

УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СО СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫМ НАГРЕВОМ РЕАГЕНТОВ

© 2019 г. Ю. Д. Черноусов^{a,b}, И. В. Шеболаев^{a,b}, В. И. Иванников^a,
И. М. Икрянов^a, В. А. Болотов^{b,*}, Ю. Ю. Танашев^b

^a Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

^b Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

* e-mail: bolotov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.07.2018 г.

После доработки 30.07.2018 г.

Принята к публикации 19.08.2018 г.

Разработана установка для проведения химических реакций со сверхвысокочастотным (с.в.ч.) нагревом реагентов, состоящая из с.в.ч.-генератора на базе бытового магнетрона с глубокой регулировкой уровня с.в.ч.-мощности и устройства для с.в.ч.-нагрева — с.в.ч.-реактора, содержащего высокодобротный объемный резонатор и встроенный в него химический реактор.

DOI: 10.1134/S0032816219020046

ВВЕДЕНИЕ

В научных исследованиях для нагрева компонентов реакционных смесей в реакторах при проведении химических реакций все чаще используется энергия поля электромагнитных колебаний сверхвысоких частот (с.в.ч.) L- и S-диапазонов (см., например, [1, 2]). К достоинствам такого метода нагрева относятся:

- высокий коэффициент преобразования электроэнергии в теплоту нагрева реагентов — >50%;

- объемность нагрева, отсутствие ограничения на теплопроводность стенок реактора при подводе тепла к реагентам;

- высокая плотность мощности нагрева — до сотен Вт/см³;

- селективность нагрева: с.в.ч.-энергию может поглощать практически только одна компонента химической смеси, например катализатор в реакторе;

- экологическая “чистота” процесса: с.в.ч.-нагрев происходит в замкнутом, ограниченном объеме без теплового и механического контакта с внешними элементами установки;

- высокая (100%) управляемость процессом подвода тепла.

Для нагрева образцов с помощью с.в.ч.-излучения применяются различные устройства, в том числе обычные бытовые микроволновые печи. Анализ стоимости известных устройств, обеспе-

чивающих подведение с.в.ч.-мощности порядка 1 кВт в объем обрабатываемого материала, показывает, что специализированные приборы (например, с.в.ч.-генераторы серии GA0.9SC20x-0x (Richardson Electronics, США) и MX1000C-112KL (MUEGGE, Germany)) в 30–40 раз дороже сравнимых по мощности бытовых печей, и использование последних, безусловно, выгодно [3–5].

Однако бытовые печи предназначены для нагрева продуктов до относительно низких температур в больших камерах с соотношением $L/\lambda > 2$ (L — характерный размер камеры, λ — длина волны излучения) и, как правило, не могут обеспечить эффективный нагрев образцов: реагентов и катализаторов.

Бытовые печи выполнены на магнетронах с паспортным уровнем с.в.ч.-мощности до 1 кВт [5], при этом, как показывают наши измерения, при работе на согласованную нагрузку от собственного высоковольтного источника питания эти магнетроны обеспечивают с.в.ч.-мощность не более 0.7 от своего паспортного значения. Такой режим работы “с запасом” выбран, по-видимому, для гарантии долговременной работы магнетрона при переменной сильно рассогласованной нагрузке. Магнетроны в бытовой печи не имеют глубокой электронной регулировки средней мощности и водяного охлаждения [5].

В работе [6] нами был рассмотрен метод подведения с.в.ч.-энергии к реагентам с помощью объемного высокодобротного резонатора, расчет-

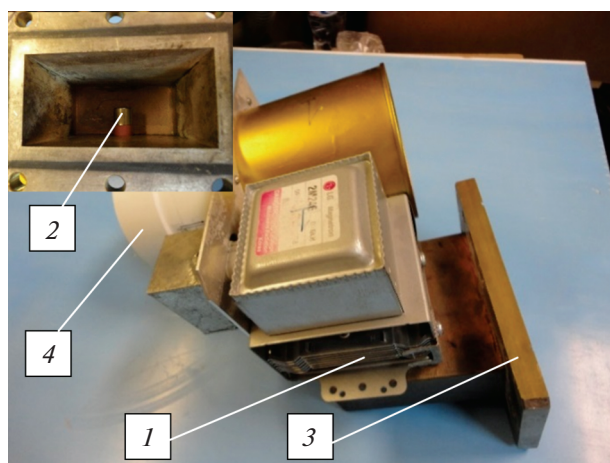


Рис. 1. Блок магнетрона. 1 — магнетрон; 2 — вывод магнетрона в волноводе (на вставке); 3 — волновод; 4 — вентилятор.

