в каталізаторах і адсорбентах на основі активного оксиду алюмінію. Метод заснований на утворенні в лужному середовищі забарвленого в жовтий колір комплексного аніону залізо три - сульфосалицілата і полягає в розчиненні каталізатора в розведеній сірчаній кислоті при нагріванні, взаємодії катіонів заліза з сульфосалиціловою кислотою в присутності аміаку (рН від 8 до 10), вимірі оптичної щільності пофарбованого розчину на довжині хвилі  $440 \pm 10$  нм з наступним знаходженням маси заліза по градуіровочному графіку. Діапазон вимірювання масової частки заліза - від 0,005 % до 0,3 %.

Для визначення заліза в каталізаторах відбирають партію від представницької середньої проби, приготовленої відповідно до ТУ. Паралельно відбирають навіску для визначення втрат при прожарюванні. При аналізі активного оксиду алюмінію беруть близько  $120 \text{ см}^3$  гранул, подрібнюють в тонкий порошок, ретельно перемішують і поміщають в щільно закриту тару. При масовій частці заліза в випробуваному каталізаторі від 0,005% до 0,03% навіску подрібненого продукту близько 2 г (взяту з точністю до четвертого десяткового знака) розчиняють при нагріванні в  $20 \text{ см}^3$  сірчаної кислоти (1:1). При масовій частці заліза більше 0,03% відповідно зменшують навіску порошку проби каталізатора. До отриманого розчину, який містить тонку, іноді майже невидиму суспензію нерозчинних компонентів, додають від 20 до  $30 \text{ см}^3$  води, потім розчин переносять в мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$ , охолоджують до кімнатної температури, розбавляють водою до мітки і фільтрують через фільтр (синя або біла стрічка) в суху конічну колбу. Перші порції фільтрату від 25 до  $30 \text{ см}^3$  відкидають, від решти фільтрату відбирають піпеткою від 3 до  $5 \text{ см}^3$  розчину, обсяг якого вибирають з таким розрахунком, щоб концентрація заліза в колориметрируемому розчині перебувала в межах від 0,25 до  $0,40 \text{ мкг/см}^3$ ,



переносять цю кількість в мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, в яку попередньо наливають 10 см<sup>3</sup> води, перемішують, додають піпеткою 5 см<sup>3</sup> розчину сульфосалицилової кислоти, знову перемішують, додають по краплях розчин аміаку до переходу забарвлення з рожевого в жовте, додають ще 5 см<sup>3</sup> розчину аміаку, знову перемішують, доводять об'єм розчину в колбі до мітки і знову ретельно перемішують. Оптичну щільність досліджуваного розчину вимірюють через 10±1 хв. Вимірювання проводять так само, як при побудові градуувального графіка. За отриманими даними оптичної щільності, користуючись градуувальним графіком, визначають концентрацію заліза в аналізованому продукті. Масову частку заліза X, %, обчислюють за формулою

$$x = \frac{m \cdot 100 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{m_1 \cdot v \cdot (100 - \text{ппп})} = \frac{m}{m_1 \cdot v \cdot (100 - \text{ппп})} \quad (3.16)$$

де: m - маса заліза, що міститься в калориметруємому розчині, визначена по градуувальному графіку, мкг; m<sub>1</sub> - маса навішення проби, г; 100 - об'єм вихідного розчину, см<sup>3</sup>; 10<sup>-6</sup> - коефіцієнт перекладу мкг в г; “ппп” - масова частка втрат продукту при прожарюванні порошку проби, яка визначена за [158], %.

Результат визначення округлюють до трьох значущих цифр. За результат вимірювання беруть середнє значення X<sub>ср</sub>, %, двох паралельних визначень, розбіжність між якими, ΔX, %, не перевищує значення:

$$\Delta X = 0,002 + 0,2 X_{\text{ср}} \quad (3.17)$$

Якщо розбіжність перевищує розраховане значення, обидва визначення повторюють. Два результати вимірювання, отримані одним виконавцем, визнаються достовірними (при довірчій ймовірності 0,95), якщо розбіжність між ними, r, %, не перевищує величини

$$r = 0,001 + 0,15 X_{\text{ср}} \quad (3.18)$$

де: X<sub>ср</sub> - середнє значення отриманих результатів вимірювання, %.

### 3.4 Висновки до третього розділу

1. В даний час найбільш перспективною є золь-гельна технологія отримання каталізаторів та їх носіїв, модифікованих наповнювачів високого ступеня чистоти і дисперсності, завдяки можливості програмувати фазовий склад і структуру ще на стадії отримання золю та проведення процесу гелювання.
2. Виробництво каталізаторів або їх носіїв має високі вимоги до якості (чистоти) вхідних компонентів. Наявність домішок в цих речовинах погіршує якість готового продукту.
3. Отримання сферичних частинок каталізаторів, їх носіїв та сорбентів дає змогу реалізувати циклічне відновлення каталізаторів в реакторах синтезу, підвищити їх об'ємну продуктивність та обладнання в цілому.
4. Гранульовані сорбенти, каталізatori або їх носії повинні мати високу міцність, яка необхідна для збереження як вихідної форми гранул у \_при транспортуванні і участі у технологічному процесі \_, так і високої пористості для забезпечення їх високої активності.
5. В золь-гельних технологіях для покращення властивостей продукту та геометричних характеристик гранул пропонується використовувати ПАР та створювати на поверхні рідини для гелювання шар нейтральної рідини для формування гранул.
6. При проведенні дослідів необхідно оптимізувати параметри: концентрація аміачної води - геометричні параметри гранул – висота колони для гелювання.
7. При модернізації дослідного стенду необхідно передбачити можливість додавання гасу на поверхню рідини для затвердіння.
8. При модернізації дослідного стенду необхідно передбачити можливість створення в у робочій зоні апарату активного гідродинамічного середовища.

## ВИСНОВКИ

1. В даний час найбільш перспективною є золь-гельна технологія отримання каталізаторів та їх носіїв, модифікованих наповнювачів високого ступеня чистоти і дисперсності, завдяки можливості програмувати фазовий склад і структуру ще на стадії отримання золю та проведення процесу гелювання.
2. У роботі проведено теоретичні та експериментальні дослідження процесу розпаду струменя рідини на краплі, який є одним з основних процесів при вібраційному диспергуванні (гранулюванні). В результаті були виявлені режими коливань краплі для різних частот. На основі експериментально заданих режимів розроблена уточнена математична модель деформацій краплі.
3. Отримали подальшого розвитку математичні моделі впливу активних гідродинамічних режимів на тепломасообмінні процеси під час гранулоутворення, вперше визначено частотні діапазони та граничні значення переходу між режимами розпаду струменя на краплі та модами коливань краплі.
4. В роботі представлені результати досліджень вторинного розпаду крапельної рідини дисперсної фази в хіміко-технологічних процесах. Розроблена математична модель нестационарного розпаду крапель, яка враховує вплив об'ємних і поверхневих сил на відносне зміщення краплі, що розпадається.
5. У результаті моделювання отримана залежність для визначення критичного розміру краплі і визначена необхідна частота коливань. Отримано критичний діаметр нестабільних крапель і розрахована залежність часу руйнування. Ці дані дозволили аналітично визначити критичне значення числа Вебера.
6. У роботі аналітично отримана та експериментально доведена критеріальна залежність між числами Онезорг, Лапласа і Рейнольдса.
7. Розширено уявлення про гідродинамічні процеси при гранулоутворенні за золь-гельною технологією, в тому числі отримали подальшого розвитку математичні (числові) моделювання процесу вібраційної грануляції в активному гідродинамічному середовищі гелю із використанням CAE-систем і засобів штучного інтелекту.

