

ISSN 0040-3571

Том 58, Номер 2

Март - Апрель 2024



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 2, 2024

Специальный выпуск «К 195-летию СПбГТИ (ТУ)»

Ответственный редактор спецвыпуска: Абиев Руфат Шовкетович

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
в преддверии большого юбилея («без пяти 200»)

Р. Ш. Абиев 133

Особенности гидромеханического расчета аппарата с прецессирующей мешалкой

И. В. Доманский, В. А. Некрасов 136

Исследование микросмешения в микрореакторе с встречными
интенсивно закрученными потоками

Р. Ш. Абиев, А. К. Кудряшова 144

Сравнительная эффективность экстракционной очистки прямогонных нефтяных фракций
и газойлей вторичных процессов нефтепереработки для получения судовых топлив

А. А. Гайле, А. В. Камешков, В. С. Карнаух, М. Ахмад, М. В. Шаврова 159

Турбулентная температуропроводность по данным прямого численного моделирования

Ю. Г. Чесноков 166

Влияние условий микрореакторного смешения растворов реагентов
на формирование и фотокаталитические свойства BiVO_4

*Д. П. Еловигов, И. В. Макушева, С. М. Тиханова,
М. В. Томкович, О. В. Проскурина, Р. Ш. Абиев, В. В. Гусаров* 172

Получение, пористая структура и сорбционные свойства углеродминерального
мезопористого материала из техногенных отходов

*Е. А. Спиридонова, В. В. Самонин, М. Л. Подвязников,
Е. Д. Хрылова, С. П. Хохлачев* 183

Энергоэффективный инжиниринг технологий в области электрохимической обработки
нефтедержащих грунтов

В. П. Мешалкин, Н. С. Шулаев, В. В. Пряничникова, Р. Р. Кадыров 195

Экстракция Li(I) , Al(III) и Fe(III) из солянокислых растворов гидрофобным эвтектическим
растворителем ТБФС/ментол

И. В. Зиновьева, А. М. Саломатин, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин 202

Сравнение селективных агентов при ректификационном разделении
смеси метанол – этанол – вода

Д. А. Рыжкин, В. М. Раева 211

Интенсификация массообмена в газожидкостном аппарате с мешалкой <i>Н. А. Войнов, А. С. Фролов, А. В. Богаткова, О. П. Жукова</i>	222
Синтез цифрового эквивалента АСУ процессом дегидрирования этилбензола <i>А. П. Попов, С. Г. Тихомиров, С. Л. Подвальный, О. В. Карманова, В. К. Битюков, О. Г. Неизвестный</i>	230
Критические явления реодинамического происхождения в процессе одностороннего холодного прессования порошковых материалов <i>А. М. Столин, П. М. Бажин, Л. С. Стельмах, П. А. Столин</i>	241
Вязкостное пальцеобразование в условиях сверхкритической флюидной экстракции <i>А. А. Саламатин, А. С. Халиуллина, М. В. Калинина</i>	247
Памяти профессора, д. т. н. Писаренко Виталия Николаевича (1939–2023), члена Редколлегии журнала ТОХТ <i>Е. В. Писаренко, А. Г. Бан, А. Б. Пономарев</i>	260

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ В ПРЕДДВЕРИИ БОЛЬШОГО ЮБИЛЕЯ («БЕЗ ПЯТИ 200»)

©2024 г. Р. Ш. Абиев

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург*

e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

28 ноября 2023 года старейший в России технический вуз — Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) — отметил свое 195-летие.

Начало XIX века, ознаменовавшееся ростом объемов промышленного производства, поставило перед правительствами ведущих государств задачу создания высших учебных заведений нового типа — подготовки инженерных кадров. В Российской империи первое учебное заведение нового типа было создано указом Императора Николая I в ноябре 1828 года — Санкт-Петербургский императорский практический технологический институт. Изначально «Техноложка» была ориентирована на практическое технологическое образование, но уже в 1862 году получает статус высшего учебного заведения.

Благодаря выпускникам Технологического института в Российской империи развивается текстильная промышленность, паровозостроение, электротехника. С Технологическим институтом связана деятельность великих ученых и изобретателей — Д. К. Чернова (открытие полиморфических превращений в стали, а также фазовой диаграммы железо-углерод, создатель Русского металлургического общества), Д. И. Менделеева (список заслуг и достижений Дмитрия Ивановича столь велик, что вряд ли может быть изложен в короткой вводной статье), А. Н. Лодыгина (изобретатель ламп накаливания), Б. В. Бызова (разработал способ получения синтетического каучука (бутадиена) гидролизом нефтяного сырья), С. В. Лебедева (внёс значительный вклад в теорию химического строения органических соединений; впервые осуществил синтез дивинила дегидратацией этанола с большим выходом; разработал метод синтеза натрий-бутадиенового каучука, на базе которого была создана промышленная технология;), Б. Л. Розинга (изобретатель телевидения — изобрёл первый электронный

метод записи и воспроизведения изображения, используя систему электронной развёртки (построчной передачи) в передающем приборе и электронно-лучевую трубку в приёмном аппарате, т. е. впервые сформулировал основной принцип устройства и работы современного телевидения), А. Е. Порай-Кошица (крупный ученый в области органической химии, органических красителей и фототропных соединений), В. С. Шпака (крупный учёный в области технической химии, звание Героя Социалистического Труда получил в 1961 г. за выдающиеся успехи в создании образцов ракетной техники и обеспечении полёта советского человека в космическое пространство), П. Г. Романкова (создатель единого подхода к описанию процессов переноса, автор монографий по всем разделам химических технологий, а также самого известного учебника «Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии»), В. Б. Алесковского (создатель «остовной» гипотезы и метода молекулярного наслаивания — химической сборки, создатель концепции химии высокоорганизованных веществ) и многих других.

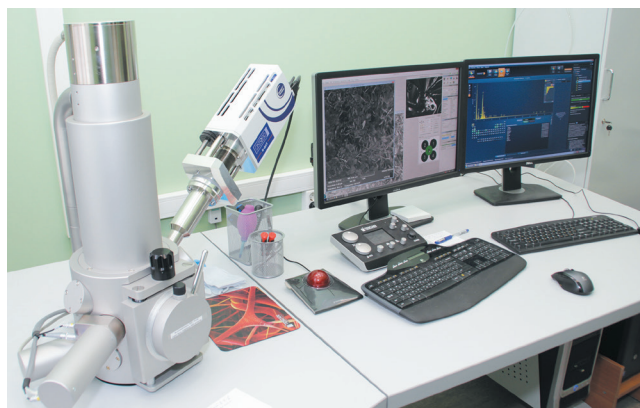


Рис. 1. Оборудование инженерингового центра



Рис. 2. Аспирантка М. О. Еникеева со студентами-дипломниками (кафедра физической химии)

В настоящее время СПбГТИ (ТУ) — один из ведущих вузов страны, современный образовательный и научный центр, в стенах которого проводится подготовка кадров для различных отраслей деятельности: бакалавров по 21 направлению подготовки, специалистов по 3 специальностям, магистров по 15 направлениям подготовки. В институте создано 4 лаборатории мирового уровня и инжиниринговый центр, оснащенные самыми современными видами аналитического оборудования.

Представители современных научных школ Технологического института продолжают развивать фундаментальные исследования по всем направлениям химии, химических технологий, информационных технологий, а также выполняют прикладные исследования, востребованные самыми различными отраслями экономики страны.



Рис. 3. Профессор В. А. Островский демонстрирует студентам кафедры ХТОСА особенности тонкого органического синтеза

В 20 и 21 веках активно развивалось международное сотрудничество в области научных исследований и образовательных программ со странами СНГ, БРИКС, Европы, Юго-Восточной Азии и Ближнего Востока, Северной Америки, Африки. Преподаватели Технологического института неоднократно приглашались для чтения лекций и выполнения совместных исследований в КНР, Казахстан, Индию, Францию, Германию и другие страны. Тесная кооперация установлена с ведущими вузами (РХТУ им. Д. И. Менделеева, МИРЭА-МИТХТ, ИГХТУ, КНИТУ, НГТУ, ТГТУ, ТвГТУ и др.) и академическими институтами из Санкт-Петербурга и других регионов страны (ИХС РАН, ИВС РАН, ПИЯФ РАН, ФТИ РАН, ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ИСПМ РАН, ИФХЭХ РАН, ИБФ РАН, ИМХ РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, ИПМ РАН, ИАП РАН, ИКСО РАН, ИТ СО РАН, ИНХ СО РАН, Институт органического синтеза УрО РАН, ИХТТ УрО РАН и др.). Все это позволяет сотрудникам университета выполнять исследования и разработки, востребованные как в академической науке, так и имеющие прекрасные перспективы применения в промышленности, энергетике, на транспорте в самое ближайшее время.

Растет интерес к обучению в СПбГТИ (ТУ) со стороны студентов и аспирантов. Ежегодно в очную аспирантуру поступают выпускники вузов из других регионов, завершая свое научное исследование успешной защитой кандидатских диссертаций.

Учитывая растущую потребность человечества в познании мира и создании на основе новых знаний более совершенных технологий, материалов с новыми свойствами, математического аппарата для описания самых разнообразных процессов и явлений, создания новых алго-

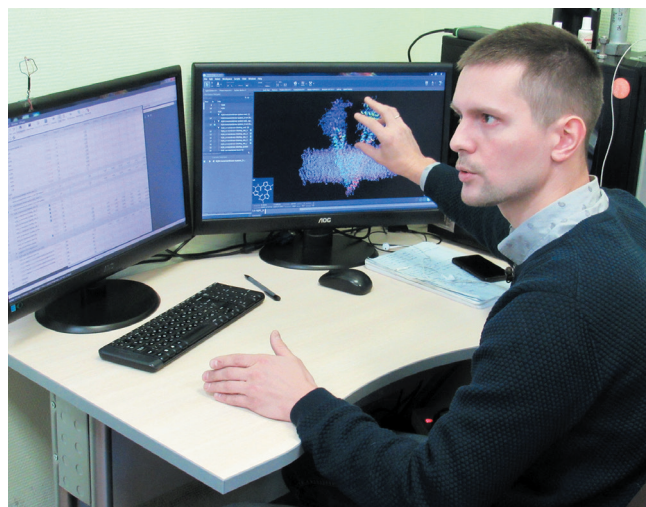


Рис. 4. Химия — это увлекательно!



Рис. 5. Студенты кафедры ИРРТ со старшим преподавателем А. А. Акатовым



Рис. 6. Стеклодувная мастерская — кузница лабораторной посуды и оригинальных аппаратов самой причудливой формы (директор — А. В. Доманский)

ритмов обработки информации и получения на их основе глубинных знаний, вполне объясним растущий интерес к высшему техническому образованию, в том числе к химическим техноло-

гиям. Именно в связке «теория-практика». Здесь вспоминается одно из ключевых изречений, приписываемое разным ученым. В частности, Людвигу Больцману принадлежат слова: «Помимо своей духовной миссии, теория есть еще и самое практичное из всего, что можно помыслить; в известном смысле это квинтэссенция практики».

Это означает, что всё больше мотивированных студентов и аспирантов будет поступать на обучение в наш славный университет, который менее чем через пять лет отметит свое 200-летие. Руководство, преподаватели и сотрудники вуза уверены, что в третье столетие СПбГТИ (ТУ) вступит на нарастающей волне, продолжая привлекать интерес обучающихся, коллег и промышленных партнеров.

