

**МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.
Часть I. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ**

**Д.В. Волосников¹, А.Л. Гурашкин¹, А.А. Смотрицкий¹,
А.А. Старостин¹, А.Д. Ямпольский¹, П.В. Скрипов^{1,2}**

*ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения
Российской академии наук (1); ФГОУ ВПО «Уральский институт
Государственной противопожарной службы МЧС России»,
г. Екатеринбург (2); pavel-skripov@bk.ru*

Представлена членом редколлегии профессором С.В. Мищенко

Ключевые слова и фразы: косвенный экспресс-контроль; химические реакции.

Аннотация: Развита методические основы экспресс-контроля химических превращений в жидкой фазе применительно к синтезу высокоэнергетических веществ. Разработана конструкция датчиков и программное обеспечение мониторинга химической реакции.

1. Введение

Перевод процедуры синтеза высокоэнергетических веществ из лаборатории в производственную сферу обеспечивается, в существенной мере, наличием методов контроля и осуществляющей его аппаратуры. Несмотря на разнообразие лабораторных методов контроля химических реакций, немногие из них применимы непосредственно в технологических установках. Методы и устройства, предназначенные для применения в таких установках, должны удовлетворять ряду требований, нередко противоречивых по своей сути. Фактически, требования к достаточности уровней точности и чувствительности устройства должны быть выполнены на фоне его технологической совместимости и помехоустойчивости. Важно обеспечить применимость метода к контролю многостадийных и быстропротекающих реакций, типичных для тонкого органического синтеза. Стандартная аппаратура, как правило, ориентирована на лабораторное применение и не вполне отвечает указанным требованиям. Важность разработки специальных методов непрерывного контроля обусловлена взрывоопасностью продуктов реакций, свойственной синтезу высокоэнергетических веществ в технологических условиях.

Наше исследование направлено на развитие методологии экспресс-контроля синтеза высокоэнергетических веществ как факторов безопасности процесса и его управляемости и на разработку методических основ контроля химических превращений в жидкой фазе по ряду косвенных признаков, в частности по изменениям оптических, тепловых и электропроводящих свойств среды. В качестве перво-

го объекта изучения выбрана реакция диазотирования аминов с образованием солей диазония, применяемая, в частности, при синтезе лекарственных веществ [1, 2]. Реакции свойственна высокая скорость процесса, необратимость, экзотермический эффект и термическая неустойчивость целевого продукта.

Сбор данных от нескольких приборов, «настроенных» на отслеживание различных свойств среды, и их обработка в одном устройстве предоставляет возможность учета комплекса факторов, изменяющихся, тем или иным образом, в ходе реакции. Такой подход создает основу, во-первых, для качественной оценки хода реакции и, во-вторых, для оперативного внесения дополнений в перечень устройств контроля и в диапазоны измерения отслеживаемых величин.

2. Косвенные методы контроля

В данном разделе приведено описание развиваемых нами вариантов методов кондуктометрии, дистанционных микрооптических измерений и управляемого импульсного нагрева проволочного зонда, ориентированных на контроль основных стадий реакции. Второй и третий методы успешно применяются для изучения свойств жидкостей, перегретых относительно температуры равновесия жидкость–пар [3–5].

Регистрируемым в опыте эквивалентом для всех трех методов служит изменение падения напряжения во времени, соотносимое с определенным изменением отслеживаемого свойства вещества. Это обстоятельство позволило воспользоваться нашими разработками по применению быстродействующих аналого-цифровых преобразователей (АЦП) и программного обеспечения для непрерывного контроля выбранных параметров [3–8] и вывода результатов на один компьютер. Рассмотрим последовательно принципы действия представленных на рис. 1 методов блок-схемы установки.

2.1. Метод контроля проводимости среды

Метод основан на измерении электропроводности жидких электролитов [9] и может быть применен для определения концентрации растворов, соотносимой с измеряемой величиной. Применение метода обосновано в случае существенного различия содержания носителей заряда в веществе на разных этапах процесса.