8. У роботі розроблена дискретна математична модель для попереднього оцінювання характеристик коливань днища, а саме побудови амплітудно-частотної характеристики. Дана модель враховує інерційні, жорсткісні та демпфуючі властивості функціональних елементів.
9. У роботі показано, як наявність домішок у вхідних компонентах (речовинах) погіршує якість готового продукту (каталізаторів), визначено вимоги до якості (чистоти) вхідних компонентів для виробництва каталізаторів або їх носіїв.
10. У роботі підтверджується, що отримання сферичних частинок каталізаторів, їх носіїв та сорбентів дає змогу реалізувати циклічне відновлення каталізаторів в реакторах синтезу, підвищити їх об'ємну продуктивність та обладнання в цілому.
11. В золь-гельних технологіях для покращення властивостей продукту та геометричних характеристик гранул пропонується використовувати ПАР та створювати на поверхні рідини для гелювання шар нейтральної рідини для формування гранул.
12. Обґрунтовано параметри, що впливають на характеристики отриманого продукту за золь-гельною технологією, а також рекомендації щодо підвищення енергоефективності процесу гранулоутворення. Розроблено та обґрунтовано практичні рекомендації щодо модернізації дослідного стенду з випробувань вібраційного, грануляційного і сепараційного обладнання та його вузлів.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Pavlenko I., Liaposhchenko O., Sklabinskyi V., Ivanov V., Gusak O. Ensuring the Reliability of Separation Equipment Based on Parameter Identification of the Operation Process. In: Кнапчикова L., Balog M., Peraković D., Periša M. (eds) *New Approaches in Management of Smart Manufacturing Systems*. EAI/Springer Innovations in Communication and Computing. Springer, Cham, (2020) pp. 207-216, doi: 10.1007/978-3-030-40176-4\_13 (Book Chapter),
2. Пат. 145173 У Україна, МПК В01Д 17/00 Пристрій для розділення двофазних газорідинних багатокомпонентних систем / О. О. Ляпощенко, В. Я. Стороженко, М. С. Скиданенко, І. В. Павленко, В. А. Шматенко, М. М. Дем'яненко, О. Є. Старинський, А. С. Хусейн. - Україна., заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. № u202003718 заявл. 19.06.2020, опубл. 25.11.2020, бюл. № 11. - 6 с.
3. Pavlenko I., Marek O., Włodarczyk S., Krupińska A., Markowska M., Dudek L., Piecka C. Cylindrical flow regulators with core hole - chamber diameter effect. *Instal*, 2020. Vol.10, P. 48 – 51.
4. Saito S., Abe Y., Kaneko A., Kanagawa T., Iwasawa Y., Matsuo, E. Ebihara K.I., Sakaba H., Koyama K., Nariai H. Experimental study on jet instability and breakup behavior in liquid-liquid system. In *Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering, Proceedings, ICONE; American Society of Mechanical Engineers (ASME)*. Vol. 2015. 118695.
5. Cheong B.S., Howes T. Capillary jet instability under the influence of gravity. *Chemical Engineering Science*. Vol. 59. 2004. P. 2145–2157.
6. Yang M., Yan L., Wang Y., Gong C., Lu J. Instability and interfacial coherent structure of free round turbulent jet. *Nongye Jixie Xuebao/ Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*. Vol. 47. 2016. P. 35–44.
7. Sanyal A., Basu S. Evaporation excites temporal sequence of resonant modes in a sessile droplet perturbed at constant frequency – Insights into the universal dynamics of mode transitions. *Chemical Engineering Science*. Vol. 176. 2018, P. 294–305.

8. Hoffmann T., Rieck C., Bück A., Peglow M., Tsotsas E. Influence of granule porosity during fluidized bed spray granulation. In Proceedings of the Procedia Engineering; Elsevier Ltd. Vol. 102. 2015. P. 458–467.
9. Chen C.W., Lee T. Round Granules of Dimethyl Fumarate by Three-in-One Intensified Process of Reaction, Crystallization, and Spherical Agglomeration in a Common Stirred Tank. Organic Process Research & Development. Vol. 21. 2017. P. 1326–1339.
10. Zhang L., Liu W., Zhang Y. Calculation of teeter bed height of teetered bed separator based on jet theory. Powder Technol. Vol. 295. 2016. P. 225–233.
11. Zhang X., Cao S., Li D. Study of integrated dust control and dust removal technology based on wall-attached jet theory. Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao. Journal of China University of Mining and Technology. Vol. 48. 2019. P. 495–502.
12. Skydanenko M., Sklabinskyi V., Saleh S. CFD simulation of ammonium nitrate melt in a perforated rotating bucket. In Lecture Notes in Mechanical Engineering; Pleiades Publishing. 2019. P. 498–506.
13. Vakal V., Pavlenko I., Vakal S., Hurets L., Ochowiak M. Mathematical Modeling of Nutrient Release from Capsulated Fertilizers. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Vol. 64(4), 2020. P. 562-568,.
14. Skydanenko M., Sklabinskyi V., Saleh S., Barghi S. Reduction of dust emission by monodisperse system technology for ammonium nitrate manufacturing. Processes. 2017. 5.
15. Li W., Wang Y., Mumford K.A., Smith K.H., Stevens G.W. Comparison of the axial dispersion performance of pulsed solvent extraction columns with tenova pulsed column–kinetics internals and standard disc and doughnut internals. Solvent Extraction and Ion Exchange. Vol. 36. 2018. P. 387–400.
16. Asadollahzadeh M., Hemmati A., Torab-Mostaedi M., Shirvani M., Ghaemi A., Mohsenzadeh Z.S. Use of axial dispersion model for determination of Sherwood number and mass transfer coefficients in a perforated rotating disc contactor. Chinese Journal of Chemical Engineering. Vol. 25. 2017. P. 53–61.

17. Khovanskyi S., Pavlenko I., Pitel J., Mizakova J., Ochowiak M., Grechka I. Solving the coupled aerodynamic and thermal problem for modeling the air distribution devices with perforated plates. *Energies*. 2019, 12(18), 3488.
18. Xiao F., Jing J., Kuang S., Yang L., Yu A. Capillary forces on wet particles with a liquid bridge transition from convex to concave. *Powder Technology*. 363. 2020. P. 59–73.
19. Murase K., Arai K., Ootsuka T., Sakamoto D., Egawa F. Numerical and experimental estimation on the normal and tangential capillary bridge force adhered to two spheres. In *Proceedings of the Handling and Processing of Granular Systems 2018 - Topical at the 8th World Congress on Particle Technology; AIChE*. 2018. P. 46–53.
20. Wei M.R., Liu F., Wen H., Liu Y.C., Zhan, Y.S. Dispersion equation of three-dimensional unstable disturbing wave on surface of a viscous liquid jet with evaporating. *Neiranji Xuebao/Transactions CSICE (Chinese Society for Internal Combustion Engines)*. 23. 2005. P. 430–435.
21. Tammisola O., Lundell F., Daniel Söderberg L. Surface tension-induced global instability of planar jets and wakes. *Journal of Fluid Mechanics*. 713. 2012. P. 632–658.
22. Driessen T., Sleutel P., Dijksman F., Jeurissen R., Lohse D. Control of jet breakup by a superposition of two Rayleigh-Plateau-unstable modes. *Journal of Fluid Mechanics*. 749. 2014. P. 275–296.
23. Itoh K., Tsuji Y., Nakamura H., Kukita Y. Free-Surface Shear Layer Instabilities on a High-Speed Liquid Jet. *Fusion Science and Technology*. 37. 2000.
24. Jia B.Q., Xie L., Cui X., Yang L.J., Fu Q.F. Linear stability of confined coaxial jets in the presence of gas velocity oscillations with heat and mass transfer. *Physics of Fluids* . 31. 2019.
25. Jiang, X.S.; Qi, L.H.; Luo, J.; Zeng, X.H. Influences of disturbance frequency on the droplet generation for microdroplet deposition manufacture. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.* 2009, 223, 1529–1539.
26. Xie, R.; Chu, L.Y.; Chen, W.M.; Zhao, Y.; Xiao, X.C.; Wang, S. Preparation of monodispersed porous microcapsule membranes with SPG membrane

emulsification and interfacial polymerization. *Gao Xiao Hua Xue Gong Cheng Xue Bao/Journal Chem. Eng. Chinese Univ.* 2003, 17, 400–405.