ным путем получены характеристики нагруженного с.в.ч.-резонатора с установленным в нем химическим реактором, показана высокая эффективность данного метода нагрева компонентов реагирующих смесей при проведении химических реакций.

В данной работе представлена установка для проведения каталитических реакций с с.в.ч.-нагревом реагентов, содержащая выполненный на основе бытового магнетрона генератор с повышенным уровнем и глубокой регулировкой с.в.ч.-мощности и устройство для нагрева компонентов реакционных смесей при проведении химических реакций — с.в.ч.-реактор, содержащий высокочастотный резонатор с низким индексом рабочей моды и встроенный в него химический реактор.

Ниже последовательно рассмотрены с.в.ч.-генератор, с.в.ч.-реактор, содержащий резонатор и химический реактор, и приведены рабочие характеристики отдельных элементов и установки в целом.

1. МАГНЕТРОННЫЙ С.В.Ч.-ГЕНЕРАТОР

1.1. Блок магнетрона

С.в.ч.-генератор выполнен на основе бытового магнетрона. Использовались магнетрон OM75S с паспортной мощностью 700 Вт и элементы микроволновой печи Веко, в которой он установлен в стандартном варианте. За счет более мощного источника питания магнетрон переведен в режим генерации выходной с.в.ч.-мощности до 1 кВт.

Разработаны блоки магнетрона в вариантах с воздушным и водяным охлаждением. В варианте с водяным охлаждением анодный блок магнетрона на плотной посадке помещен в цилиндрический корпус, охлаждаемый водой. Вариант блока с воздушным охлаждением приведен на рис. 1.

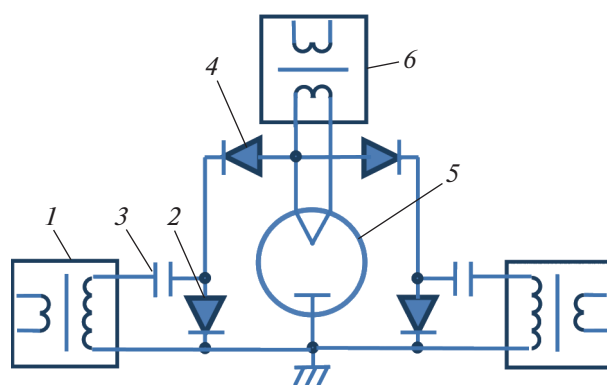


Рис. 2. Упрощенная схема источника питания магнетрона. 1 — повышающий трансформатор; 2 — выпрямительный диод (от печи Веко); 3 — конденсатор (от печи Веко); 4 — высоковольтный диод КЦ-109А; 5 — магнетрон; 6 — нагревательный трансформатор.

Магнетрон 1 своим выводом 2 установлен на широкой стенке закороченного на одном конце волновода 3 сечения $90 \times 45 \text{ мм}^2$. Расстояние от оси вывода 2 магнетрона до закороченного конца волновода — 22 мм, глубина погружения вывода в волновод $\sim 25 \text{ мм}$. Для принудительного воздушного охлаждения предназначен вентилятор 4.

1.2. Высоковольтный источник питания магнетрона

В стандартном варианте высоковольтного питания выпрямителем печи Веко на катод магнетрона OM75S подается напряжение (в максимуме около -4 кВ) в течение половины периода питающей сети. Напряжение импульсное, поэтому магнетрон формирует последовательность импульсов на частоте сети (50 Гц) со скважностью 3–4 и при работе на согласованную нагрузку обеспечивает среднюю с.в.ч.-мощность около 500 Вт. Для повышения с.в.ч.-мощности магнетрона в модифицированной схеме источник питания содержит два включенных параллельно выпрямителя от печи Веко.