Исходя из условий задачи, были разработаны варианты как контактного, так и бесконтактного устройства (см. блок III на рис. 1), отслеживающие изменения электрической проводимости реакционной массы. Удобство применения контактного датчика обусловлено широким рабочим диапазоном и малыми габаритными размерами. Вместе с тем, бесконтактное исполнение преобразователя представляется более перспективным для работы в агрессивных средах. Сохранение в бесконтактном варианте достаточной разрешающей способности и чувствительности обеспечивается использованием современной элементной базы и соответствующим выбором конструктивного исполнения устройства.

В основу работы устройства положено явление электромагнитной индукции. Источник опорного напряжения (ИОН) генерирует переменный ток эталонного напряжения (см. рис. 1). Создаваемое при этом переменное магнитное поле, возникающее вокруг питающей катушки, влечет наведение электродвижущей силы в обмотке измерительной катушки. Величина наведенной ЭДС прямо пропорциональна электрическому сопротивлению витка анализируемой жидкости. Предусмотрена возможность регулировки частоты и амплитуды измерительного напряжения в диапазонах 0,05...100 кГц и 0,02...4,0 В соответственно. Регулировка

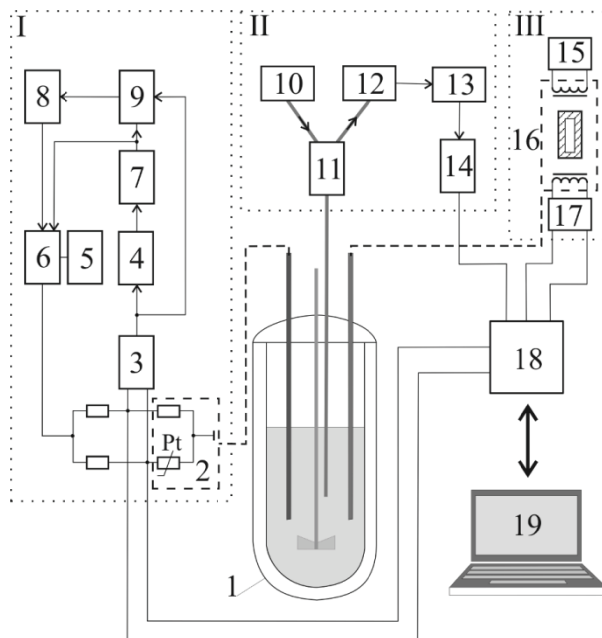


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – химический реактор с рубашкой охлаждения и мешалкой; блок I: Pt – зонд (термометр сопротивления); 2 – низкоомная часть моста, расположенная в корпусе щупа, погружаемого в реактор; 3 – дифференциальный усилитель; 4 – дифференциальный компаратор; 5 – источник питания; 6 – коммутатор питания; 7 – триггер; 8 – схема быстрого нагрева; 9 – микропроцессор; блок II: 10 – излучатель с длиной волны излучения 1550 нм; 11 – Y-разветвитель с волоконно-оптическим зондом, погруженным в реактор 1; 12 – фотоприемник; 13, 14 – преобразователь и усилитель аналогового сигнала; блок III: 15 – источник опорного напряжения; 16 – измерительный преобразователь, содержащий питающие сердечник и обмотку, жидкостный виток и измерительные сердечник и обмотку; 17 – токовый датчик. Датчики в блоках I и III, погружаемые в реактор, обведены пунктирными линиями; устройство преобразования и обработки сигнала-отклика: 18 – выносной модуль АЦП L-Card E14-440; 19 – компьютер

производится при настройке под конкретные условия реакции. Данное обстоятельство делает возможным проведение измерений электропроводности в диапазоне значений от 0,01...1000 мСм/см.

2.2. Метод дистанционных микрооптических измерений

Одним из параметров жидкой среды, несущих информацию о ее состоянии, является показатель преломления [10]. С учетом приведенных выше требований, мы выбрали метод оптоволоконной рефлектометрии на основе волоконно-оптического зонда (рис. 2). Волоконно-оптический зонд представляет собой одномодовое волокно SMF-28, сколотое с одной стороны (под углом 0...2°). С другой стороны зонд является продолжением плеча Y-разветвителя. Конструкция разветвителя позволяет разделить входной и отраженный сигналы. Кварцевая жила (сердцевина), по которой передается сигнал, имеет диаметр 9 мкм. Далее идет кварцевая оболочка диаметром 125 мкм, защитные оболочки диаметрами 250 и 900 мкм (см. врезку на рис. 2).