27. Mu, K.; Si, T.; Li, E.; Xu, R.X.; Ding, H. Numerical study on droplet generation in axisymmetric flow focusing upon actuation. *Phys. Fluids* 2018, 30.

28. Chen, X.; Ren, C.L. Experimental study on droplet generation in flow focusing devices considering a stratified flow with viscosity contrast. *Chem. Eng. Sci.* 2017, 163, 1–10.

29. Chao C., Xu G., Fan X. Effect of surface tension, viscosity, pore geometry and pore contact angle on effective pore throat. *Chemical Engineering Science.* 197. 2019. P. 269–279.

30. Bilonoga Y., Maksysko O. The laws of distribution of the values of turbulent thermo-physical characteristics in the volume of the flows of heat carriers taking into account the surface forces. *International Journal of Heat and Technology.* 37. 2019. P.1–10.

31. Tothova M., Pitel J. Dynamic simulation of pneumatic muscle actuator in Matlab/Simulink environment. In *IEEE International Symposium on Intelligent Systems and Informatics (SISY)*. 2014. P. 209-213.

32. Кононенко М. П. Вплив параметрів роботи тарілчастих грануляторів на процес високотемпературного гранулоутворення / М. П. Кононенко // Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 21–24 квітня 2020 р.). - Суми: СумДУ, 2020. - С.260-261.

33. Pavlenko I., Sklabinskyi V., Pitel J., Zidek K., Kuric I., Ivanov V., Skydanenko M., Liaposhchenko O. Effect of superimposed vibrations on droplet oscillation modes in prilling process *Processes.* 8. 2020. 566.

34. Wu Y., Bao C., Zhou Y. An innovated tower-fluidized bed prilling process. *Chinese Journal of Chemical Engineering.* 15. 2007. P. 424–428.

35. Кононенко М. П. До кінетики зволоження порошкоподібних матеріалів / М. П. Кононенко // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 21–24 квітня 2020 р.). - Суми : СумДУ, 2020. - С.259



36. Ku N., Hare C., Ghadiri M., Murtagh M., Oram P., Habe R.A. Auto-granulation of fine cohesive powder by mechanical vibration. *Procedia Engineering*. 102. 2015. P. 72–80.
37. Pavlenko I., Liaposhchenko O., Sklabinskyi V., Ivanov V., Ochowiak M. Two-phase turbulent flow in the separation channel with an oscillating wall. In *Advanced Manufacturing Processes*; Tonkonogyi V., Ed.; Inter Partner 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer: Cham, Switzerland. 2020. P. 570–581.
38. Morkovnikov V.E., Revnov V.N., Rodionov E.P. A new design for continuous separation of granules from liquids by vibration. *Chemical and Petroleum Engineering*. 37. 2001. P. 423–427.
39. Pai M.G., Bermejo-Moreno I., Desjardins O., Pitsch H. Role of Weber number in primary breakup of turbulent liquid jets in crossflow. In *Center for Turbulence Research Annual Research Briefs*; Stanford University, Stanford, CA, USA, 2009; P. 145–158.
40. Hillen N.L., Taylor J.S., Menchini C., Morris G., Dinc M., Gray D.D., Kuhlman J. Droplet impact time histories for a range of Weber numbers and liquid film thicknesses for spray cooling application. In *Proceedings of the 43 rd AIAA Fluid Dynamics Conference*, San Diego, CA, USA, 24–27 June 2013; P. 1–22.
41. Gelfand B.E., Droplet breakup phenomena in flows with velocity lag. *Progress in Energy and Combustion Science*. 22. 1996. P. 201–265.
42. Solsvik J., Maas S., Jakobsen H.A. Definition of the single drop breakup event. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55. 2016. P. 2872–2882.
43. Yadigaroglu G., Hewitt G.F. *Introduction to multiphase flow: Basic concepts, applications and modelling*. Springer Science and Business Media: New York, NY, USA. 2018. P. IX, 214.
44. Yukhymenko M., Ostroha R., Lytvynenko A., Mikhajlovskiy Y., Bocko J. (2020) Cooling Process Intensification for Granular Mineral Fertilizers in a Multistage Fluidized Bed Device in *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III*. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham, 2020, P. 249-257.

45. Liang C., Feigl K.A., Tanner F.X., Case W.R., Windhab E.J. Three-dimensional simulations of drop deformation and breakup in air flow and comparisons with experimental observations. *Atomization and Sprays*. 28. 2018. P. 621–641.
46. Pazhi D.G., Galustov V.S. *Fundamentals of the Liquid Atomization Technique*. Chemistry: Moscow, Russia. 1984.
47. Ivlev L.S., Dovgalyuk Y.A. *Physics of atmospheric aerosol systems*. Saint Petersburg University Publishing House: Saint Petersburg, Russia. 1984.
48. Cherdantsev A.V. *The wave structure of a liquid film and dispersed phase exchange processes in a dispersed-annular gas-liquid flow*. Novosibirsk State University Publishing House: Novosibirsk, Russia. 1999.
49. Ostroha R., Yukhymenko M., Lytvynenko A., Bocko J., Pavlenko I. Granulation process of the organic suspension: fluidized bed temperature influence on the kinetics of the granule formation. In *Advances in Design, Simulation and Manufacturing*. DSMIE 2018; Ivanov, V., Ed.; Lecture Notes in Mechanical Engineering; Springer: Cham, Switzerland. 2019. P. 463–471.
50. Gezerman A.O., Corbacioglu B.D. New approach for obtaining uniform-sized granules by prilling process. *Chemical Engineering Journal*. 40. 2011. P. 5225–5228.
51. Pavlenko I.V., Liaposhchenko O.O., Demianenko M.M., Starynskyi O.Ye. Static calculation of the dynamic deflection elements for separation devices. *Journal of Engineering Sciences*. 4. 2017. B19–B24.
52. Liaposhchenko O., Pavlenko I., Monkova K., Demianenko M., Starynskyi O. Numerical simulation of aeroelastic interaction between gas-liquid flow and deformable elements in modular separation devices. In *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II*. DSMIE 2019; Ivanov, V., Ed.; Lecture Notes in Mechanical Engineering; Springer: Cham, Switzerland. 2020. P. 765–774.
53. Varukha D.A., Smirnov V.A., Edl M., Demianenko M.M., Yukhymenko M.P., Pavlenko, I.V. Liaposhchenko O.O. Modelling of separation and air classification processes of aerodisperse systems in the shelf device. *Journal of Engineering Sciences*. 5. 2018. F5–F9, doi:10.21272/jes.2018.5.f2.