Упрощенная схема источника питания представлена на рис. 2. Источник содержит два стандартных однотипных высоковольтных однополупериодных выпрямителя с удвоением напряжения [5], каждый из которых состоит из повышающего трансформатора 1, выпрямительного диода 2 и конденсатора 3 (от печи Веко). В разработанном устройстве выпрямители включены параллельно с соответствующей фазировкой, подсоединены к катодному узлу магнетрона через развязывающие высоковольтные диоды 4 (КЦ-109А) и обеспечивают рабочее напряжение на магнетроне 5 в обеих фазах питающей сети. Правая и левая части схемы симметричны.



Рис. 3. Блок магнетрона в корпусе печи Beiko. 1 — магнетрон; 2 — волноводный с.в.ч.-вывод; 3 — высоковольтные трансформаторы; 4 — реле блокировки по воде.

Накал катода, находящегося под высоким потенциалом, осуществляется через дополнительный разделительный накальный трансформатор 6, изготовленный из трансформатора ТС-100. В трансформаторе ТС-100 удалены все обмотки, кроме сетевой, усилена межобмоточная изоляция, добавлена накальная обмотка, рассчитанная на ток 11 А и напряжение 3 В.

Регулировка с.в.ч.-мощности осуществляется путем изменения подводимой мощности питания к высоковольтным выпрямителям тиристорным регулятором, установленным в первичную обмотку повышающих трансформаторов выпрямителей. При изменении фазы включения тиристора меняется длительность отрицательных импульсов напряжения, подаваемых на катод магнетрона, соответственно уменьшается длительность с.в.ч.-импульсов, увеличивается скважность и уменьшается средняя с.в.ч.-мощность магнетрона.

Для обеспечения работы прибора в составе лабораторного оборудования, защиты от поражения электромагнитным излучением и электрическим током магнетрон и источник питания помещены в корпус печи Beiko (рис. 3). В рабочем режиме генерации дверь печи закрыта. При открывании двери срабатывает блокировка и магнетрон отключается. Волноводный вывод с.в.ч.-мощности смонтирован на задней стенке корпуса.

1.3. Характеристики с.в.ч.-генератора

Характеристики с.в.ч.-генератора были получены на измерительном стенде, содержащем магнетронный блок, нагруженный на согласованную водяную нагрузку (калориметр). С.в.ч.-мощность измерялась калориметром по разности температур входящей и выходящей воды при известном расходе, форма импульсов с.в.ч.-мощности — с.в.ч.-детектором. На рис. 4 приведена временная структура генерируемой с.в.ч.-мощности при работе от стандартного источника печи Beiko.

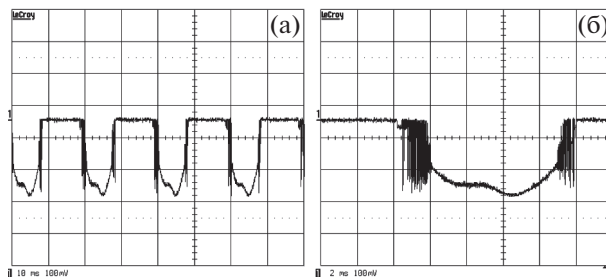


Рис. 4. Огибающая выходной с.в.ч.-мощности бытового магнетрона: а — стандартный режим 50 Гц, б — «пиковый» характер генерации в начале и конце импульса.