В представленном вниманию читателя специальном выпуске журнала «Теоретические основы химической технологии» опубликованы избранные статьи авторов — сотрудников СПбГТИ (ТУ), в том числе подготовленные при активном участии студентов и аспирантов.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА АППАРАТА С ПРЕЦЕССИРУЮЩЕЙ МЕШАЛКОЙ

© 2024 г. И. В. Доманский^{а, *}, В. А. Некрасов^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: domanskij.iv@gmail.com

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

Поведение вала с осевой мешалкой, подвешенного на приводном валу вдоль оси смесителя посредством шарнира Гука, зависит от типа мешалки, физических свойств перемешиваемой жидкости и от частоты вращения мешалки. На основе общих гидродинамических закономерностей в работе получены уравнения для расчета двух предельных частот, в интервале которых наблюдается свободное прецессионное вращение вала, уравнения для расчета мощности, затрачиваемой на перемешивание, и радиуса окружности, описываемой центром мешалки при прецессионном движении. Коэффициенты предложенных уравнений найдены или уточнены экспериментально.

Ключевые слова: частота вращения мешалки, частота прецессии, устойчивость, радиус прецессии, коэффициент мощности.

DOI: 10.31857/S0040357124020011, **EDN:** CUXJSU

ВВЕДЕНИЕ

Смеситель, представляющий собой цилиндрическую емкость с плоским днищем, в которой соосно установлено механическое перемешивающее устройство (МПУ), рис. 1, является основой крупнотоннажных производств в гидрометаллургии, химической, биотехнологической и других отраслях промышленности [1–5].

В настоящее время для проведения различных технологических процессов, таких, например, как извлечение целевого компонента из измельченных руд, применяются аппараты без внутренних устройств трех типов:

1. Корпус аппарата имеет 2÷4 вертикальные отражательные перегородки, вал МПУ и корпус соосны, нижний подшипник вала оставляет МПУ лишь одну степень свободы – вращение вокруг собственной оси (рис. 1, а).

2. В отличие от аппарата типа 1, корпус гладкостенный, т. е. не имеет отражательных перегородок (рис. 1, б).

3. Корпус гладкостенный, вал МПУ соединен с валом мотор-редуктора с помощью шарнира Гука, нижний подшипник отсутствует (рис. 1, в). Вал имеет три степени свободы.

Для обеспечения безаварийной эксплуатации аппарата 3-го типа необходимо укомплектовать его ограничителем отклонения вала МПУ от оси аппарата. Один из вариантов приведен на

рис. 1, в. Опорное кольцо 1 установлено на днище посредством трех-четырех шарнирно связанных с ним стержней 2. Центровка кольца осуществляется посредством трех-четырех пружин. На нижнем конце вала установлено свободно вращающееся колесо 3. Наличие ограничителя позволяет эксплуатировать аппарат при переменной высоте слоя перемешиваемой жидкости при выполнении условия, что мешалка погружена в жидкость как при сливе, так и при заполнении аппарата.

В зависимости от частоты вращения МПУ в аппарате 3-го типа может быть реализовано три режима работы.

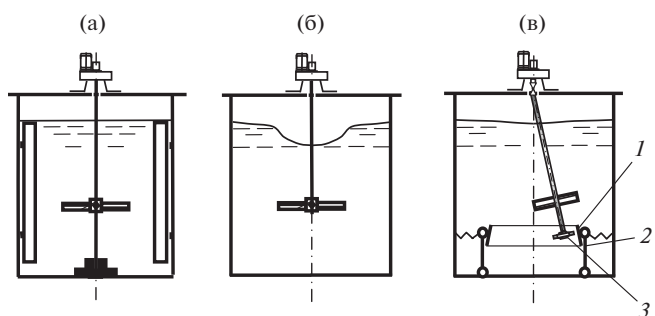


Рис. 1. Смесители большого объема: а – 1-го типа с отражательными перегородками, осевой мешалкой и нижним подшипником вала; б – 2-го типа с гладкостенным корпусом; в – 3-го типа с прецессионной мешалкой.

При частоте вращения вала привода $n < n_{\min}$ вал МПУ вращается только вокруг собственной оси, совпадающей с осью корпуса, аппарат ведет себя аналогично аппарату типа 2.

При $n > n_{\min}$ вал МПУ отклоняется от оси корпуса на угол φ и совершает кроме вращения вокруг собственной оси с частотой n_b еще и прецессионное вращение с частотой $n_{\text{пр}}$ (рис. 1, в). При этом выполняется условие [17]:

$$n = n_b + n_{\text{пр}}. \quad (1)$$

Отклонение вала МПУ, определяемое как радиус прецессионного вращения центра мешалки $r_{\text{пр}}$, и угол отклонения вала МПУ от оси смесителя φ связаны соотношением:

$$r_{\text{пр}} = L \sin \varphi, \quad (2)$$

где L — расстояние от шарнира Гука до центра мешалки, м.

Мешалка при этом непосредственно воздействует на жидкость в круге радиусом:

$$R_3 = R_m + r_{\text{пр}}, \quad (3)$$

который можно воспринимать как эффективный радиус мешалки.

При частоте $n = n_{\text{огр}}$ отклонение вала МПУ достигает ограничителя, т. е. $r_{\text{пр}}$ становится равным $r_{\text{огр}}$, а эффективный радиус мешалки достигает максимальной величины:

$$R_{3 \max} = R_m + r_{\text{огр}}. \quad (4)$$

При частотах $n > n_{\text{огр}}$ происходит прецессионное вращение при фиксированном отклонении, т. е. при радиусе $r_{\text{огр}}$.

Отметим, что устойчивое прецессионное движение наблюдается при применении осевых мешалок с наклонными лопастями, которые нагнетают жидкость вверх. В аппарате наблюдается интенсивное *одноконтурное циркуляционное* течение. При этом площади сечений восходящего и нисходящего потоков на уровне расположения мешалки примерно равны [6–9], т. е. сечение восходящего потока — круг, радиус которого составляет $0.707 R_a$. Для обеспечения свободной, не стесненной дополнительными препятствиями циркуляции жидкости, мешалка и при наличии прецессионного движения должна располагаться полностью в зоне восходящего течения, т. е. необходимо выполнить условие:

$$R_{3 \max} = k_3 \cdot R_a, \quad (5)$$

в котором коэффициент $k_3 \leq 0.707$.

Приведем некоторые соотношения, которые необходимы для последующего анализа.

Уравнение для расчета частоты прецессионного вращения, вывод которого на основе момент-

ной формы 2-го закона Ньютона приведен в [17], имеет вид:

$$n_{\text{пр}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{S_x (\rho_m - \rho)}{J_x \rho_m \cos \varphi}}. \quad (6)$$

При принятых в [17] допущениях уравнение (6) — это уравнение моментов сил тяжести, сил Архимеда и центробежных сил, действующих на элементы МПУ, относительно оси x , проходящей через центр шарнира Гука нормально к плоскости, в которой расположены оси вала и сосуда смесителя.

При наличии прецессионного движения в шарнире Гука происходит разложение приводного крутящего момента M . При установившемся режиме:

$$\vec{M} = \vec{M}_b + \vec{M}_{\text{пр}}. \quad (7)$$

Векторы $\vec{M}_b$ и $\vec{M}_{\text{пр}}$ перпендикулярны [17], т. е. справедливо соотношение:

$$M_{\text{пр}} = M \cdot \sin \varphi. \quad (8)$$

Выбор типа аппарата зависит от проводимого в нем процесса. В качестве примера приведем решение этой задачи при проведении процесса суспензирования мелкодисперсной твердой фазы, входящей в состав перемешиваемой суспензии. Условие суспензирования тесно связано с вводимой на перемешивание суспензии мощностью [12, 13], величина которой увеличивается [9, 10] с ростом диаметра частиц и плотности дисперсной фазы, т. е. требуется повышение частоты вращения мешалки n .

В работах [12–14] показано, что в гладкостенных аппаратах промышленных размеров удельные затраты мощности для поддержания дисперсной фазы во взвешенном состоянии в 4–5 раз меньше, чем в аппарате с отражательными перегородками.

Аппараты 2-го типа наиболее ограниченные по вводимой мощности. Максимальная вводимая мощность определяется глубиной воронки, достигающей ступицы мешалки. Это ограничивает крупность взвешиваемых частиц.

При этом в аппарате 2-го типа увеличивается глубина воронки. При достижении ею уровня мешалки начинается подсос воздуха и диспергирование его в жидкость, что приводит к снижению мощности, к невозможности выполнения условия взвешивания твердой фазы. Это явление ограничивает крупность взвешиваемых частиц. Аппарат 1-го типа такого ограничения не имеет, он более универсален, способен взвешивать более широкий диапазон размеров частиц твердой фазы.

Однако, как показано в [12–14], при турбулентном режиме перемешивания, если полное взвешивание твердой фазы возможно в аппарате 2-го типа, то оно происходит при существенно более низких энергозатратах.

Аппарат 3-го типа, если в нем МПУ совершает прецессионное движение, совмещает достоинства аппаратов 1-го и 2-го типов. Отметим, что в [17] приведена одномерная математическая модель такого аппарата, справедливость которой проверена для турбулентного режима перемешивания. Однако применение этой математической модели весьма затруднительно из-за необходимости создания программы расчета.

Для упрощения гидродинамических расчетов, выбора конструктивных и режимных параметров проектируемого смесителя 3-го типа необходимо найти решение целого ряда задач.

Отметим, что перемешивание при $n < n_{min}$ для стандартных мешалок достаточно полно исследовано [16, 18]. Для характеристики энергозатрат, как правило, применяется коэффициент мощности N_p .

Цель работы. На основе обобщения данных численного эксперимента и лабораторных испытаний с привлечением общих гидродинамических закономерностей найти уравнения для расчета:

1. Минимальной частоты n_{min} , превышение которой приводит к прецессионному движению вала МПУ.
2. Мощности P , затрачиваемой на перемешивание жидкости при свободной прецессии мешалки.
3. Частоты $n_{огр}$, при которой МПУ касается ограничителя.
4. Мощности P , затрачиваемой на перемешивание жидкости при ограниченном отклонении прецессирующей мешалке.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приведем анализ всех сформулированных задач.

Условие возникновения прецессии, расчет n_{min}

Для упрощения решения задачи об устойчивости центрального вращения подвешенного на шарнире Гука МПУ примем, что поле окружных скоростей в зоне вращения мешалки $r \leq R_m$ подчиняется зависимости:

$$u_{ж} = 2\pi n_{ж} r \quad (9)$$

в которой $n_{ж}$ — угловая скорость вращения жидкости, при которой крутящий момент на валу ме-

шалки равен крутящему моменту M при реальном поле скоростей.

Найдем выражение для расчета $n_{ж}$. При известной величине коэффициента мощности для смесителя с центрально вращающейся мешалкой:

$$N_{p0} = \frac{P_0}{\rho n^3 D^5}, \quad (10)$$

а также с учетом того, что

$$P_0 = 2\pi n M \quad (11)$$

нетрудно найти

$$M = \frac{N_{p0} \rho n^2 D^5}{2\pi}. \quad (12)$$

Силу, действующую на элементарную площадку лопасти мешалки $h \cdot dr$, можно вычислить по формуле [16]:

$$dF = \zeta \frac{\rho(2\pi nr - 2\pi n_{ж}r)^2}{2} h \cdot dr, \quad (13)$$

а крутящий момент, действующий на все лопасти мешалки в количестве z :

$$M = z \int_0^{R_m} r dF. \quad (14)$$

После интегрирования (14) с учетом (13) получим выражение для расчета крутящего момента при принятом поле скоростей:

$$M = \frac{1}{2} \zeta_m R_m^5 \rho \pi^2 n^2 (1 - n_{ж}/n)^2, \quad (15)$$

где коэффициент сопротивления мешалки:

$$\zeta_m = \zeta \cdot z \cdot \frac{h}{R_m}. \quad (16)$$

Из равенства выражений (12) и (15) следует:

$$\frac{n_{ж}}{n} = 1 - \left(\frac{32 N_{p0}}{\pi^3 \zeta_m} \right)^{0.5}. \quad (17)$$

Известно, что система устойчива, если после вывода ее из состояния равновесия она возвращается в исходное равновесное положение.