54. Pavlenko I.V., Yukhymenko M.P., Lytvynenko A.V., Bocko J. Solving the nonstationary problem of the disperse phase concentration during the pneumoclassification process of mechanical mixtures. *Journal of Engineering Sciences*. 6. 2019, F1–F5, doi:10.21272/jes.2019.6.f1.
55. Shimogouchi T., Naganawa H., Nagano T., Grambow B., Nagame Y. Size distribution of droplets in a two liquid-phase mixture compared between liquid spraying and mechanical stirring. *Analytical Sciences*. 35. 2019. P. 955–960.
56. Ochowiak M., Wlodarczyk S., Pavlenko I., Janecki D., Krupinska A., Markowska M. Study on interfacial surface in modified spray tower. *Processes*. 7. 2019. 532.
57. Chirkov A.Y., Khvesyuk V.I. Kelvin-Helmholtz instability in sheared flows of fluids and plasmas. *Engineering Journal: Science and Innovation*. 5. 2013. P. 1–10.
58. Cheng H., Zhao J., Wang J. Experimental investigation on the characteristics of melt jet breakup in water: The importance of surface tension and Rayleigh-Plateau instability. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 132. 2019. P. 388–393.
59. Yakovenko S.N. Rayleigh-Taylor instability in two-fluid and stratified media. In *Seminar on Dynamics of Multiphase Media (DMM 2017)*, Novosibirsk, Russia, 3–5 October 2017. P. 257–259.
60. Kelbaliyev G.I., Tagiyev D.B., Rasulov S.R. *Transport Phenomena in Dispersed Media*, 1st ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019.
61. Pilch M., Erdman C.A. Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of liquid drop. *International Journal of Multiphase Flow*. 13. 1987. P. 741–757.
62. Ranger A.A. Shock wave propagation through a two-phase medium. *Acta Astronautica*. 17. 1972. P. 675–683.
63. Clark M.M. Drop breakup in a turbulent flow-I conceptual and modeling considerations. *Chemical Engineering Science*. 43. 1988. P. 671–679.
64. Ye W., Zhang W., Chen G. Numerical simulation of laser ablative Rayleigh-Taylor instability. *High Power Laser Part. Beams*. 10. 1998. P. 403–408.

65. Chiandussi G., Bugeda G., Oate E. Shape variable definition with  $C^0$ ,  $C^1$  and  $C^2$  continuity functions. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 188. 2000. P. 727–742.
66. Sklabinskij V.I., Kholin B.G. Intesification of internal currents in drop moving in gas flow with cross velocity gradient. *Teoreticheskiye Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 26. 1992. P. 741–745.
67. Cheng Z., Li J., Loh C.Y., Luo L.-S. An exactly force-balanced boundary-conforming arbitrary-lagrangian-eulerian method for interfacial dynamics. *Journal of Computational Physics*. 408. 2020. 109237.
68. Blekhman I.I., Blekhman L.I., Sorokin V.S., Vasilkov V.B., Yakimova K.S. Surface and volumetric effects in a fluid subjected to highfrequency vibration. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*. 226. 2012. P. 2028–2043.
69. Blekhman I.I. *Vibrational Mechanics. Nonlinear Dynamic Effects, General Approach, Applications*; World Scientific Publishing: Singapore, 2000.
70. Demianenko, M., Volf, M, Pavlenko, V., Liaposhchenko, O., Pavlenko, I. The solution of the stationary aeroelasticity problem for a separation channel with deformable sinusoidal walls. *Journal of Engineering Sciences*. 2020. Vol. 7(1), P. D5–D10.
71. Ekiel-Jezewska M., Boniecki R., Bukowicki M., Gruca M. Stokes velocity generated by a point force in various geometries. *European Physical Journal E*. 41. 2018. P. 120.
72. Pavlenko I., Trojanowska J., Ivanov V., Liaposhchenko O. Parameter identification of hydro-mechanical processes using artificial intelligence systems. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2019. P. 19–26.
73. Du B.-G., Long W.-Q., Feng L.-Y., Chen L., Liu Y. Study on multi-piece spray characteristics based on Matlab digital image processing technology. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*. 29. 2008. P. 1–5.
74. Bonello D.K., Iano Y., Neto U.B. An algorithm for the detection of circular elements in engineering design. *Journal of Engineering Sciences*. 7. 2020. E6–E9.

75. Павленко І. В., Симоновський В. І. Методи ідентифікації параметрів математичних моделей коливальних процесів: монографія. Суми: Сумський державний університет, 2020. 145с.
76. Veenstra H., Van Dam J., Posthuma De Boer A. Formation and stability of co-continuous blends with a poly(ether-ester) block copolymer around its order-disorder temperature. *Polymer*. 40. 1999. P. 1119–1130.
77. Basarevsky A.N., Kravtsov A.M., Shakhrai D.S. Criterion similarity equation for determining the drops diameter of artificial rain. *Mechanical Power Engineering*. 57. 2019. P. 230–237.
78. Павленко І. В. Науково-теоретичні основи вібраційних процесів у гетерогенних системах: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.08. Суми, 2020. 476 с.
79. Pavlenko, I.; Sklabinskyi, V.; Pitel, J.; Židek, K.; Kuric, I.; Ivanov, V.; Skydanenko, M.; Liaposhchenko, O. Effect of Superimposed Vibrations on Droplet Oscillation Modes in Prilling Process. *Processes* 2020, 8, 566.
80. Pavlenko, I.; Sklabinskyi, V.; Doligalski, M.; Ochowiak, M.; Mrugalski, M.; Liaposhchenko, O.; Skydanenko, M.; Ivanov, V.; Włodarczak, S.; Woziwodzki, S.; Kruszelnicka, I.; Ginter-Kramarczyk, D.; Olszewski, R.; Michałek, B. The Mathematical Model for the Secondary Breakup of Dropping Liquid. *Energies* 2020, 13, 6078.
81. Піменов О. О. Підвищення надійності конічних зубчастих передач шляхом застосування МСЕ / О. О. Піменов; наук. кер.: І. В. Павленко, М. М. Дем'яненко // Перший крок у науку : матеріали XI студентської конференції (м. Суми, 23.02.2020 р.); у 2-х ч. - Ч. 2. - Секція «Сучасні технології у промисловому виробництві. Механічна інженерія. Актуальні екологічні проблеми». - Суми: СумДУ, 2020. - С. 190.
82. Дем'яненко М. М., Павленко І. В., Скиданенко М. С., Склабінський В. І., Ляпощенко О. О., Старинський О. Є., Самойленко В. О. Методика комп'ютерного моделювання гідромеханічних процесів при віброгрануляції за допомогою метода скінченних об'ємів. Прикладні науково-технічні дослідження : Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (Івано-Франківськ,

1–3 квітня 2020 р.). – Івано-Франківськ : Академія технічних наук України, 2020. Том 1 - Хімічна та біоінженерія. С. 113.

83. Cao, C., Dang, D., Li, Y., Xu, J., & Cheng, Y. Strategy for multiscale numbering-up of microstructured catalytic reactors: A numerical study based on the resistance network model. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2018) doi:10.1016/j.jtice.2018.05.014.

84. Stumpfe, D., Hu, H., & Bajorath, J. Computational method for the identification of third generation activity cliffs. *MethodsX*, 100793. (2020). doi:10.1016/j.mex.2020.100793.

85. Santana, H. S., da Silva, A. G. P., Lopes, M. G. M., Rodrigues, A. C., Taranto, O. P., & Lameu Silva, J. (2019). Computational methodology for the development of microdevices and microreactors with ANSYS CFX. *MethodsX*. doi:10.1016/j.mex.2019.12.006

86. Badshah, M., Badshah, S., VanZwieten, J., Jan, S., Amir, M., & Malik, S. A. Coupled Fluid-Structure Interaction Modelling of Loads Variation and Fatigue Life of a Full-Scale Tidal Turbine under the Effect of Velocity Profile. *Energies*, 12(11), 2217. doi:10.3390/en12112217 (2019).

87. Lawson, M.J.; Li, Y.; Sale, D.C. Development and verification of computational fluid dynamics model of a horizontal-axis tidal current turbine. In *Proceedings of the ASME 2011 30th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*, Rotterdam, the Netherlands, 19–24 June 2011; American Society of Mechanical Engineers: Rotterdam, the Netherlands, 2011; pp. 711–720.