В стандартном варианте в бытовой с.в.ч.-печи используется однополупериодный выпрямитель с удвоением напряжения, поэтому магнетрон формирует последовательность импульсов с частотой 50 Гц (рис. 4а). В начале и конце импульса напряжения на магнетроне генерация с.в.ч.-мощности имеет «пиковый» характер. При повышении напряжения в течение первых ~ 2 мс формируется последовательность относительно коротких с.в.ч.-импульсов длительностью 0.5–2 мкс, затем на время 6–7 мс устанавливается режим устойчивой генерации и в конце импульса, при уменьшении напряжения, процесс повторяется (рис. 4б). «Пиковый» характер обусловлен, по-видимому, малой скоростью подъема и спада выпрямленного высокого напряжения на магнетроне в начале и в конце импульса генерации. В таком импульсном режиме работают магнетроны в обычных бытовых печах. При этом максимальная импульсная мощность в 3–4 раза превышает среднюю.

При питании от разработанного источника, содержащего два включенных в параллель высоковольтных выпрямителя, магнетрон при включении сети формирует последовательность импульсов с частотой 100 Гц, форма импульсов подобна приведенной на рис. 4. Средняя генерируемая с.в.ч.-мощность регулируется от 0.1 Вт до 1 кВт, максимальная потребляемая мощность от сети — до 2 кВт.

2. УСТРОЙСТВО ДЛЯ С.В.Ч.-НАГРЕВА ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ — С.В.Ч.-РЕАКТОР

2.1. Резонатор

В соответствии с расчетными оценками [6], для с.в.ч.-нагрева реагентов целесообразно использование резонатора с высокой собственной добротностью, возбуждаемого на виде колебаний, близком к низшему. Исходя из необходимости установки на резонатор элементов для ввода химического реактора и механизма настройки частоты, выбрана мода колебаний H_{102} [7]. За счет

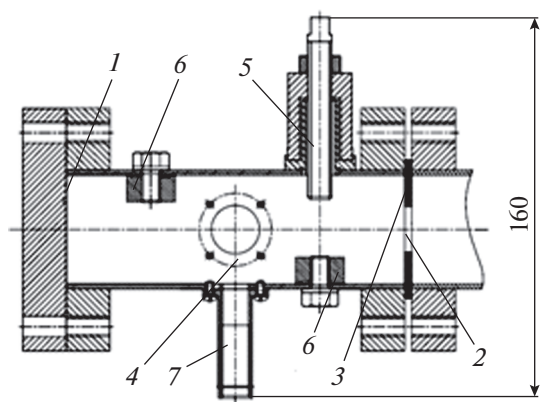


Рис. 5. Вид с.в.ч.-резонатора в разрезе с вводом образца в область максимума магнитного поля. 1 — закорачивающая пластина; 2 — отверстия связи; 3 — индуктивная диафрагма связи; 4 — патрубки ввода образцов; 5 — настроечный штырь; 6 — настроечная бобышка; 7 — пирометр.

структуры полей такого вида и высокой добротности резонатора достигаются высокая степень концентрации электрического и магнитного полей в рабочих зонах и высокий к.п.д. преобразования с.в.ч.-энергии в теплоту нагрева реагентов, в том числе и для слабо поглощающих образцов.

Резонатор (рис. 5) выполнен из отрезка прямоугольного волновода сечением $90 \times 45 \text{ мм}^2$, с одной стороны закороченной пластиной 1, с другой — ограниченной индуктивной диафрагмой связи 3. Диафрагма установлена между двумя волноводными фланцами, для достижения с.в.ч.-контакта в месте соединения проложена индиевая проволока. Коэффициент связи резонатора с линией определяется коэффициентом передачи диафрагмы, который, в свою очередь, зависит от ее толщины и размеров отверстия связи 2. Диафрагма съемная, что позволяет менять коэффициент связи. Это необходимо для согласования резонатора при помещении в него образцов с различной степенью поглощения.

В полости резонатора есть выделенные области — рабочие зоны, с концентрацией электрического или магнитного с.в.ч.-поля. Для размещения образца в этих областях предусмотрены входы 4 — патрубки, представляющие собой круглые заперделные волноводы. Для исключения выхода излучения из резонатора диаметр патрубков выбран много меньше длины волны. Входы располагаются в области максимумов магнитного и электрического с.в.ч.-полей резонатора. На рис. 5 с.в.ч.-резонатор представлен в разрезе с вводом образца в область максимума магнитного поля.