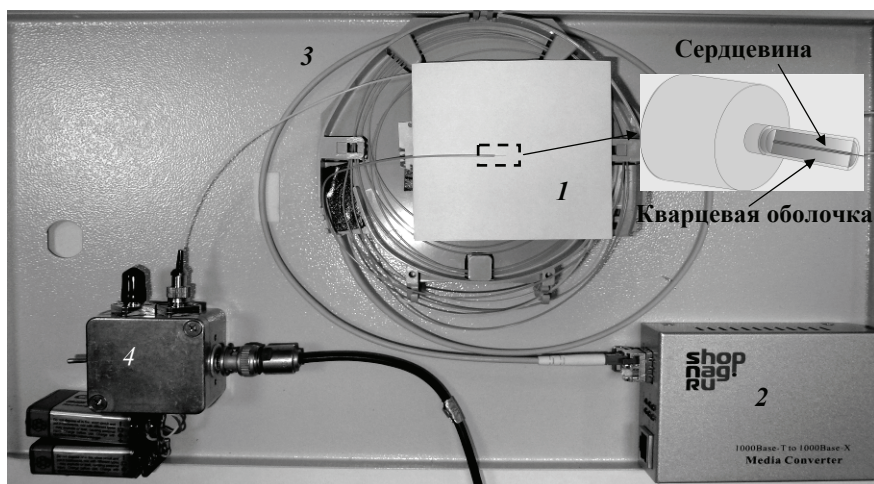


Рис. 2. Аппаратура дистанционных микрооптических измерений:
 1 – волоконно-оптический зонд; 2 – излучатель; 3 – волоконно-оптический разветвитель, упакованный в сплайс-кассету; 4 – фотоприемник с усилителем в корпусе

В виду малости размера, оптоволоконный зонд, во-первых, может быть размещен в любом удобном месте реакционной камеры и, во-вторых, не является источником методически вносимых возмущений. Принцип действия волоконно-оптического рефлектометра состоит в прецизионном измерении интенсивности излучения, отраженного от сколотого торца волоконного световода (френелевское отражение). Для измерений используют схему, включающую излучатель, волоконно-оптический разветвитель, фотоприемник, а также систему усиления и преобразования сигналов в цифровой вид (см. рис. 1).

В качестве источника излучения используется светоизлучающий диод. Нормирование измеренного сигнала на выходную мощность излучателя, а также использование малозумящего фотоприемника позволяют проводить высокоточные измерения в течение длительного времени. Коэффициент отражения зависит от эффективного показателя преломления основной моды световода, а также от показателя преломления жидкой среды, в которую помещен торец световода. В актуальном диапазоне изменения температуры и давления показатель преломления кварцевого световода изменяется незначительно и может быть принят постоянным. Таким образом, изменения отраженного сигнала несут информацию об изменениях показателя преломления жидкости. Погрешность определения относительных значений показателя преломления с помощью оптоволоконного зонда не превышает 0,1 % [3].

2.3. Метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда

Идея метода состоит в импульсном нагреве малого объема вещества, как эффективном инструменте контроля его текущего состава. Метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления [4–6], заключается в разогреве зонда импульсом тока и регистрации отклика, содержащем информацию о свойствах среды. Для изготовления зонда используется платиновая проволока, применяемая в термометрии. Диаметр зонда составляет 20 мкм, длина – 3...8 мм (рис. 3). Применимость зонда в качестве измерительного пре-