88. Mujahid B. Saeed B. Sakhi J. Comparison of computational fluid dynamics and fluid structure interaction models for the performance prediction of tidal current turbines. *Journal of Ocean Engineering and Science*. Vol. 5, Iss. 2, pp. 164-172 (2020)

89. Tian, W., VanZwieten, J. H., Pyakurel, P., & Li, Y. (2016). Influences of yaw angle and turbulence intensity on the performance of a 20 kW in-stream hydrokinetic turbine. *Energy*, 111, 104–116. doi:10.1016/j.energy.2016.05.012

90. Özkan, F., Wenka, A., Hansjosten, E., Pfeifer, P., & Kraushaar-Czarnetzki, B. (2015). Numerical investigation of interfacial mass transfer in two phase

flows using the VOF method. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 10(1), 100–110. doi:10.1080/19942060.2015.1061555.

91. Özkan, F., Wörner, M., Wenka, A., & Soyhan, H. S. (2007). Critical evaluation of CFD codes for interfacial simulation of bubble-train flow in a narrow channel. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 55, 537–564.

92. Calderbank, H., & Moo-Young, M. B. (1961). The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Chemical Engineering and Science*, 16, 39–54.

93. Heveling J. Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. *Journal of Chemical Education*. 2012. -V. 89. P. 1530-1536.

94. Viscon C. G. Alumina: A key-component of structured catalysts for process intensification. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2012. V. 71. N. 3. P. 123-136.

95. Roy S., Hegde M. S., Madras G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Applied Energy*. 2009. V. 86. P. 2283-2297.

96. Han S. W., Kim D. H., Jeong M.-G., Park K. J., Kim Y. D. CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 283. P. 992-998.

97. Ratchahat S., Kodama S., Tanthapanichakoon Wi., Sekiguchi H. Combined molten salt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as synergistic medium for high-quality syngas production. *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 278. P. 224-233.

98. Zhang L., He H. Mechanism of selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. 2009. V. 268. P. 18-25.

99. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Effect of Hydrodynamic Parameters on Membrane Electrolysis Enhancement. in *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III*, Cham, 2020, P. 228-238.

100. Paglia, G. Determination of the Structure of  $\gamma$ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments (PhD Thesis) - Curtin University of Technology, Perth, 2004.

101. I. Levin and D. Brandon. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81, no. 8. P. 1995-2012.
102. Li H., Addai-Mensah J., Thomas J. C., Gerson A. R. The influence of Al(III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)<sub>3</sub> precursor particles from sodium aluminate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 286. P. 511-519.
103. Hind A. R., Bhargava S. K., Grocott S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. V. 146. P. 359-374.
104. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*. 2014. V. 226. P. 2-13.
105. Busca G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas. *Advances in Catalysis*. 2014. V. 57. P. 319-404.
106. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
107. Sung D.M., Kim Y.H., Par E.D., Yie J.E. Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides. *Research on Chemical Intermediates*. 2010. V. 36. P. 653-660.
108. Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R. Review Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 234. P. 1-23.
109. Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M. Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives. *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 475. P. 109-115.
110. Diehl F., Barbier J., Duprez D., Guibard I., Mabilon G. Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oxidation of C<sub>10</sub>+solid hydrocarbons representative of soluble organic fraction of Diesel soots. *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 504. P. 37-43.



111. Baranowska K., Okal J. Bimetallic Ru-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the catalytic combustion of propane: Effect of the Re addition. *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 499. -P. 158-167.

112. Machida M., Taniguchi H., Kijimaa T., Nakatani J. Methane combustion activity of alumina supported Pt, Pd, and Rh catalysts modified by high-energy ion beam irradiation. *Journal of Material Chemistry*. 1998. V. 8. P. 781-785.

113. Yashnik S.A., Ishchenko A.V., Dovlitova L.S., Ismagilov Z.R. The nature of synergetic effect of manganese oxide and platinum in Pt-MnOX-alumina oxidation catalysts. *Topic in Catalysis*. DOI 10.1007/s11244-016-0722-8.

114. Cullis C. F., Nevell T. G., Trimm D. L. Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1972. V. 68. P. 1406-1412.

115. Cullis C. F., Nevell T. G. The Kinetics of the Catalytic Oxidation Over Palladium of Some Alkanes and Cycloalkanes. *Proceedings of The Royal Society A*. 1976. V. 349. P. 523-534.

116. Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000, – 304 с.

117. Теплофизика надежности активных зон: монография / А. А. Ключников, И. Г. Шараевский, Н. М. Фиалко и др.; НАН Украины, Ин-т проблем безопасности АЭС. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2015. – 772 с.

118. Ядерные делящиеся материалы: практика обращения, обзор технологий, проблемы и перспективы / А. Никитин, В.Кузнецов, Л. Андреев, А. Золотков, В. Меньшиков, А. Щукин. – Мурманск: Изд. объединение «Беллона», 2012. – 154 с.

119. Котарева И.А., Ошанина И.В., Кузьмичева Г.М., Туркова Т.В., Хайдарова Е.Р., Занавескина С.М., Брук Л.Г., Каляя О.Л., Темкин О.Н. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода. *Тонкие химические технологии*. 2007;2(4):72-77.

120. Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Е.А. Липина. Термолиз гидроксонитратов алюминия. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 8. с.31-36

121. Kosenko N.F., Filatova N.V., Denisova O.P. The mechanically activated decomposition of aluminum nitrate. Russian Journal Of Chemistry And Chemical Technology. 2004. V. 47. N 3. P. 74-76.

122. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Часть VII. Плотность воды и водных растворов. Глава 3. Соли. Константы неорганических веществ: справочник / Под редакцией проф. Р.А.Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп.. — М.: «Дрофа», 2006. С. 641.

123. Марченко И. Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозоль бемита и смешанных дисперсий  $AlOOH-ZnO$ : дисс.. канд.а тех. наук: 02.00.11. москва, 2017, 146 с.

124. M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya, D. Ganguli Hollow alumina microspheres from boehmite sols. Journal of Materials Science. 1998. 33. P. 4937 – 4942.

125. Азарова Ж. М. Кремниевые золь-гель материалы, модифицированные аналитическими комплексообразующими реагентами и хлоридом цетилпиридиния, для определения ионов металлов.: дисс. к.х.н.: 02.00.02. Москва. 2005. 180 с.

126. Локтева А. А. Нанокompозитные пленки из органических олигомеров, полимеров и диоксида кремния, и получение на их основе нанопористых просветляющих покрытий на силикатном стекле: дисс. к.х.н. 02.00.06. Нижний Новгород. 2019. с. 112.

127. V. Gonzalez-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez [et al.]. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. Microporous and Mesoporous Materials. 2001. Vol. 44–45. P. 203–210.

128. H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee [et al.]. Synthesis of nanostructured  $\gamma$ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. Microporous and Mesoporous Materials. 2005. Vol. 79. P. 61–68.

129. P. Bai, W. Xing, Z. Zhang [et al.] Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation–anion double hydrolysis method. *Materials Letters*. 2005. Vol. 59. P. 3128–3131.

130. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese [et.al.] Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. P. 2813–2826.

131. J.C. Ray, K.-S. You, J.-W. Ahn [et.al.] Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 100. P. 183–190.

132. Seki T. M. Onaka Elucidation of basic properties of mesoporous alumina through the temperature-programmed desorption of carbon dioxide and heterogeneous basic catalysis of mesoporous alumina for the Knoevenagel reaction in supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 263. P. 115–120.

133. N. Cruise, K. Jansson, K. Holmberg. Mesoporous Alumina Made from a Bicontinuous Liquid Crystal-line Phase. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. Vol. 241. P. 527–529.

134. L.Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin [et.al.] Investigation of the mechanism of the surfactant removal from mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. Vol. 44-45. P. 195–201.