Полученные экспериментальные данные о влиянии образцов, помещенных в с.в.ч.-реактор, на электродинамические свойства резонатора показали, что при вводе образцов в рабочую зону ре-

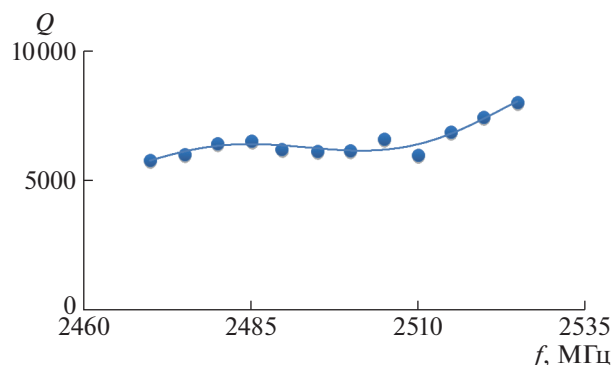


Рис. 6. Зависимость собственной добротности резонатора Q от частоты f с установленными элементами ввода и перестройки частоты.

зонансная частота значительно меняется. При вводе образцов в область электрического поля частота уменьшается, в область магнитного поля — увеличивается. Поскольку элементов изменения рабочей частоты в бытовых магнетронах, в том числе и в магнетроне ОМ75S, не предусмотрено, потребовалась перестройка частоты резонатора в диапазоне изменения до 100 МГц. В качестве механизма перестройки частоты применен штырь 5, контакт которого с корпусом осуществляется за счет дроссельного соединения. Механизм перестройки частоты установлен на $1/4$ длины резонатора от входной диафрагмы напротив настроечной бобышки 6 таким образом, чтобы штырь вводился в максимум электрической компоненты поля. Для измерения температуры напротив образца в цилиндрическом патрубке установлен пирометр 7.

На измерительном стенде получены экспериментальные данные о частотном диапазоне перестройки и определено влияние перестройки частоты на добротность резонатора. Зависимость собственной добротности резонатора от частоты представлена на рис. 6. При погружении настроечного штыря частота резонатора уменьшается. При длине штыря 15 мм сдвиг частоты составил порядка $\sim 110 \text{ МГц}$. Собственная добротность резонатора вблизи рабочего диапазона $2480 \pm 10 \text{ МГц}$ слабо зависит от частоты — изменяется на величину не более 10%. Собственная частота магнетрона ОМ75S при работе на согласованную нагрузку составляла $\sim 2470 \text{ МГц}$.

Была проверена работа устройства на высоком уровне мощности на предмет возникновения искрений и пробоев. Для индикации использован с.в.ч.-сигнал с зонда, установленного на резонаторе. При рабочем уровне мощности как с нагреваемым образцом, так и без него реактор работал устойчиво. Разработанный резонатор и механизм перестройки частоты удовлетворяют требовани-

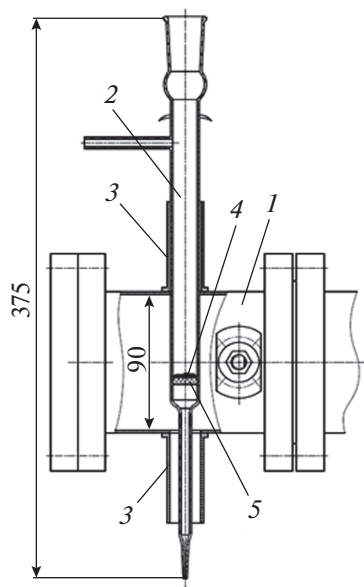


Рис. 7. С.в.ч.-реактор для проведения каталитических реакций, включающий объемный резонатор и химический реактор. 1 – объемный резонатор; 2 – химический реактор; 3 – патрубки; 4 – катализатор и реагенты; 5 – мембрана из шамота.

ям по добротности, диапазону перестройки частоты и уровню подводимой с.в.ч.-мощности.