Пусть исходное равновесное положение — центральное вращение вала МПУ, при этом $\varphi = 0$ и $M_{пр} = 0$. При возмущении в виде отклонения вала мешалки от оси аппарата на угол $d\varphi$ возможны варианты отклика являются:

1 при $n_{пр} < n_{ж}$ — *центрально вращение неустойчиво*, поскольку вращающаяся жидкость увлекает мешалку, $n_{пр}$ растет, растет и центробежная сила и в соответствии с (6) растет угол φ ;

2 при $n_{пр} > n_{ж}$ — *система устойчива*, т. к. мешалка возвращается в исходное положение. Жидкость притормаживает прецессионное враще-

ние мешалки, $n_{\text{пр}}$ уменьшается, и, следовательно, снижается и угол $\delta\varphi$.

Итак, условие устойчивого центрального вращения подвешенного на шарнире Гука МПУ можно представить в виде $n_{\text{ж}} = n_{\text{пр}}$, а с учетом (17) уравнение для расчета минимальной частоты вращения привода, при которой центральное вращение теряет устойчивость, имеет вид:

$$\tilde{n}_{\min} = \frac{n_{\min}}{n_{\text{пр}}} = \frac{1}{1 - (k_n N_{p0}/\zeta_m)^{0.5}}, \quad (18)$$

где

$$k_n = 32/\pi^3 = 0.97 \quad (19)$$

Мощность, затрачиваемая на перемешивание при $n_{\min} < n < n_{\text{огр}}$

При наличии прецессионного движения вала МПУ в шарнире Гука происходит разделение приводного крутящего момента M согласно (7). Действие составляющей $M_{\text{пр}}$ приводит к опережающему прецессионному вращению относительно вращательного движения жидкости вокруг оси смесителя. Постоянное обновление жидкости вблизи МПУ приводит к тому, что вокруг оси мешалки не возникает вращательного движения жидкости. Мешалка работает как бы в пусковом режиме.

Рассмотрим уравнения, совокупность которых приведет к зависимости для расчета коэффициента мощности N_p .

Определяя силу, действующую на элементарную площадку лопасти мешалки $h \cdot dr$, пренебрежем разностью между тангенциальной составляющей скорости жидкости и скорости прецессионного движения мешалки в силу малости, по сравнению с разностью скорости лопасти относительно перемешиваемой жидкости, т. е. примем, что

$$dF = \zeta \frac{\rho (2\pi n_{\text{пр}} r)^2}{2} h \cdot dr. \quad (20)$$

В этом уравнении r — радиус расположения площадки dF относительно оси прецессирующего вала.

Тогда очевидно, что для крутящего момента $M_{\text{в}}$, действующего на все лопасти z прецессирующей мешалки, можно записать:

$$M_{\text{в}} = z \int_0^{R_m} r \cdot dF. \quad (21)$$

После интегрирования (21) с учетом (20) и (16) получим:

$$M_{\text{в}} = \pi^2 \zeta_m R_m^5 \rho \frac{n_{\text{в}}^2}{2}. \quad (22)$$

Поскольку

$$M_{\text{в}} = M \cdot \cos \varphi, \quad (23)$$

а

$$P = M \cdot 2 \cdot \pi \cdot n, \quad (24)$$

то коэффициент мощности N_p с учетом совокупности уравнений (1), (22)–(24) можно выразить в виде:

$$N_p = \frac{P}{\rho \cdot n^3 D^5} = \frac{\pi^3}{2^5} \frac{\zeta_m}{\cos \varphi} \left(1 - \frac{n_{\text{пр}}}{n}\right)^2. \quad (25)$$

Поскольку угол прецессии φ не превышает 15° , то $\cos \varphi > 0.96$, а $\pi^3/2^5 = 0.97$, вполне допустимо уравнение (25) представить в виде:

$$N_p = k_p \zeta_m \left(\frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n}}\right)^2, \quad (26)$$

в котором $k_p \approx 1$, а

$$\tilde{n} = n/n_{\text{пр}}. \quad (27)$$

Расчет радиуса прецессии мешалки $r_{\text{пр}}$

Уравнения (2) и (8) позволяют представить выражение для расчета $r_{\text{пр}}$ в виде:

$$r_{\text{пр}} = \frac{M_{\text{пр}}}{M} L. \quad (28)$$

Для расчета $M_{\text{пр}}$ применимо уравнение [17]:

$$M_{\text{пр}} = z \int_0^{R_m} L dF_n, \quad (29)$$

в котором dF_n — проекция силы dF на нормаль к плоскости, в которой расположены оси вала и сосуда смесителя, z — количество лопастей мешалки.

Последующий анализ выполнен при условиях: $L = 0.7 \cdot H$, $H = T$. Анализ уравнений (22), (23), (1) и (29) позволяет выявить перечень параметров, определяющих соотношение моментов в уравнении (28). В безразмерной, критериальной форме соотношение (28) можно представить в виде:

$$\tilde{r}_{\text{пр}} = r_{\text{пр}}/R_m = \tilde{n} \cdot f(\zeta_m, \tilde{n}, \Gamma_D, \mathbf{Re}_{\text{пр}}), \quad (30)$$

в котором

$$\mathbf{Re}_{\text{пр}} = \frac{n_{\text{пр}} \cdot D^2}{\nu} = \frac{n_{\text{пр}}}{n} \mathbf{Re} = \frac{\mathbf{Re}}{\tilde{n}}. \quad (31)$$

Экспериментальные исследования показали, что при частоте вращения мешалки $n > 1.5 \cdot n_{\min}$ с ростом частоты наблюдается линейный рост $\tilde{r}_{\text{пр}}$ (см. рис. 2), т. е. переменная f в уравнении (30) не зависит от $\tilde{n}$, что позволяет его представить в виде:

$$\tilde{r}_{\text{пр}} = A^{-1} \cdot \tilde{n} \quad (32)$$

или

$$\tilde{n} = A \cdot \tilde{r}_{\text{пр}}. \quad (33)$$

Уравнение для расчета A представимо в виде степенного одночлена:

$$A = k_A \cdot \zeta_M^a \Gamma_D^b \text{Re}_{\text{пр}}^A, \quad (34)$$

коэффициенты которого можно найти на основе обработки опытных данных.

Если при частоте $n = n_{\text{огр}}$ МПУ касается ограничителя (рис. 1, в), то радиус прецессии составит $r_{\text{пр}} = r_{\text{огр}}$, а уравнение (33) примет вид:

$$\tilde{n}_{\text{огр}} = n_{\text{огр}}/n_{\text{пр}} = A \cdot \tilde{r}_{\text{огр}}. \quad (35)$$

Если предварительно принята величина k_ε , то с учетом (4) составит:

$$r_{\text{огр}} = k_{\varepsilon, \text{max}} \cdot R_a - R_m,$$

или в безразмерном виде:

$$\tilde{r}_{\text{огр}} = \frac{r_{\text{огр}}}{R_m} = \frac{k_\varepsilon}{\Gamma_D} - 1. \quad (36)$$

Мощность, затрачиваемая на перемешивание при $n > n_{\text{огр}}$

При работе аппарата в режиме $n > n_{\text{огр}}$ МПУ опирается об ограничитель, радиус прецессии не изменяется, $r_{\text{пр}} = r_{\text{огр}} = \text{const}$, сохраняет свою величину и коэффициент уравнения (33) $A = \text{const}$. Следовательно, с ростом n величина $\tilde{n}$ остается постоянной, т. е. рост частоты n сопровождается пропорциональным ростом частоты прецессии, которую можно вычислить по формуле:

$$n_{\text{пр}, n > n_{\text{огр}}} = n/\tilde{n}_{\text{огр}}, \quad (37)$$

а расчет коэффициента мощности N_p можно проводить по формуле (26), в которой $\tilde{n} = \tilde{n}_{\text{огр}}$:

$$N_{p, n > n_{\text{огр}}} = k_p \zeta_M \left(\frac{\tilde{n}_{\text{огр}} - 1}{\tilde{n}_{\text{огр}}} \right)^2. \quad (38)$$

Рост $n_{\text{пр}, n > n_{\text{огр}}}$ происходит в результате воздействия силы $F_{\text{огр}}$ со стороны ограничителя на МПУ. Несложные преобразования уравнения моментов сил, действующих на элементы МПУ с учетом $F_{\text{огр}}$, позволяют получить формулу для вычисления этой силы:

$$F_{\text{огр}} = \left[\left(\frac{n}{n_{\text{огр}}} \right)^2 - 1 \right] \cdot \frac{S_x g (\rho_m - \rho)}{L_b \rho_m} \sin \varphi, \quad (39)$$

где L_b — полная длина вала от шарнира Гука до опорного ролика ограничителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уточнение коэффициентов k_n и k_p в уравнениях (18), (26) и определение коэффициентов уравнения (34) возможно на основе численного эксперимента и опытных данных, полученных при испытании лабораторного аппарата.

Численный эксперимент — это расчеты по программе, составленной на основе уравнений одномерной модели, описание которой приведено в [17]. Для сокращения объема вычислений уравнения модели приводились к безразмерному виду. Расчеты проводились при следующих значениях безразмерных параметров: $\Gamma_D = (0.25, 0.3, 0.33)$, $\Gamma_H = 1$, $L/H = 0.7$ для трех типов мешалок:

1. 3-лопастная с углом наклона 24° , $\zeta_M = 0.49$;
2. 3-лопастная с углом наклона 30° , $\zeta_M = 0.72$;
3. 4-лопастная с углом наклона 45° , $\zeta_M = 1.95$.

Критерий Re и $\tilde{n}$ изменялись в диапазонах:

при $\zeta_M = 0.49$: $\text{Re} = 6.4 \cdot 10^4 \div 1.5 \cdot 10^7$; $\tilde{n} = 3.2 \div 22$;

при $\zeta_M = 0.72$: $\text{Re} = 5.3 \cdot 10^4 \div 1.1 \cdot 10^7$; $\tilde{n} = 2.8 \div 15$;

при $\zeta_M = 1.92$: $\text{Re} = 3.7 \cdot 10^4 \div 7.6 \cdot 10^6$; $\tilde{n} = 2.5 \div 10.3$.

Поиск коэффициентов уравнения (34) проводился методом наименьших квадратов. В результате получено уравнение:

$$A = 3.1 \cdot \zeta_M^{-0.35} \Gamma_D^{-0.83} \text{Re}_{\text{пр}}^{-0.06}, \quad (40)$$

среднеквадратичная относительная погрешность которого равна 1.1%.

Уравнение (33) с учетом (40) описывает зависимость $\tilde{r}_{\text{пр}}$ от $\tilde{n}$.

На рис. 2 показан пример такой зависимости. На этом же рисунке приведена “точка”, координаты которой вычислены по (18) — $(0, n_{\text{мин}})$, характеризующая появление прецессионного движения.

На рис. 3 приведено также в качестве примера сопоставление результатов определения коэффициентов мощности N_p , полученных на основе численного эксперимента и рассчитанных по уравнению (26) для мешалки с $\zeta_M = 1.92$. Среднеквадратичная относительная погрешность равна 5%. Отметим, что невысокая точность аппроксимации наблюдается лишь в области развития прецессионного вращения. В области $n > 1.5n_{\text{мин}}$ среднеквадратичная погрешность равна 1%.