135. D. Yin, L. Qin, J. Liu [et.al.] Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 240. P. 40–48.

136. Жеребцов Д. А. Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно – активных веществ.: дисс. докт.х.н. 02.00.04. Челябинск 2019. с.256.

137. Шайдулина А. А. Разработка технологии получения цеолитов и гидроксида алюминия при переработке нефелинового концентрата: дисс. к.т.н. 05.17.01. 2019. с.113.

138. Васильев В. А., Дегидратация изомерных фенилэтанола на алюмооксидных катализаторах. дисс. докт.х.н. 02.00.15. Казань. 2017. 149 с.

139. Лебедев Л. Л. Колоидно-электрохимические аспекты защиты от коррозии конструкционных сталей оборудования ядерных энергетических установок.: дисс. канд.тех.наук. 02.00.11 Коллоидная химия. Белгород – 2013. с. 163.
140. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнеев А.В., Афанасьев С.В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов. Катализ в промышленности. – 2012. – No 3. –С. 57–61.
141. Shamsutdinova A.N. Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO<sub>2</sub>/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization. *Catalysis Communications*. 2016. P. 1–17.
142. Smirnova V.V., Ilyin A.P., Brichkov A.S, Zabolotskaya A.V. The Electric Field and Ultrasonic Treatment Casing of Titanium Dioxide. *Multifunctional Chemical Materials and Technologies*. 2016. Vol.670. C. 3–8.
143. Kozik V.V., Brichkov A.S., Brichkova V.Yu., Ivanov V.K., Tolbanov O.P., Ogorodnikov V.D., Tret'yakov Yu.D. Production and Properties of Nanostructured Composite Films Containing Silica and d-Metal Oxides (Mn, Fe, Co, Ni). *Doklady Chemistry*. 2012. Vol. 444. P. 155–158.
144. Fedorov A.V., Yazykov N.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko J.A., Yakovlev V.A. Studies of Spherical Granules of the CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Prepared by Drop Molding for the Process of Fluidized Bed Burning of Brown Coal. *Kataliz v promyshlennosti*. 2017. 17(4). P. 324-330.
145. Юсупов Ф.М. Маманазаров М.М. Кучаров А.А. Саидаббозов С.Ш. Свойства сферических гранул на основе оксида алюминия. *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.*. 2020. № 3 (69).
146. Одинцова Н. А., Вишневская Т. А., Мальцева Н. В., Власов Е. А. Структурированные алюмооксидные суспензии для получения сферических и тонкослойных катализаторов. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2017. № 39 (65). С. 11-18.
147. Склабінський В. І., Скиданенко М. С., Кононенко М. П., Наталуха А. Р. Підвищення якості гранул отриманих за золь-гельною технологією. *Science, society, education: topical issues and development prospects. Abstracts of the 9th*

International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua". Kharkiv, Ukraine. 2020. P. 38-43.

148. С.С. Айрапетян, Л.С. Айрапетян, С.А. Геворгян, Л.Г. Мангасарян, А.Р. Мкртчян, А.Г. Хачатрян. Хитозан-содержащий сферический сорбент с магнитными свойствами. «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: Четвёртая международная конференция стран СНГ, Ер., Изд-во ЕГУ, 2016, с. 88.

149. Пат. 2144007 RU Росія МПК С03В 37/016, С03В 8/02 Устройство и способ изготовления стеклянного монолита трубчатой формы с использованием золь-гелевого процесса / Юнг-Сик Йоон, Юнг-Мин Байк, Сун-Ук Ким, Миунг-Чул Джун. - Росія, заявник та патентовласник Самсунг Электроникс Ко., Лтд. № ru0098104766, опубл. 27.12.1999, бюл. № 25. - 6 с.

150. ASTM D4179-11(2017), Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carriers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

151. ASTM D6175-03(2019), Standard Test Method for Radial Crush Strength of Extruded Catalyst and Catalyst Carrier Particles, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

152. ASTM D7084-18, Standard Test Method for Determination of Bulk Crush Strength of Catalysts and Catalyst Carriers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

153. ASTM D4058-96(2020), Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

154. ASTM D4058-96(2020), Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020,

155. ASTM D4164-13(2018), Standard Test Method for Mechanically Tapped Packing Density of Formed Catalyst and Catalyst Carriers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

156. ASTM B922-10, Standard Test Method for Metal Powder Specific Surface Area by Physical Adsorption, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010,

157. Кобзар Я. С. Інтенсифікація процесу сушіння сипких матеріалів у пневматичних сушарках / Я. С. Кобзар, В.С. Глінкін наук. кер.: М.П. Юхименко // Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 21–24 квітня 2020 р.). - Суми: СумДУ, 2020. - С.266.

158. ОСТ 301-03-01.11-97 Каталізатори алюмоплатинові монометалічні і поліметалічні, оксид алюмінію активний - носій для каталізаторів і осушувачів газів.

Додаток А

(обов'язковий)

Фізичні властивості речовин, протокол науково-технічної наради, сертифікати,  
листи запрошення

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН

Таблиця А.1 - Фізико-хімічні властивості розчинів азотної кислоти

№	Концентрація, мас. %	Щільність, (30°C), г/см <sup>3</sup>	Температура кипіння, °C	Коефіцієнт динамічної в'язкості (30°C), спз	Питома теплоємність, ккал/град, (40°C)	Теплопровідність, 100°C, ккал/м·год·град
1	25	1,14	104	1,07	0,802	0,509
2	35	1,209	108	1,25	0,76	0,47
3	56	1,39	119	1,69	0,682	0,4
4	Регенована кислота (47 %)	1,31	114	1,6	0,693	0,418
5	Конденсат	1,001	100	1,001	0,998	0,535

Таблиця А.2 - Вплив температури і концентрації HNO<sub>3</sub> на поверхневий натяг (мН / м) водних розчинів азотної кислоти

Масова концентрація HNO <sub>3</sub> , %	Температура, °C							
	-20	0	20	40	60	80	100	120
100	48,3	44,8	41,4	38,2	35,2	32,4	29,8	27,4
50	-	68,2	65,4	62,2	58,8	55,2	51,5	47,5
0	-	75,6	72,8	69,6	66,6	62,6	58,9	54,5



Таблиця А.3 - Щільність водних розчинів азотної кислоти

Концентрація HNO <sub>3</sub> , % мас.	Щільність (в г/см <sup>3</sup> ) при		
	15 °С	20 °С	25 °С
5	1,0270	1,0256	1,0241
10	1,0561	1,0543	1,0523
15	1,0865	1,0842	1,0818
20	1,1178	1,1150	1,1123
25	1,1503	1,1469	1,1438
30	1,1838	1,1800	1,1763
35	1,2183	1,2140	1,2098
40	1,2511	1,2463	1,2417
41	1,2576	1,2527	1,2480
42	1,2641	1,2591	1,2543
43	1,2706	1,2655	1,2606
44	1,2771	1,2719	1,2669
45	1,2836	1,2783	1,2732
46	1,2901	1,2847	1,2795
47	1,2966	1,2911	1,2858
48	1,3031	1,2975	1,2921
49	1,3096	1,3040	1,2984
50	1,3157	1,3100	1,3043
51	1,3218	1,3160	1,3102
52	1,3278	1,3219	1,3160
53	1,3338	1,3278	1,3218
54	1,3397	1,3338	1,3275
55	1,3455	1,3393	1,3331
56	1,3512	1,3449	1,3386
57	1,3569	1,3505	1,3441
58	1,3625	1,3560	1,3495
59	1,3680	1,3614	1,3548
60	1,3734	1,3667	1,3600
61	1,3787	1,3719	1,3651
62	1,3838	1,3769	1,3700
63	1,3888	1,3818	1,3748
64	1,3936	1,3866	1,3795
65	1,3984	1,3913	1,3841
66	1,4031	1,3959	1,3887
67	1,4077	1,4004	1,3932
70	1,4210	1,4134	1,4061
75	1,4415	1,4337	1,4259
80	1,4601	1,4521	1,4439
85	1,4769	1,4686	1,4603