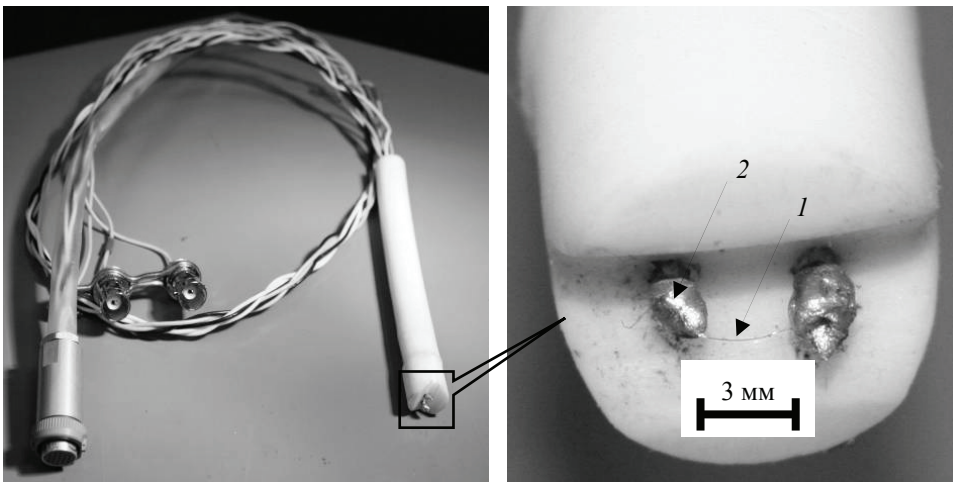


Рис. 3. Оснастка измерительного зонда: 1 – зонд; 2 – токоподводы

образователя обусловлена большой величиной отношения площади поверхности к объему, и, следовательно, высокой чувствительностью этого инструмента к свойствам среды.

В опыте регистрируется падение напряжения на зонде, по которому рассчитывается изменение сопротивления зонда и его среднemasсовой температуры во времени. За время опыта, составляющем порядка 1...10 мс, регистрируется 10^4 значений, что позволяет проводить надежную статистическую обработку данных. Повышение разрешения метода достигается управлением режимом нагрева зонда. В опытах обнаружено, что разрешающая способность метода существенно повышается как при сокращении времени перевода анализируемого слоя вещества в перегретое состояние, так и при повышении величины перегрева относительно температуры в объеме жидкости.

В рамках поставленной задачи разработана методика экспресс-контроля состава системы по ее тепловой инерционности, см. ссылку [11] и библиографию в ней. Методика состоит из участка быстрого (длительностью 10^2 мкс) нагрева зонда импульсом тока до избранного значения температуры и участка измерения теплофизического отклика системы с помощью импульса термокомпенсации длительностью 1...10 мс. Изменение состава жидкости приводит к отклонению длительности термокомпенсирующего импульса от исходного значения. В опыте регистрируются амплитуда и длительность импульса термокомпенсации (рис. 4, верхняя диаграмма) при заданной зависимости тока через зонд.

Устройство состоит из выносного датчика, содержащего проволочный зонд, и измерительного блока. Измерительный блок выполняет функции управления измерениями и записи результатов. Для работы с химически агрессивными средами токоподводы зонда защищены фторопластовым кожухом из полый трубки (см. рис. 3). Конструкция имеет резьбовое соединение для герметизации токоподводов к платиновой проволочке. Внешний диаметр и длина фторопластовой трубки составляют 12 и 100 мм соответственно. Выступающие части токоподводов покрыты оксидной пленкой, препятствующей разъеданию припоя средой. Применение зонда непосредственно в реакционном объеме потребовало использования экрана, позволяющего подавить влияние возмущений, вносимых потоками жидкости [11]. Потоки возникают в результате перемешивания реакционного объема с целью усиления переноса тепла к стенкам. Источником тепла служит тепловой эффект реакции.