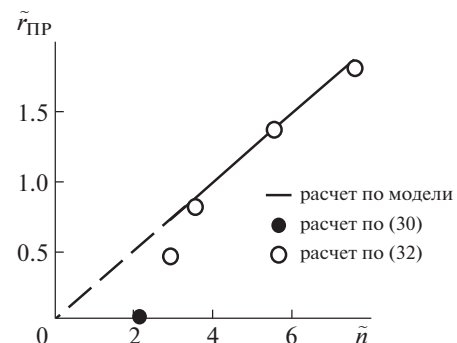
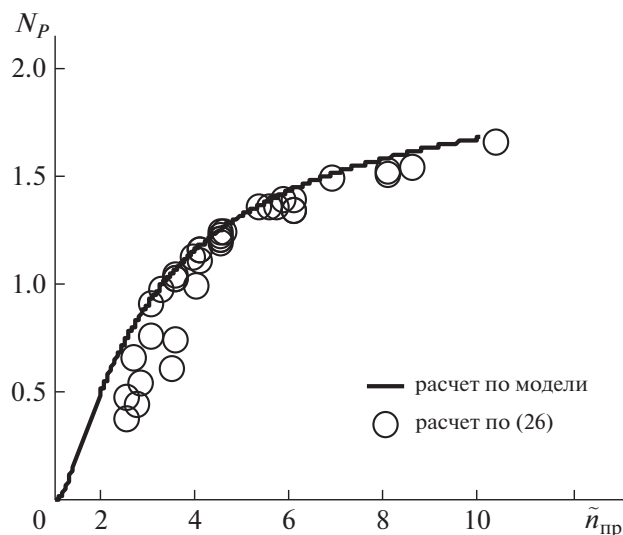


Рис. 2. Зависимость радиуса прецессии $\tilde{r}_{\text{пр}}$ от относительной частоты $\tilde{n}$ при $\zeta_M = 0.72$, $\Gamma_D = 0.3$, $\text{Re}_{\text{пр}} = 1.35 \cdot 10^6$.

Рис. 3. Зависимость N_p от $\tilde{n}_{пр}$.

Главная задача лабораторных испытаний — уточнение коэффициента k_n уравнения (18). Попутная — проверка сходимости опытных данных с рассчитанными по уравнениям (26) и (38), т. е. сходимость данных численного эксперимента и реальных опытов.

Основной элемент опытной установки — цилиндрический стеклянный сосуд с плоским дном диаметром $T = 0.39$ м. Высота слоя перемешиваемой жидкости составляла $H = T = 0.39$ м.

Для перемешивания жидкости применялись: четырехлопастные мешалки с углом атаки 45° ($\zeta_m = 1.92$) и трехлопастные мешалки с углами атаки 30° ($\zeta_m = 0.72$) и 24° , ($\zeta_m = 0.49$). Диаметр мешалок D составлял 108, 121, 130, 163 мм.

Для приведения мешалок в движение применялся двигатель переменного тока с редуктором и частотным преобразователем.

Частота вращения приводного вала измерялась при помощи тахометра марки VOLTcraft DT-II 49732.

Частота прецессионного вращения — на основе измерения секундомером времени 30 оборотов.

Интервал времени, необходимый для стабилизации поля скоростей, после изменения частоты вращения приводного вала принимался равным 10 мин.

В качестве перемешиваемой жидкости применялась вода и водный раствор глицерина. Опыты проводились при температуре 24°C . Вязкость воды составляла $8.9 \cdot 10^{-4}$ Па·с, а раствора глицерина — $7.5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность воды — 1000 кг/м^3 , раствора — 1145 кг/м^3 .

Устойчивость центрального вращения МПУ с частотой n определялась следующим образом. Подвешенный на шарнире Гука вал кратковременно отклонялся от центрального положения на $3 \div 5$ градусов. Если вал возвращался в централь-

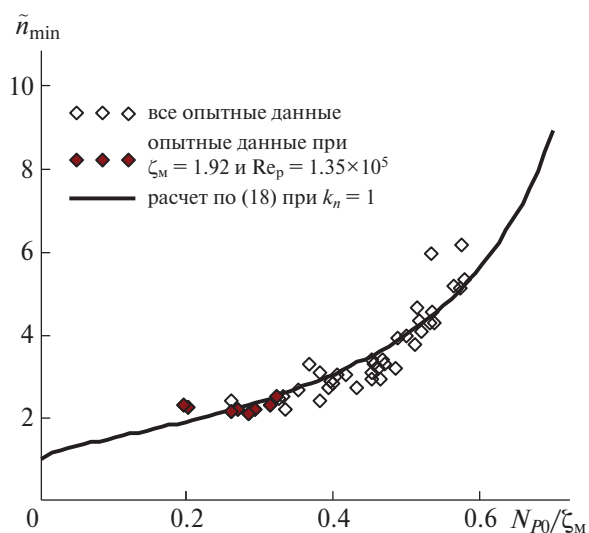
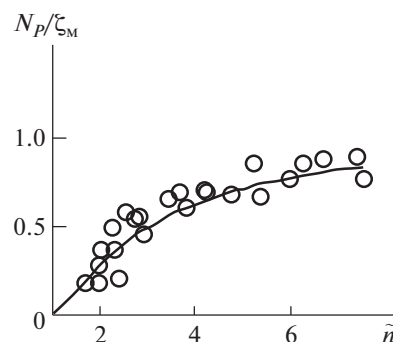
ное положение, то центральное вращение устойчиво. Если же устанавливается прецессионное движение — неустойчиво. Искомая величина — это минимальная частота n_{min} , при которой нарушается устойчивость, мешалка не возвращается в центральное положение.

Для измерения крутящего момента на валу привода МПУ применялась система мотор-весы [17]. Угол отклонения вала МПУ при наличии прецессии находился с помощью измерения отклонения «метки», нанесенной на вал на расстоянии 5 см от центра шарнира Гука.

Сопоставление опытных данных с рассчитанными по формуле (18), при $k_n = 1$ приведено на рис. 4. Отметим, что среднеквадратичная относительная погрешность равна 2.2%.

На рис. 5 приведено сопоставление опытных данных с рассчитанными по уравнению (26), а на рис. 6 — общая корреляция опытных данных и результатов численных экспериментов с рассчитанными по уравнению (34).

Эти данные подтверждают справедливость математической модели, предложенной в [17], при турбулентном режиме перемешивания.

Рис. 4. Зависимость $\tilde{n}_{min} = n_{min}/n_{пр}$ от N_{p0}/ζ_m .Рис. 5. Зависимость коэффициента мощности N_p от безразмерной частоты $\tilde{n}$. Линия — расчет по (26), О — опытные данные.

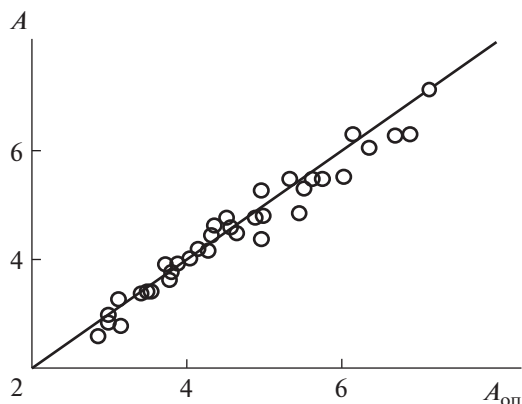


Рис. 6. Корреляция опытных данных и результатов численных экспериментов с рассчитанными по уравнению (34). Линия – расчет по (26), О – опытные данные.

Среднеквадратичная относительная погрешность при сопоставлении опытных данных с расчетными по уравнению (26) равна 2.2%, а по уравнению (34) – 3.1%.

В результате сопоставления опытных данных с рассчитанными по формулам (18) и (26) найдены величины поправочных коэффициентов: $k_n = 1$, $k_p = 1.1$, что свидетельствует о допустимости принятых при выводе уравнения (18) и (26) упрощений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе общих гидродинамических закономерностей в работе получены уравнения, совокупность которых позволяет определить тип вращения МПУ и потребляемую на перемешивание мощность.

Уравнение (18) при $k_n = 1$ позволяет вычислить частоту n_{min} , при которой возможно возникновение прецессионного вращения вала МПУ, уравнение (35) – частоту $n_{огр}$, при которой отклонение $r_{пр}$ МПУ от оси аппарата достигает наибольшего значения, т. е. $r_{пр} = r_{огр}$. Уравнения (26) и (38) $k_p = 1.1$ – расчет коэффициента мощности при $n_{min} < n < n_{огр}$ и $n > n_{огр}$ соответственно. Уравнения (32) с учетом (40) – расчет $r_{пр}$ и уравнение (39) – расчет силы $F_{огр}$, действующей на ограничительное кольцо при $n > n_{огр}$.

Приведенные уравнения с хорошей точностью описывают как результаты численного эксперимента, так и лабораторных опытных данных для смесителей, высота слоя жидкости в которых $H = T$, а длина вала $L = 0.7H$.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D диаметр мешалки, м
 F сила, действующая на элементарную площадку лопасти мешалки, Н

F_n проекция силы на нормаль, Н
 H высота слоя перемешиваемой жидкости, м
 h высота проекции лопасти мешалки на вертикальную плоскость, м
 J_x осевой момент инерции массы МПУ относительно оси x , проходящей через шарнир Гука перпендикулярно оси вала МПУ, кг·м²
 k_3, k_n, k_p, k_A коэффициенты пропорциональности
 L длина прецессирующего вала, м
 $M, M_{пр}, M_B$ крутящие моменты: на приводном валу; для создания прецессии; на прецессирующем валу, Н·м
 N_p коэффициент мощности
 N_{p0} коэффициент мощности для смесителя с центрально вращающейся мешалкой ($\varphi = 0$)
 n частота вращения приводного вала, 1/с
 n_B частота вращения прецессирующего вала, 1/с
 $n_{огр}$ частота, при которой $R_{пр} = R_p$, 1/с
 $n_{пр}$ частота прецессионного вращения, 1/с
 n_{min} минимальная частота вращения приводного вала, соответствующая началу прецессии, 1/с
 P мощность на перемешивание, Вт
 P_0 мощность при отсутствии прецессии ($\varphi = 0$), Вт
 $r_{пр}$ радиус прецессионного вращения, м
 R_m радиус мешалки, м
 $R_э$ эффективный радиус мешалки, м
 $r_{огр}$ радиус вращения мешалки, при которой $R_{пр} = R_{гр}$ МПУ касается ограничителя, м
 $R_{эmax}$ максимальный эффективный радиус мешалки, м
 R_a радиус аппарата, м
 S_x статический момент массы МПУ относительно оси x , кг·м
 T диаметр аппарата, м
 $u_ж$ окружная скорость жидкости в зоне вращения мешалки, м/с
 z количество лопастей мешалки
 ρ плотность жидкости, кг/м³
 ρ_m плотность материала МПУ, кг/м³
 ξ коэффициент сопротивления лопасти мешалки
 ξ_m коэффициент сопротивления мешалки
 φ угол отклонения вала мешалки от оси аппарата, рад

КРИТЕРИИ И СИМПЛЕКСЫ

$Re_{np} = n_{np} D^2 / \nu$	критерий Рейнольдса
$Re = n D^2 / \nu$	центробежный критерий Рейнольдса
Γ_D, Γ_H	геометрические симплексы

БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

$\tilde{n} = n / n_{np}$	относительная частота вращения приводного вала по отношению к частоте прецессии
$\tilde{n}_{огр} = n_{огр} / n_{np}$	относительная частота прецессии, при которой МПУ касается ограничителя по отношению к частоте прецессии;
$\tilde{r}_{пр} = r_{пр} / R_m$	относительная величина радиуса прецессии по отношению к радиусу мешалки;
$\tilde{r}_{огр} = r_{огр} / R_m$	относительная величина радиуса прецессии по отношению к радиусу мешалки, при которой МПУ касается ограничителя