Таблиця А.4 - Щільність розчинів аміаку (NH<sub>3</sub>) при 20<sup>0</sup>С

Щільність, г/мл	%	г/л	моль/л
0,9939	1	9,939	0,5836
0,9895	2	19,79	1,162
0,9853	3	29,56	1,736
0,9811	4	39,24	2,304
0,9770	5	48,85	2,868
0,9730	6	58,38	3,428
0,9690	7	67,83	3,983
0,9651	8	77,21	4,534
0,9613	9	86,52	5,080
0,9575	10	95,75	5,622
0,9538	11	104,9	6,160
0,9501	12	114,0	6,694
0,9465	13	123,0	7,222
0,9430	14	132,0	7,751
0,9396	15	140,9	8,273
0,9362	16	149,8	8,796
0,9328	17	158,6	9,313
0,9295	18	167,3	9,823
0,9262	19	175,8	10,32
0,9229	20	184,6	10,84
0,9196	21	193,1	11,34
0,9164	22	201,6	11,84
0,9132	23	210,0	12,33
0,9101	24	218,4	12,82
0,9070	25	226,8	13,32
0,9040	26	235,0	13,80

24 вересня 2020 р.

м. Київ

ПРОТОКОЛ  
науково-технічної наради  
з намірів співпраці ТОВ «ГЕОГАЗЦЕНТР» та СумДУ

## ПРИСУТНІ:

Від ТОВ «ГЕОГАЗЦЕНТР»:

Якимів М.М. – директор;

Якимів М.М. – канд. техн. наук, заст. директора з комерційної діяльності та стратегічного розвитку.

Від СумДУ:

Ляпощенко О.О. – докт. техн. наук, професор, гол. наук. співробітник;

Хухрянський О.М. – аспірант.

## СЛУХАЛИ:

1. Ляпощенко О.О. повідомив про винайдені інноваційні способи отримання аміачної води та рідких комплексних добрив (патентовласник – СумДУ), запропонував науково-технічну співпрацю у впровадженні розробок, а також надав для розгляду техніко-комерційні пропозиції з проектування та виготовлення дослідного зразка установки виробництва аміачної води.
2. Хухрянський О.М. повідомив що для реалізації проекту по впровадженню установки аміачної води та рідких комплексних добрив, потрібно додатково (спільно) опрацювати дозвільні документи як з боку замовника так і з боку підрядної організації.
3. Якимів М.М., маючи досвід в реалізації проектів «під ключ» на території України з класом наслідків СС2/СС3, повідомив що компанія має можливість взяти на себе зобов'язання перед замовником по розробці технологічного обладнання, виготовлення, поставки, монтажу та вводу в експлуатацію, при забезпеченні науково-технічного супроводу СумДУ.
4. Якимів М.М. запропонував також розглянути можливість співпраці в інших сферах діяльності, в яких є компетенції в учасників наради та організувати постійний обмін інформації щодо потенційних варіантів співробітництва.

## ВИРІШИЛИ:

1. Провести маркетингові дослідження, щодо вартості основного обладнання для установки отримання аміачної води та рідких комплексних добрив.  
*відповідальний Хухрянський О.М. - до 15/10/2020р.*
2. Визначитися з необхідною дозвільною документацією, яка потрібна підряднику для виконання робіт. Розрахувати вартість проектної вишукувальних робіт і експертиз потрібних для отримання замовником дозволу на будівництво (у разі необхідності).  
*відповідальний Якимів М.М. - до 20/10/2020р.*
3. Провести спільну зустріч з замовником, для обговорення важливих питань з отримання замовником дозвільної документації на будівництво, об'ємів робіт підрядника, строків на виконання робіт та розмірів фінансування.  
*відповідальні Ляпощенко О.О. та Якимів М.М. - до 31/10/2020р.*
4. Підготувати та підписати МЕМОРАНДУМ ПРО СПІВПРАЦЮ.  
*відповідальні Ляпощенко О.О. та Якимів М.М. - до 31/10/2020р.*

Протокол склав Хухрянський О.М.

## ПОГОДЖЕНО:

Від ТОВ «ГЕОГАЗЦЕНТР»:

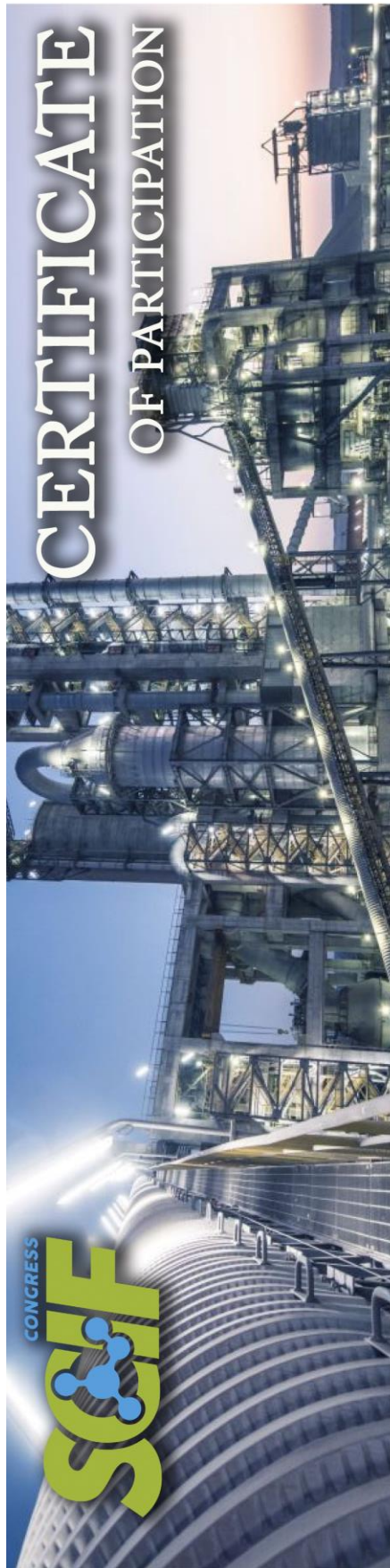
 М.М. Якимів

М.М. Якимів

Від СумДУ:

 О.О. Ляпощенко

О.М. Хухрянський



CERTIFICATE  
OF PARTICIPATION

# Максим Скиданенко

принял участие во

ВТОРОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОНЛАЙН СЕССИИ  
УСТОЙЧИВОЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ И  
ПЕРСПЕКТИВНОЕ РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВ  
АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ В 2021 ГОДУ

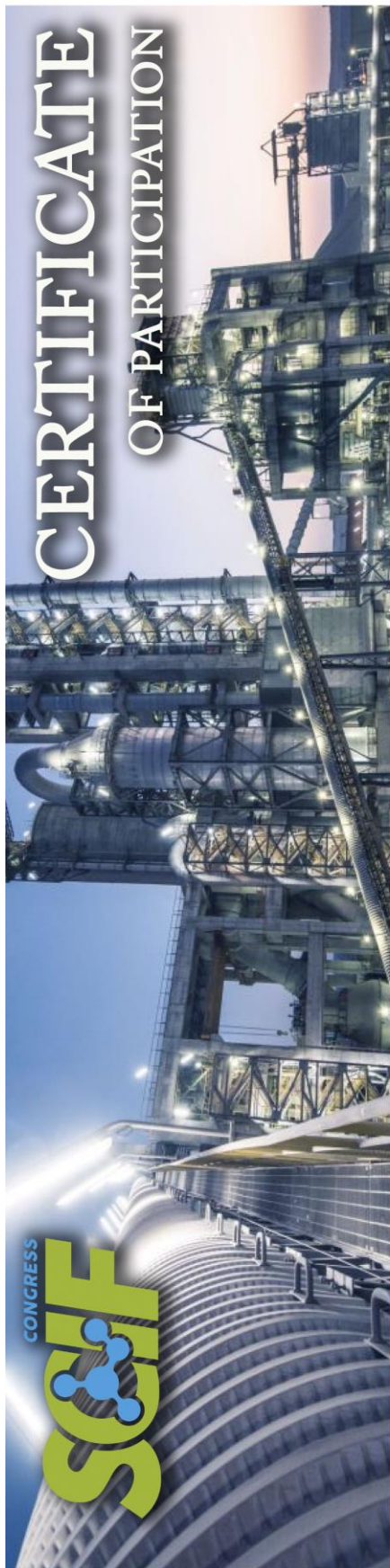
10 декабря 2020 года

Президент  
SCIF Congress

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Леоид Халимон', written over a white background.