2.2. С.в.ч.-реактор для проведения каталитических реакций

Устройство для микроволнового нагрева – с.в.ч.-реактор (рис. 7) содержит объемный резонатор 1 и встроенный в него собственно химический реактор 2 для проведения химических процессов в условиях с.в.ч.-воздействия. Химический реактор – проточного типа – выполнен из кварцевого стекла для проведения высокотемпературных эндотермических реакций в системе “катализатор + жидкий/газообразный реагент”. Химический реактор вводится в резонатор через патрубки 3. Загруженный в реактор катализатор 4 и реагенты располагаются на мембране из шамота 5 внутри резонатора в максимуме электрического либо магнитного поля.

3. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ С.В.Ч.-НАГРЕВА ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Из описанных выше элементов создана установка для проведения химических реакций. Магнетронный генератор, установленный в корпусе печи Веко, подсоединен к с.в.ч.-реактору – резонатору с установленным в нем химическим реактором – через волноводный тракт. Тракт выпол-



Рис. 8. Образец в кварцевой пробирке в с.в.ч.-реакторе.

нен из волновода сечения $90 \times 45 \text{ мм}^2$, содержит волноводный вентиль для развязки генератора от нагрузки. Обратное ослабление вентилья около –16 дБ обеспечивает устойчивую работу магнетрона на узкополосную нагрузку – резонатор. Для измерения температуры в рабочей зоне с.в.ч.-реактора служит пирометр.

Установка позволяет проводить исследование химических реакций в условиях с.в.ч.-нагрева, обеспечивает подведение с.в.ч.-мощности к реагирующим компонентам, имеет основные параметры:

- максимальный уровень с.в.ч.-мощности – до $\approx 1.5P_n$, где P_n – паспортное значение мощности магнетрона;
- глубина регулировки уровня средней с.в.ч.-мощности $\approx 100\%$;
- плотность мощности нагрева образцов – до $\approx P_n/\text{см}^3$.

В качестве примера, демонстрирующего возможности установки, на рис. 8 показана нижняя часть кварцевой пробирки с каталитическим образцом объемом $\sim 1 \text{ см}^3$, установленной в с.в.ч.-реакторе (вместо химического реактора). При с.в.ч.-мощности магнетрона около 150 Вт температура образца составляла $\sim 800^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана установка для проведения исследований химических реакций в широком диапазоне изменения подводимой с.в.ч.-мощности нагрева и температуры образцов в рабочей зоне реактора. За счет увеличения мощности источника питания мощность магнетрона существенно по-

вышена. Благодаря водяному охлаждению обеспечивается съем тепла с анодного блока и пониженная температура магнетрона в целом, что способствует увеличению его срока службы. Путем электронной регулировки мощности питания и обратной связи достигается стабилизация температуры образцов в реакторе. Благодаря высокой мощности с.в.ч.-генератора, высокой добротности резонатора, высокой плотности мощности нагрева возможно достижение температуры образцов в рабочей зоне с.в.ч.-реактора $>1000^{\circ}\text{C}$.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoz A., Loupy A.* Microwaves in Organic Synthesis. Weinheim: Wiley-Vch, 2012.
2. *Horikoshi S., Serpone N.* Microwaves in catalysis: methodology and applications. Weinheim: Wiley-Vch, 2015.
3. Официальный сайт производителя Richardson Electronics. <https://www.relltubes.com/filebase/en/src/Datasheets/2-45-GHz-0-9kW-WR340-Remote-Head-Microwave-Generator.pdf>
4. Официальный сайт производителя MUEGGE. https://www.muegge.de/fileadmin/user_upload/muegge.de/PDF_Datasheets/MX_Gen/MUEGGE-Microwave-Power-Supply-MX1000C-112KL-Rev00.pdf
5. Handbook of Microwave Technology for Food Application / Ed. A.K. Datta. CRC Press, 2001. <https://www.crcpress.com/Handbook-of-Microwave-Technology-for-Food-Application/Datta/p/book/9780824704902>
6. Черноусов Ю.Д., Иванников В.И., Шеболаев И.В., Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 1. С. 231.
7. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970–1972.