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nienow A.W.* Stirring and stirred-tank reactors // *Chem. Ing. Technik*. 2014. V. 86. № 12. P. 2063.
2. Ekato. The Book. Freiburg: Ekato holding Hmbh, 2012.
3. *Tanguy P.A., Fradette L., Ascanio G., Yatomi R.* Laminar mixing processes in stirred vessels. In: *Advances in industrial mixing. A companion to the Handbook of industrial mixing*, edited by S.M., Kresta, A.W., Etchells III, D.S., Dickey, V.A., Atiemo-Obeng, Wiley, New Jersey, 2016.
4. *Amanula A.A., Buckland B.C., Nienow A.W.* Mixing in the Fermentation and Cell Culture Industries. In: *Handbook of industrial mixing*, edited by E.L., Paul, V.A., Atiemo-Obeng, S.M. Kresta, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.
5. *Strek F.* Michani a michaci zarizeni. Prelozili a dopolnili I. Fort, J. Kratky, J. Vlcek. Praha, 1977.
6. *Окулов В.Л., Соренсен Ж.Н., Г.А.М. ван Куик.* Развитие теорий оптимального ротора. К 100-летию вихревой теории гребного винта проф. Н.Е. Жуковского // *Труды ЦАГИ им. проф. Н.Е. Жуковского*. Вып. 2713. М., 2013. С. 72
7. *Brown D.A.R.* Mixer performance characteristics: impeller and process efficiency // In: *Mixing XXII*. 2010. Victoria, BC Canada.
8. *Machado M.B., Nunhez J.R., Nobes D., Kresta S.M.* Impeller Characterization and Selection: Balancing Efficient Hydrodynamics with Process Mixing Requirements // *AIChE Journal*. 2012. V. 58. № 8. P. 2573.
9. *Fort I., Seichter P., Pesl L.* Axial Thrust of axial flow Impellers // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. V. 91. № 5. P. 789.
10. *Zwietering T.N.* Suspension of solids in liquid by agitators // *Chem. Eng. Sci.* 1958. V. 8. P. 244.
11. *Grenville R.K., Mak A.T.C., Brown D.A.R.* Suspension of solid particles in vessels agitated by axial flow impellers // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 100. P. 282.
12. *Domanskii I.V., Mil'chenko A.I., Sargaeva Y.V., Kubyshkin S.A., Vorob'ev-Desyatovskii N.V.* Suspending conditions for smooth-wall mixer. // *TFCE*, 2023, Vol. 57. № 2. P. 166–176.
13. *Доманский И.В., Мильченко А.И., Саргаева Ю.В., Кубышкин С.А., Воробьев-Десятовский Н.В.* Условие суспензирования для гладкостенного смесителя // *ТОХТ*. 2023. Т. 57. № 2. С. 166–176.
14. *Wu J., Wang S., Nguen B., Daniel M., Ola E.* Improved mixing in a magnetite iron ore tank via swirl flow: lab-scale and full-scale studies // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39. № 3. P. 505.
15. *Domanskii I.V., Mil'chenko A.I., Sargaeva Y.V., Kubyshkin S.A., Vorob'ev-Desyatovskii N.V.* Experience in design and robust operation of precession agitators of ore pulp for large-volume vessels // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 1030.
16. *Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М.* Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984. 336 с.
17. *Domanskii I.V., Mil'chenko A.I., Vorob'ev-Desyatovskii N.V.* Large size agitators with precession impeller for ore slurries — Study, design, tests // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 2277.
18. *Васильцов Э.А., Ушаков В.Г.* Аппараты для перемешивания жидких сред: справочное пособие. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1979. 272 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСМЕШЕНИЯ В МИКРОРЕАКТОРЕ С ВСТРЕЧНЫМИ ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2024 г. Р. Ш. Абиев^{a,b,*}, А. К. Кудряшова^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^b Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Выполнено сравнительное исследование микросмешения в микрореакторе со встречными интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП) при различных способах подачи потоков с использованием йодид-иодатной методики. Найдена зависимость качества микросмешения (так называемого индекса сегрегации) от удельной скорости диссипации энергии для трех способов подачи растворов в аппарат. В первом и втором способах растворы подаются в тангенциальный и осевой патрубки левой и правой камер аппарата соответственно (соответствует условиям смешения в одноступенчатом микрореакторе микро-ВСА-1). В третьем случае растворы подаются в два тангенциальных патрубка, оба потока интенсивно закручиваются и смешиваются в ограниченном объеме, при этом осевые и окружные компоненты скоростей направлены навстречу друг другу. В третьем случае качество микросмешения оказалось до 10 раз выше (при заданном значении удельной скорости диссипации энергии), чем в первых двух, и до 2400 раз выше, чем в аппарате с магнитной мешалкой. Таким образом, реализация смешения встречных закрученных потоков обеспечивает улучшение качества микросмешения, по сравнению с другими типами микрореакторов с закрученными потоками. Обнаружен эффект снижения показателя степени до ≈ 2.2 в формуле, связывающей удельную скорость диссипации энергии с суммарным расходом растворов, который может быть объяснен взаимным гашением момента количества движения при взаимодействии двух вихрей. Полученные результаты позволяют объяснить влияние условий микросмешения на синтез наноразмерных частиц из растворов.

Ключевые слова: микрореактор, закрученные потоки, удельная скорость диссипации энергии, микросмешение, индекс сегрегации, магнитная мешалка, растворный синтез

DOI: 10.31857/S0040357124020021, **EDN:** CUSNQP

ВВЕДЕНИЕ

Микрореакторы различных конструкций стали объектом внимания в процессах синтеза микро- и наноразмерных частиц [1–9]. Ранее для синтеза частиц неорганических материалов модифицированным золь-гель методом использованы микроаппараты: 1) со сталкивающимися и затопленными струями [10–12]; 2) с интенсивно закрученными потоками [13–16]. Во всех исследованных случаях удалось добиться повышения однородности смеси растворов на микроуровне, что, по-видимому, и стало одной из главных причин улучшения качества получаемых продуктов — уменьшения размера кристаллитов, отсутствие примесных фаз.

Один из перспективных способов интенсификации микросмешения — организация интенсивно закрученных потоков [10, 14]. Закру-

ченные потоки [17–19] привлекают внимание исследователей как средство интенсификации гидродинамических, тепловых и массообменных процессов.

Среди микрореакторов с закрученными потоками особое место занимают аппараты со встречными закрученными потоками. Известно использование встречных закрученных потоков для пылеулавливания [20], для интенсификации теплообмена газовых потоков в теплоэнергетических установках [21–23].

Особенностью встречных закрученных потоков в микрореакторах является возможность трансформации кинетической энергии поступательно-го и вращательного движения двух потоков растворов, в деформацию жидкости, в чрезвычайно малом объеме (порядка 0.5 мл и менее). Эти условия, в свою очередь, могут способствовать высокому качеству смешения, в том числе на микро-

уровне, что требуется во многих процессах синтеза микро- и наноразмерных частиц из растворов (модифицированный золь-гель метод) [10, 24].

По существу, в аппаратах со встречными закрученными потоками (ВЗП) реализованы преимущества как закрученных потоков [15, 16, 25], так и микрореакторов со сталкивающимися струями [11, 12, 26], поскольку в ВЗП совмещена интенсивная закрутка со столкновением потоков.

В данной статье рассматривается микрореактор (микровихревой струйный аппарат) с оппозитными встречными закрученными потоками — микро-ВСА-ВЗП, а именно аспекты его работы, связанные с качеством микросмешения и удельной скоростью диссипации механической энергии. Оппозитными эти потоки названы потому, что и радиальная, и осевая компоненты векторов скорости встречных потоков направлены в данном аппарате в противоположные стороны; это означает, что их импульсы и кинетические энергии алгебраически складываются при столкновении, что должно приводить к интенсивному смешению, в том числе на микроуровне.

Ранее нами проведен синтезов микро- и наночастиц целого ряда неорганических материалов [13, 14, 24, 25], в которых были показаны преимущества микро-ВСА-ВЗП. Возникла необходимость в определении предпочтительных условий для проведения синтеза в микро-ВСА-ВЗП, а также в сравнении данного аппарата с существующими аналогами.

Цель данной работы — определение корреляции между качеством микросмешения и удельной скоростью диссипации энергии в микро-ВСА-ВЗП при трех различных способах ввода растворов, а также сопоставительный анализ микро-ВСА-ВЗП с одноступенчатым микрореактором с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-1) и другими типами микрореакторов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Один из эффективных методов улучшения качества перемешивания — использование закрученных потоков. Во всех аппаратах закрутка создается за счет подачи одного или нескольких потоков в тангенциальные патрубки (рис. 1), один из потоков подается через осевую патрубок в зону горловины. Сочетание интенсивной закрутки в ограниченном микрообъеме (~ 0.5 мл) позволяет добиться высоких значений ϵ в разработанных нами микроаппаратах [14]:

— микро-ВСА-1 — одноступенчатый микрореактор, содержащий одну камеру с конфузоре, горловиной и диффузором; предназначен преимущественно для одностадийных процессов (рис. 1а) [27];

— микро-ВСА-2 — двухступенчатый микрореактор, содержащий две камеры с конфузоре, горловиной и диффузором; может быть использован для двухстадийных процессов (рис. 1б) [15];

— микро-ВСА-ВЗП-1 — с противоположными направлениями как тангенциальной, так и осевой компонент скорости потоков (рис. 1в) [25], который обсуждается в данной работе (далее по тексту используется сокращенное обозначение микро-ВСА-ВЗП); может использоваться как для одностадийных, так и двух- и трехстадийных процессов;

— микро-ВСА-ВЗП-2 — с противоположным направлением тангенциальной компоненты скорости потоков и совпадающим направлением осевой компоненты скорости потоков (рис. 1г) [28]; может использоваться как для одностадийных, так и двух- и трехстадийных процессов.

Следует отметить, что число стадий может быть увеличено: если требования к смешению на первой стадии не слишком высокие, она может проводиться в широкой части конфузора. Так, даже в микро-ВСА-1 можно проводить двухступенчатые процессы.

По нашему мнению, корректно спроектированные микрореакторы для синтеза наноразмерных частиц характеризуются следующими особенностями: 1) концентрация значительной удельной кинетической энергии потока в микрообъеме (~ 0.5 мл или менее); 2) прохождение всего объема растворов реагентов через указанный микрообъем, что исключает наличие застойных зон; 3) короткое время пребывания в микрообъеме, что приводит к контролируемому росту частиц и практически исключает их агломерацию в самом микрореакторе.

Разработанные на кафедре ОХБА СПбГТИ (ТУ) микрореакторы с закрученными потоками растворов реагентов обладают следующими особенностями:

1. Создание мощного закрученного потока в ограниченном пространстве — малом объеме зоны смешения (~ 0.2 – 0.5 мл), где диссипируется основное количество энергии, приводит к увеличению ϵ и обеспечивает высокую однородность раствора.

2. Высокая производительность аппарата (до $10 \text{ м}^3/\text{сут}$ по суспензии).

3. Возможность тонкой индивидуальной регулировки расхода растворов, а также подаваемых в зону реакции дополнительных компонентов (например, при допировании, при получении композиционных материалов и т. п.).

4. Позволяют реализовывать время микросмешения порядка 1–2 мс.

В работе [25] рассмотрен синтез в микрореакторе микро-ВСА-ВЗП фторида кальция CaF_2 .