Леонид Халимон





CERTIFICATE  
OF PARTICIPATION

# Николай Кононенко

принял участие во

ВТОРОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОНЛАЙН СЕССИИ

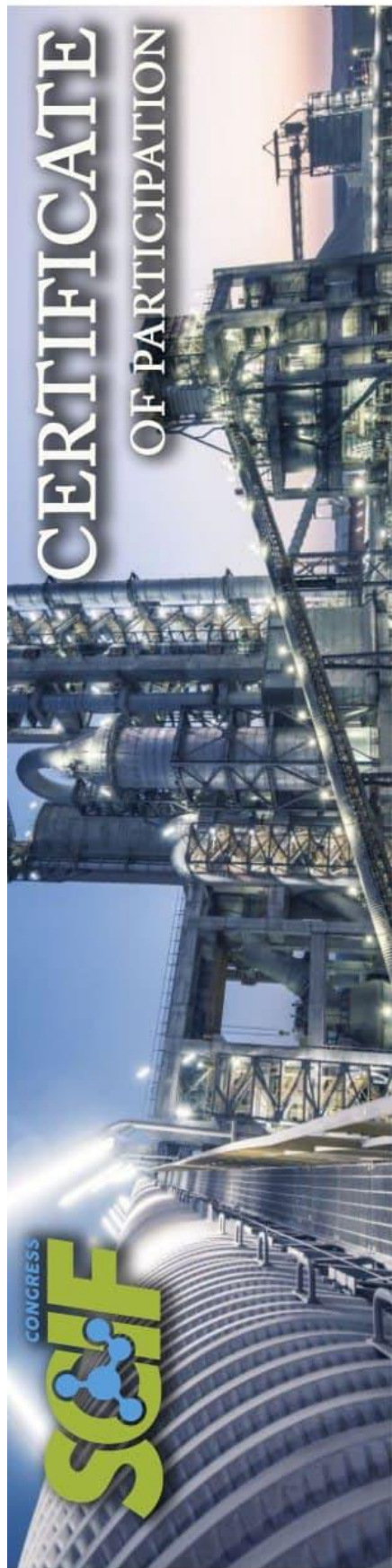
УСТОЙЧИВОЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ И  
ПЕРСПЕКТИВНОЕ РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВ  
АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ В 2021 ГОДУ

10 декабря 2020 года

Президент  
SCIF Congress

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Л. Халимон', is written over a light green background.

Леонид Халимон



CERTIFICATE  
OF PARTICIPATION

# Александр Ляпощенко

принял участие во

ВТОРОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОНЛАЙН СЕССИИ  
УСТОЙЧИВОЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ И  
ПЕРСПЕКТИВНОЕ РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВ  
АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ В 2021 ГОДУ

10 декабря 2020 года

Президент  
SCIF Congress

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Л. Халимон', is written over a light blue circular watermark.

Леонид Халимон



Mr. Oleh Khukhrianskyi  
Ph.D. student  
Department of Chemical Engineering,  
Faculty of Technical Systems  
and Energy Efficient Technologies,  
Sumy State University,  
2, Rymaskogo-Korsakova St.,  
Sumy, 40007, Ukraine

Date: 28.10.2020

**SUBJECT**  
**Invitation Letter**

Dear Mr. Oleh Khukhrianskyi,

I am pleased to invite you to conduct a study "**Hydrodynamic and heat and mass transfer characteristics of modular combined disk-packed contact sections**" at Technical University of Kosice from November 16, 2020 to March 2, 2021 at the Faculty of Manufacturing Technologies with a seat in Presov. The research will be realized in a virtual environment and will not need traveling or any other expenses. As agreed, the fee for the research internship is not assumed. The salary for the research internship is not provided.

Since we have similar research interests, your project is very interesting for our Faculty and corresponds to the Slovak Republic's modern industrial tasks. I am confident that our experience in heat and mass transfer processes, and your ideas for developing a new efficient design of regular packing, will contribute to progress in the chemical and oil and gas industry and compete in economic performance with existing configurations of the bubbling contact devices.

The research focuses on developing a new efficient design of the regular packing, which will stabilize the bubble (foam) ball. During the internship, the following research tasks will be completed: studies of the hydraulic characteristics of the modular combined tray-packed contact section of the column (November 16, 2020 – December 16, 2020); theoretical studies of the processes of mass transfer in the gas (steam) system (December 17, 2020 – January 17, 2021); development of physical and mathematical models of processes (January 17, 2021 – March 2, 2021).

I believe your research ideas will contribute to current research projects regarding energy efficiency. I support your research proposal, and I am pleased to provide our resources (web resources, software, etc.) and collaboration with our industrial partners for your research needs. I am convinced that your research internship will contribute to the next cooperation between our Faculties.

Best regards



  
**prof. Ing. Ján Pitel', PhD.**  
Vice – dean for Faculty Development  
and External Relationships

Dr. Maksym Skydanenko, Ph.D.  
 Senior Lecturer,  
 Department of Chemical Engineering,  
 Faculty of Technical Systems  
 and Energy Efficient Technologies,  
 Sumy State University  
 2, Rymaskogo-Korsakova St.  
 Sumy, 40007  
 Ukraine

Date: 28.10.2020

Subject: **Invitation Letter**

Dear Dr. Maksym Skydanenko,

I am pleased to invite you to conduct the research "Numerical modeling of the vibration prilling process in active hydrodynamic environment" at Technical University of Kosice from November 16, 2020 to March 2, 2021 at the Faculty of Manufacturing Technologies with a seat in Presov. The research will be realized in a virtual environment and will not need traveling or any other expenses. As agreed, the fee for the research internship is not assumed. The salary for the research internship is not provided.

I am sure that the joint work results can be used to modernize the prillers for industrial companies. This will enable better monodisperse composition of nitrogen fertilizer prills to reduce product dust emissions into the atmosphere.

The study aims to increase the efficiency of nitrogen fertilizers production by the tower method to reduce production costs while increasing the quality of products.

The following research tasks will be completed during the research internship: study of the spreading process of forced oscillations inside the priller (2-dimensional problem) (November 16, 2020 – December 16, 2020); study of the spreading process of forced oscillations inside the priller (3-dimensional problem) (December 17, 2020 – January 17, 2021); study of the spreading process of forced oscillations inside the priller taking into account the melt jet outflow from the priller (January 17, 2021 – March 2, 2021).

I believe your research ideas will contribute to current research projects regarding efficiency for industry and society. I support your research proposal, and I am pleased to provide our resources (web resources, software, etc.).

I am convinced that your research internship will contribute to the next cooperation between our Faculties.

Best regards,



**prof. Ing. Ján Pitel', PhD.**

Vice – dean for Faculty Development  
 and External Relationships