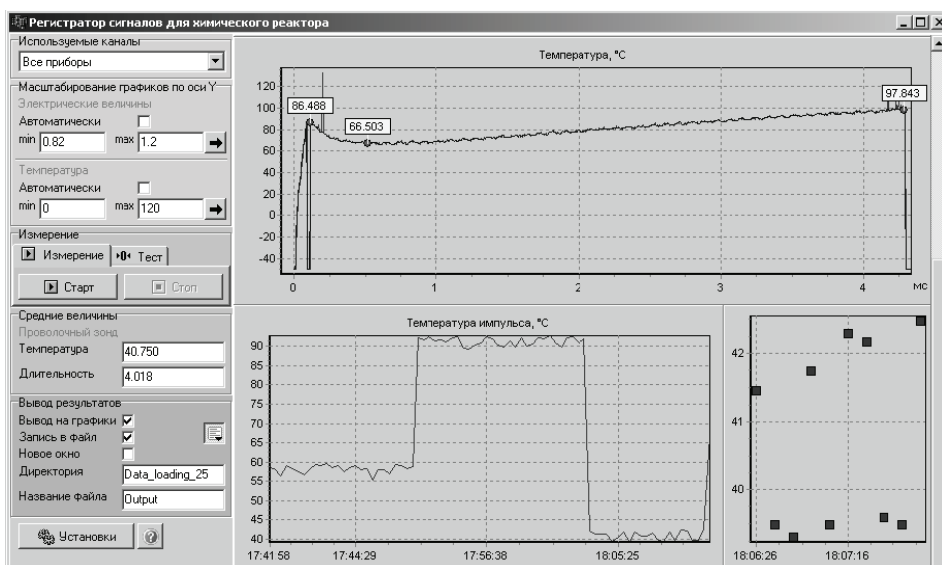


Рис. 4. Фрагмент интерфейса программы регистрации опытных данных: зависимость температуры зонда от времени при импульсном нагреве с указанием параметров характерных точек (верхняя диаграмма) и фрагмент опыта на трех тестовых веществах в реальном масштабе времени (нижняя диаграмма)

2.4. Автоматизированная система сбора данных

Разработана программная оболочка, предназначенная для регистрации и обработки опытных данных в автоматическом режиме со следующих измерительных преобразователей: проволочного зонда, кондуктометрического и оптического датчиков, а также датчика температуры в реакторе. Сбор данных осуществляется через внешний модуль АЦП. Программа обладает гибкими настройками режимов работы АЦП, фильтрации, обработки, отображения и сохранения данных. Регистрация и обработка данных с зонда организована следующим образом. Падение напряжения и ток через зонд регистрируются с частотой дискретизации 200 кГц. Сопротивление и температура зонда рассчитываются по опытным данным в режиме онлайн. Температурная кривая очищается от выбросов, подвергается фильтрации, на ней детектируются точки начала и конца второго импульса, а также его нижняя точка. Кривая характеризуется длительностью импульса термокомпенсации и температурой нижней точки кривой. Графики исходной и сглаженной кривой с рассчитанными параметрами характерных точек выводятся на экран (см. рис. 4) и в текстовое поле.

Предусмотрена визуализация зависимости отслеживаемых параметров от времени. На графики выводятся значения параметров, отклонение которых от среднего за последние 10 значений не превышает 30 %. Таким образом, фильтруются случайные «выбросы». Для получения всего массива значений параметров предусмотрен режим тестирования.

3. Экспериментальная оценка чувствительности метода

Оценка чувствительности методик измерений к изменению состава среды и их согласованности выполнена в опытах с растворами веществ с известной зависимостью свойств от соотношения компонентов. Выбор диапазонов измерения отслеживаемых величин осуществлен в опытах с водой, этанолом и водным раст-

вором этанола и соляной кислоты как компонентами реакции диазотирования. Опыты показали достаточность уровня чувствительности методик к содержанию компонентов реакции для проведения ее мониторинга.

Заключение

Разработаны методические основы экспресс-контроля химических превращений в жидкой фазе. Контроль состоит в отслеживании изменения ряда косвенных признаков среды, сопровождающего ход химической реакции. Собрана и опробована в опытах с исходными компонентами реакции диазотирования установка, ориентированная на экспресс-контроль трех независимых признаков. Решена проблема сопряжения установки с корпусом реактора. Выбор конструкции датчиков сделан с учетом требований к их работе в агрессивной среде при ее интенсивном перемешивании. В развитии исследования запланировано применение установки для мониторинга реакции диазотирования.