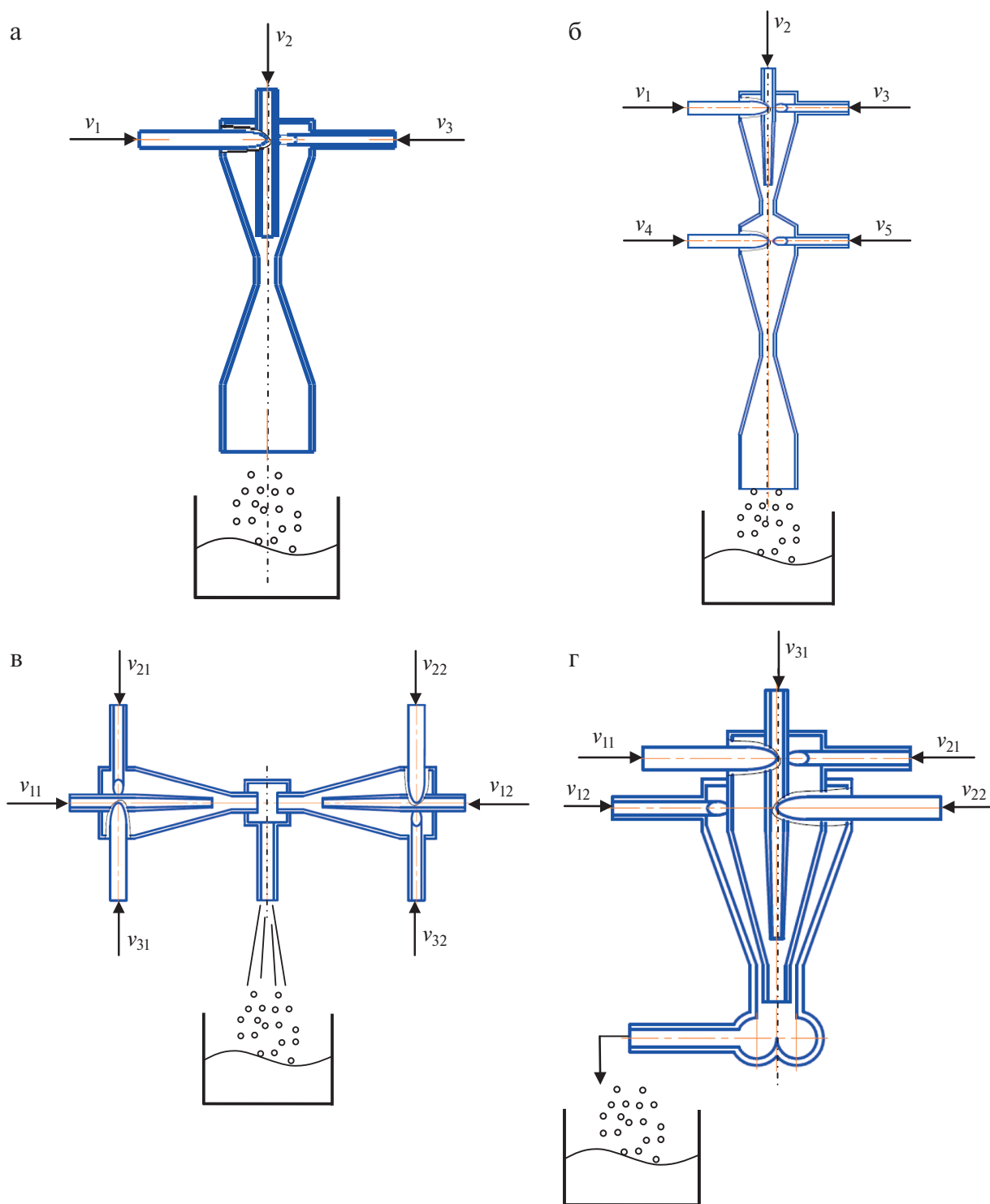


Рис. 1. Принципиальные схемы микрореакторов с интенсивно закрученными потоками [14]: а – микро-ВСА-1, б – микро-ВСА-2, в – микро-ВСА-ВЗП-1, г – микро-ВСА-ВЗП-2.

Порошки фторида кальция, легированные ионами редкоземельных элементов, являются люминофорами и используются как прекурсоры оптической керамики.

В работе [24] рассматривается синтез диоксида циркония в микрореакторе с ВЗП. По сравнению с классическими методами соосаждения при син-

тезе в микрореакторе наблюдаются меньшие значения гидродинамического диаметра и сниженная агломерация. По данным, полученным для синтеза GdFeO_3 в микрореакторе со сталкивающимися струями (МРСС) [29], размер агрегатов составляет 78.5 нм, тогда как размер агрегатов, полученных обратным соосаждением составляет

137.4 нм, а агрегатов, полученных прямым соосаждением — 188.2 нм. Расчет показал, что агрегаты, полученные в МРСС, содержат всего 6 кристаллитов, а полученные прямым и обратным соосаждением — 160 и 31 кристаллитов соответственно.

В литературе по перемешиванию и смешению удельная скорость диссипации энергии ε считается ключевым параметром, характеризующим качество микросмешения [30]. В работе [31] приведены результаты сравнения восьми типов микрореакторов. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время микросмешения τ , тогда как удельная скорость диссипации энергии ε оказывает решающее влияние; зависимость имеет вид $\tau = A\varepsilon^{-0.45}$. Интересно отметить тот факт, что удельная скорость диссипации энергии не является полной характеристикой реактора, поскольку даже для микрореакторов различных типов наблюдается разброс времени микросмешения до одного десятичного порядка при фиксированном значении ε . Таким образом, на качество микросмешения, а значит, и на свойства получаемого продукта существенное влияние оказывают геометрия реактора, организация потоков реагирующих растворов в нем.

Это означает, что поиск наиболее благоприятных геометрических параметров аппаратов и оптимальных режимов для проведения процессов тонкой химии, таких как синтез наноразмерных и субмикронных частиц, является одной из актуальных задач химической технологии.

Для определения значения N при каждом способе подачи растворов нами было построено уравнение Бернулли для системы с двумя входами и одним выходом, имеющее следующий вид [15]:

$$\begin{aligned} & \rho g Q_{1a} \left(z_{1a} + \frac{p_{1a}}{\rho g} \right) + \rho g Q_{1b} \left(z_{1b} + \frac{p_{1b}}{\rho g} \right) + \\ & + \rho Q_{1a} \alpha_{1a} \frac{v_{1a}^2}{2} + \rho Q_{1b} \alpha_{1b} \frac{v_{1b}^2}{2} = \rho Q_2 \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + \\ & + \rho g Q_2 \left(z_2 + \frac{p_2}{\rho g} \right) + \rho g Q_{1a} h_{w1a} + \rho g Q_{1b} h_{w1b}. \end{aligned} \quad (1)$$

Потоки энергии, вводимые в аппарат через каждый из патрубков:

$$E_{1a} = \rho g Q_{1a} \left(z_{1a} + \frac{p_{1a}}{\rho g} \right) + \rho Q_{1a} \alpha_{1a} \frac{v_{1a}^2}{2}, \quad (2)$$

$$E_{1b} = \rho g Q_{1b} \left(z_{1b} + \frac{p_{1b}}{\rho g} \right) + \rho Q_{1b} \alpha_{1b} \frac{v_{1b}^2}{2}, \quad (3)$$

а поток энергии, выводимый из аппарата:

$$E_2 = \rho Q_2 \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + \rho g Q_2 \left(z_2 + \frac{p_2}{\rho g} \right). \quad (4)$$

Мощность, затрачиваемая на перемешивание, определяется как разность между полными потоками механической энергии на входе в аппарат и на выходе из него:

$$N_{mix} = E_{1a} + E_{1b} - E_2, \quad (5)$$

а скорость диссипации энергии ε_{mix} в зоне интенсивного смешения:

$$\varepsilon_{mix} = \frac{N_{mix}}{\rho V_{mix}}. \quad (6)$$

Как известно из механики жидкости [32], диссипация энергии выражается в линейной деформации (компоненты тензора деформаций du_x/dx , du_y/dy , du_z/dz) и угловой деформации (компоненты тензора деформаций du_x/dy , du_x/dz , du_y/dx , du_y/dz , du_z/dx , du_z/dy) элементов жидкости. Линейные деформации приводят к растяжению элементов вдоль одной оси и сужению — вдоль других, что приводит к уменьшению диффузионного пути для ионов в жидкости. Угловые деформации способствуют пространственному сдвигу, в результате чего происходит перенос ионов вместе с деформирующейся жидкостью в новые положения и увеличивается вероятность контакта ионов, способных к образованию единой молекулы. Кроме того, при наличии вращательного движения происходит интенсивное перемещение ионов в пространстве, приводящее к резкому увеличению частоты контакта ионов.

Все указанные факторы способны существенно интенсифицировать процессы смешения, включая микросмешение (на уровне, близком к молекулярному). Таким образом, одна из ключевых задач данного исследования — выявить корреляцию между способом ввода растворов в исследуемый реактор, а также определить корреляционную связь между качеством микросмешения (индексом сегрегации X_s) и удельной скоростью диссипации энергии ε . Полученные представления позволят, во-первых, объяснить достигнутые ранее результаты при синтезе оксидных и других неорганических веществ, во-вторых, определить оптимальный способ ввода растворов с реагентами в микрореактор типа микро-ВСА-ВЗП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводили две серии исследований: в первой определяли удельную скорость диссипации энергии ε при различных способах подачи воды в патрубки аппарата микро-ВСА-ВЗП (см. описание ниже) в широком интервале расходов, во второй — в том же интервале расходов определяли качество микросмешения, характеризующее индексом сегрегации X_s . Поскольку

концентрация растворов была незначительной и слабо влияла на их плотность и вязкость, в расчетах принимались свойства воды. Для всех способов подачи растворов были построены зависимости $\epsilon_{\text{mix}} = f_1(Q)$, $X_s = f_2(Q)$, а также $X_s = f_3(\epsilon_{\text{mix}})$.

В качестве способа определения качества микросмешения использована йодид-иодатная методика, подробно описанная в [15, 16, 33–35]. Данная методика широко применяется для исследования реакторов различных типов с высокоэффективным смешением; тепловой эффект двух модельных реакций, протекающих в реакторе, незначителен, и на физико-химические свойства сред, а также на процессы микросмешения, не влияет [33–35, 36].

Общий вид и фотография исследованного микро-ВСА-ВЗП представлены на рис. 2. Микрореактор содержит корпус 1, патрубки 2 и 3 для подачи растворов, патрубок 4 для отвода продуктов. Корпус 1 микрореактора состоит из двух камер закрутки 5, каждая из которых

содержит конический конфузор 6 с горловиной 7 в узкой части, в каждой камере закрутки тангенциально установлены один или более патрубков 2 для подачи растворов, а в крышке каждой камеры закрутки 5 соосно корпусу установлены патрубки 3 (например, для подачи раствора осадителя). Горловины 7 каждой камеры закрутки размещены соосно друг другу в камере смешения 8, снабженной патрубком 4 для отвода продуктов, а между горловинами 7 имеется осевой зазор h . Патрубки 3 снабжены соплами 9, выход из которых размещается вблизи соответствующей горловины 7.

Микрореактор работает следующим образом. Растворы реагентов подают насосами с заданными расходами в патрубки 2 и 3. При этом суммарный расход подаваемых растворов должен быть достаточным для обеспечения высокой скорости закрутки потока в зоне горловин 7 (средняя скорость в патрубках порядка 3–5 м/с, в горловине порядка 15–25 м/с).

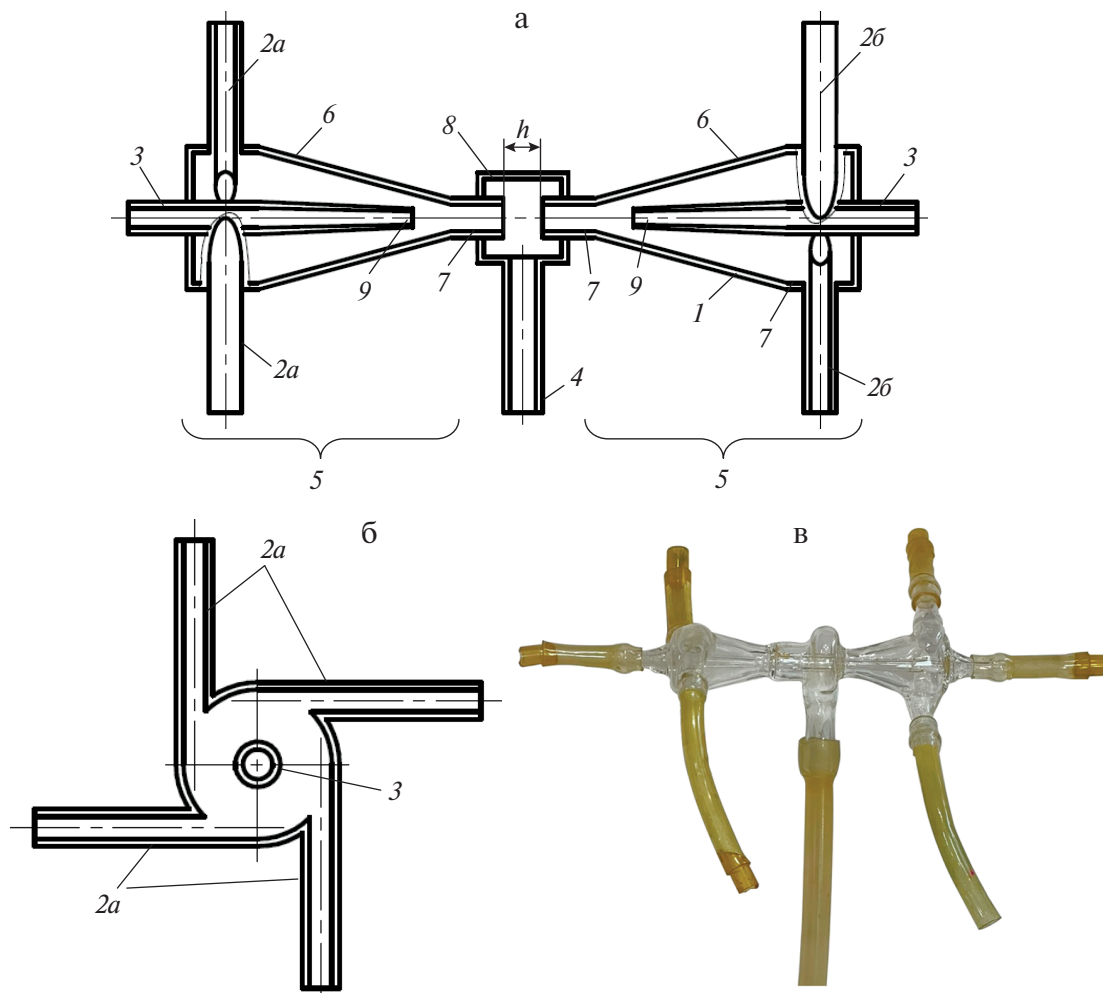


Рис. 2. Принципиальная схема микрореактора микро-ВСА-ВЗП: продольный разрез (а), поперечный разрез в зоне тангенциальных патрубков (б) и фотография микро-ВСА-ВЗП (в). 1 – корпус; 2, 3 – патрубки для подачи растворов; 4 – патрубок для отвода продуктов; 5 – камеры закрутки; 6 – конфузоры; 7 – горловины; 8 – камера смешения встречных потоков; 9 – сопла для осевого ввода раствора.

При подаче растворов исходных сред в тангенциальные патрубки 2 потоки закручиваются, подходя к горловинам 7 с одинаковыми или близкими по значению скоростями, так что в зоне горловины возникает мощное сдвиговое поле. В камере 10 смешения, в пространстве между горловинами 9, а также вокруг них происходит чрезвычайно интенсивное перемешивание всех подаваемых компонентов, обусловленное, во-первых, высоким уровнем скоростей (осевых и тангенциальных) в этой зоне, во-вторых, индуцированным высокими скоростями мощным сдвиговым полем.

На рис. 3а представлены пять зон смешения в микро-ВСА-ВЗП, а на рис. 3б–3г — схемы взаимодействия потоков и векторы скоростей в зоне смешения при различных способах подачи жидкостей в аппарат: рис. 3б — в два тангенциальных патрубка одной камеры закрутки (левой или правой, например, v_{21} и v_{31}), рис. 3в — в тангенциальный и осевой патрубки одной камеры закрутки

(левой или правой, например v_{21} и v_{11}); рис. 3г — в два тангенциальных патрубка обеих камер закрутки — левой и правой (например, v_{21} и v_{22}). В данном исследовании вариант, показанный на рис. 3б, не исследовался, т. к. проведенные ранее исследования на аппаратах микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2 продемонстрировали пониженное качество смешения по сравнению с подачей растворов, показанной на рис. 3в [15]. Вариант смешения потоков, изображенный на рис. 3г, представляется наиболее перспективным с точки зрения качества микросмешения, исходя из векторного сложения как осевых, так и окружных компонент скорости встречных потоков, и трансформации кинетической энергии потока в деформацию жидкостных элементов, что должно повлечь за собой улучшение качества микросмешения. Для экспериментальной проверки данного предположения и были выполнены исследования, описанные в представленной работе.

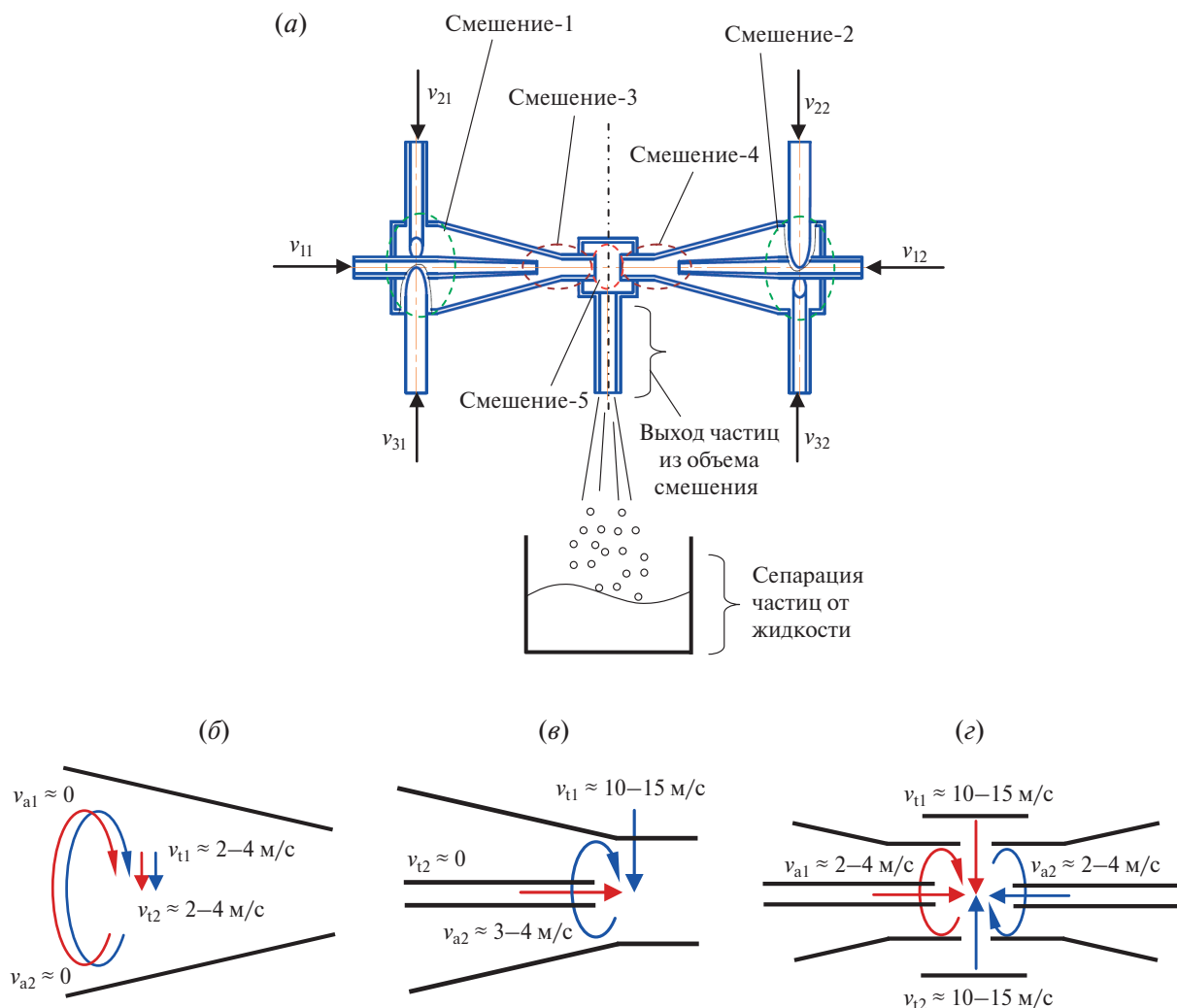


Рис. 3. Микрореактор с оппозитными встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП) [23] (а), схемы осевых и тангенциальных скоростей в зонах смешения (б–г): б — в зонах смешения 1 и 2, в — в зонах смешения 3 и 4; г — в зоне смешения 5.

Предполагалось, что максимальный эффект в данном аппарате достигается при смешении потоков, созданных в обеих камерах закрутки, при их контакте в камере смешения 8, а именно в узком зазоре между горловинами 7 шириной h . Вместе с тем возможно смешение и в самих камерах закрутки (зоны “смешение-1”, “смешение-2” на рис. 3), но в них скорости потоков и скорость диссипации энергии недостаточно высокие, поэтому качество смешения существенно ниже, как показано ранее [15, 16]. Кроме того, возможно смешение в зоне горловин 7 вблизи выхода сопел 9 (зоны “смешение-3”, “смешение-4” на рис. 3); в этом случае закрученный поток приобретает достаточно высокие значения как осевой v_a , так и тангенциальной v_t компонент скорости в указанных зонах, и смешивающийся с ним поток из сопла, обладающий высокой осевой скоростью, что обеспечивает высокое качество микросмешения, как было показано на примере микрореакторов с закрученными потоками без смешения в зоне столкновения встречных потоков (микро-ВСА-1, микро-ВСА-2) [15, 16, 27].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4, а ее фотография – на рис. 5. В составе экспериментальной установки были использованы следующее оборудование и измерительные приборы:

1. Шестеренные насосы TOPSFLO MG213XK/DC24WI с регулируемой производительностью до 3.7 л/мин и давлением до 7 бар.

2. Электромагнитные расходомеры Badger Meter Mseries M-2000 с диаметром проточной части 8 мм и индикаторной головкой, электрическим выходом сигнала 4–20 мА (погрешность измерений $\pm 3\%$).

3. Манометры Элемер (погрешность измерений $\pm 0.2\%$).

4. Спектрофотометр Спектр СФ-2000 (UV-Vis).

5. Аналого-цифровой преобразователь L-Card E14-440 с частотой опроса датчиков до 400 кГц.

6. Ноутбук с установленным на него программным пакетом PowerGraph для сбора, хранения и обработки данных с датчиков.

Исследования проводились при трех способах подачи растворов. Для наглядности схема аппарата с обозначениями патрубков и камер микрореактора показана на рис. 6, а на рис. 7 – схемы подачи растворов в микро-ВСА-ВЗП. Контур, изображенный штриховой линией на рис. 7, очерчивает зону смешения растворов в каждом из рассматриваемых случаев. Объем зоны интенсивного смешения определялся экспериментально путем измерения объемов камер при их заполнении известным количеством жидкости и со-

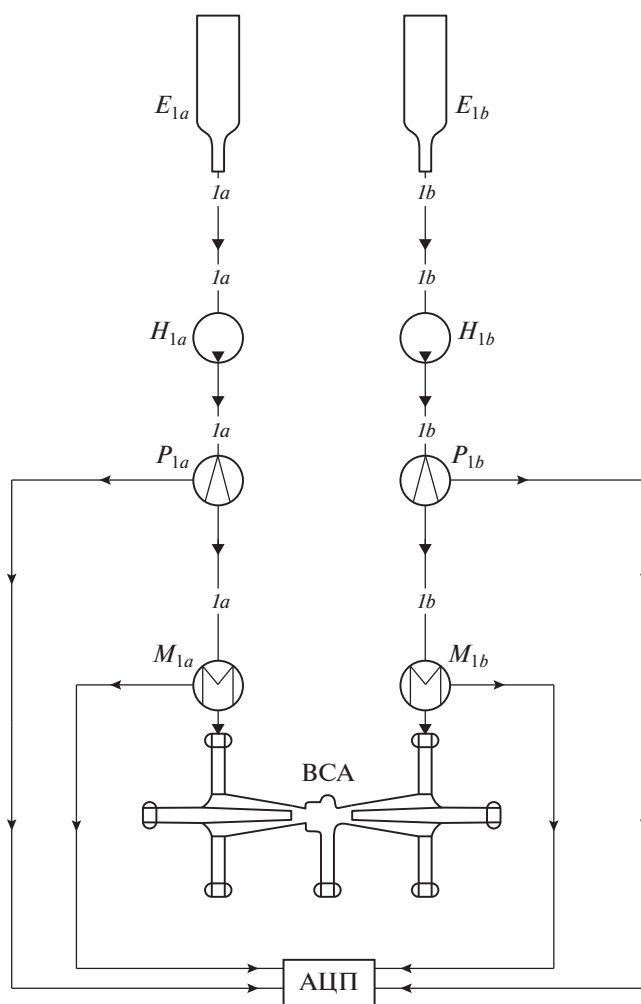


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: E_i – емкости с растворами жидкости; H_i – насосы; P_i – расходомеры; M_i – манометры; ВСА – микро-реактор, АЦП – аналого-цифровой преобразователь. Индекс $i = 1a, 1b$ – входные патрубки.