Работа выполнена в рамках молодежных инновационных проектов УрО РАН № 10-2-ИП-534 и № 11-2-ИП-603.

Список литературы

1. Мокрушин, В.С. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ / В.С. Мокрушин, Г.А. Вавилов. – СПб. : Проспект науки, 2009. – 496 с.
2. Оптимизация и аппаратурно-технологическое оформление непрерывных процессов тонкого органического синтеза в производстве органических полупродуктов и красителей / Д.С. Дворецкий [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 1. – С. 75–90.
3. High Speed Optical Investigations of a Character of Boiling-up Onset / A.L. Gurashkin [et al.] // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 136. – 021102.
4. Puchinskis, S.E. The Attainable Superheat: From Simple to Polymeric Liquids / S.E. Puchinskis, P.V. Skripov // International Journal of Thermophysics. – 2001. – Vol. 22, no. 6. – P. 1755–1768.
5. Rutin, S.B. Apparatus for Studying Heat Transfer in Nanofluids under High-Power Heating / S.B. Rutin, P.V. Skripov // J. Eng. Thermophys. – 2012. – V. 21, No. 2. – P. 144–153.
6. A Method of Controlled Pulse Heating: Applications / P.V. Skripov [et al.] // J. Eng. Thermophys. – 2007. – V. 16, No. 3. – P. 155–163.
7. Аппаратура для измерения температуропроводности в режиме субсекундного нагрева / Э.Р. Заянов [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 1. – С. 48–53.
8. Волосников, Д.В. Импульсный теплофизический контроль аварийного смешения жидких сред / Д.В. Волосников, П.В. Скрипов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 1. – С. 61–66.
9. Шауб, Ю.Б. Кондуктометрия / Ю.Б. Шауб. – Владивосток : Дальнаука, 1996. – 488 с.
10. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – М. : Наука, 1972. – 312 с.
11. Метод и устройство экспресс-контроля летучих примесей в маслах энергетического оборудования / В.В. Шангин [и др.] // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2010. – № 7–8. – С. 152–158.

Methodology of Chemical Transformations Monitoring under Technological Conditions. Part I. Measuring Principles

D.V. Volosnikov¹, A.L. Gurashkin¹, A.A. Smotrisky¹,
A.A. Starostin¹, A.D. Yampolsky¹, P.V. Skripov^{1,2}

Institute of Thermal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (1);

Ural Institute of Ministry for Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg (2);

pavel-skripov@bk.ru

Key words and phrases: chemical reactions; indirect express-control.

Abstract: Methodological grounds of express-control over chemical reactions in the liquid phase with respect to the synthesis of high-energy substances are developed. Sensors and software for the chemical reaction monitoring have been designed.

Methodologie der Expresskontrolle der chemischen Umwandlungen in den technologischen Bedingungen. I. Methodische Grundlagen

Zusammenfassung: Es sind die methodischen Grundlagen der Expresskontrolle der chemischen Umwandlungen in der flüssigen Phase in bezug auf die Synthese der hochenergetischen Stoffe entwickelt. Es ist die Konstruktion der Sensoren und die Software des Monitorings der chemischen Reaktion erarbeitet.

Methodologie des réactions chimiques dans les conditions de surveillance technologique. I. Principes de mesure

Résumé: Sont développées les bases méthodologiques des réactions chimiques lors de l'express contrôle dans la phase liquide appliquée à la synthèse des substances de haute énergie. Sont conçus les capteurs et les logiciels pour la surveillance de la réaction chimique.

Авторы: *Волосников Дмитрий Владимирович* – кандидат физико-математических наук, ученый секретарь; *Гурашкин Александр Леонидович* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник; *Смотрицкий Александр Андреевич* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник; *Старостин Александр Алексеевич* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; *Ямпольский Александр Дмитриевич* – аспирант, научный сотрудник, ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург; *Скрипов Павел Владимирович* – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, профессор кафедры физики и теплообмена, ФГОУ ВПО «Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России», г. Екатеринбург.

Рецензент: *Пономарев Сергей Васильевич* – доктор технических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой «Управление качеством и сертификация», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».