ставил: $V_{\text{mix}} = 0.55$ мл для случая, показанного на рис. 7а, $V_{\text{mix}} = 0.25$ мл для случая, показанного на рис. 7б, $V_{\text{mix}} = 0.45$ мл для случая, показанного на рис. 7в.

Измерения потерь давления (Δp_1 для одного патрубка, Δp_2 для второго) при подаче воды при температуре 26°C ($\rho = 996$ кг/м³, $\mu = 0.902$ мПа·с) в микро-ВСА-ВЗП с соответствующими расходами Q_1 и Q_2 позволили рассчитать затрачиваемую мощность N_{mix} по формуле (5) и удельную скорость диссипации энергии ϵ_{mix} в зоне интенсивного смешения по формуле (6).

Кроме того, определяли коэффициент полезного действия микрореактора по доле энергии, диссипированной в аппарате, по отношению к введенным в аппарат потокам энергии, по формуле:

$$\eta = \frac{N_{\text{mix}}}{E_{1a} + E_{1b}}. \quad (7)$$

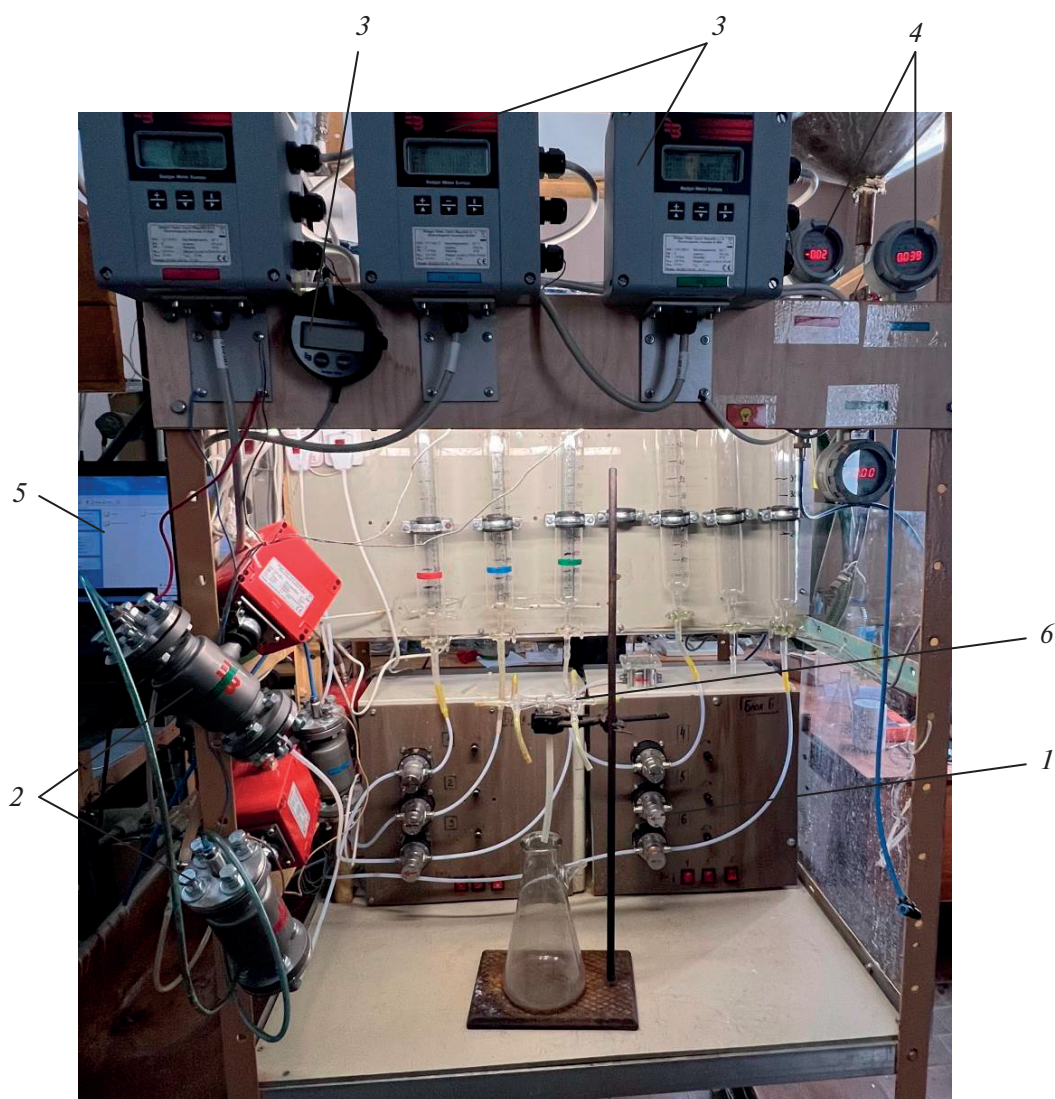


Рис. 5. Фотография экспериментальной установки: 1 – насосные станции; 2 – измерительная часть расходомеров; 3 – индикаторы расходомеров; 4 – манометры; 5 – ноутбук с АЦП; 6 – микрореактор микро-ВСА-ВЗП.

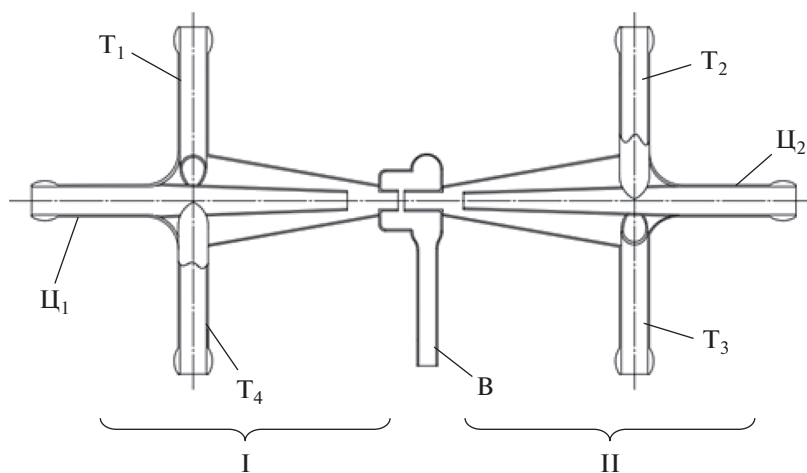


Рис. 6. Схема аппарата с обозначениями патрубков и камер микрореактора микро-ВСА-ВЗП: T_i – тангенциальные патрубки; Π_i – осевые (центральные) патрубки; В – выпускной патрубок; I, II – левая и правая конфузورные камеры соответственно.

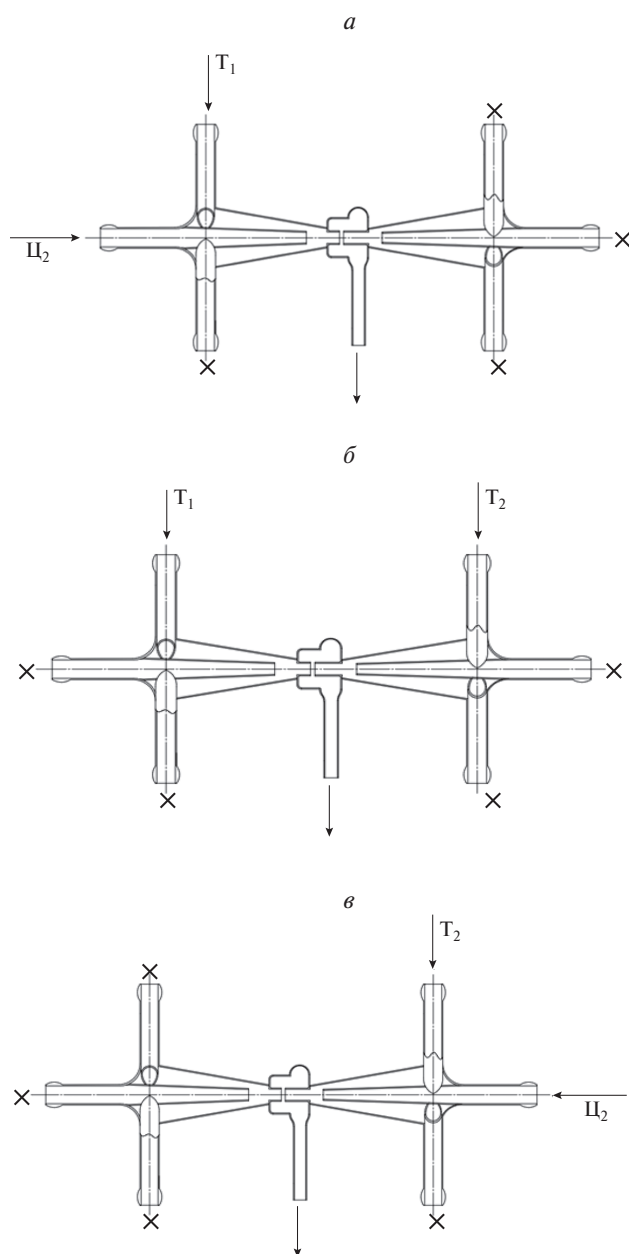


Рис. 7. Исследованные схемы подачи растворов в микро-ВСА-ВЗП: а – в тангенциальный и осевой патрубки первой (левой) камеры; б – в два тангенциальных патрубка; в – в тангенциальный и осевой патрубки второй (правой) камеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Графики зависимости удельной скорости диссипации энергии от суммарного расхода для всех трех способов подачи растворов представлены на рис. 8. Результаты экспериментальных исследований аппроксимированы зависимостью вида:

$$\epsilon_{\text{mix}} = A_1 Q^n, \quad (8)$$

где Q – суммарный расход, $Q = Q_1 + Q_2$. При этом значение показателя степени в формуле (8) практически совпало с теоретическим значени-

ем 3.0, характерным для турбулентного режима (табл. 1).

Таблица 1. Значения параметров аппроксимации в формуле (8) при различных способах подачи жидкости в микро-ВСА-ВЗП (ϵ_{mix} выражено в кВт/кг, Q – в л/мин)

Наименование параметра	Способ ввода растворов		
	$T_1 + Ц_1$ (I)	$T_1 + T_2$	$Ц_2 + T_2$ (II)
A_1	0.151	0.603	0.198
n_1	2.731	2.185	2.777
R^2	0.9955	0.9958	0.9971

Значения показателя степени n_1 для двух способов подачи ($T_1 + Ц_1$ (I) и $Ц_2 + T_2$ (II)) практически совпали и оказались в интервале 2.73–2.78, что примерно на 7.4–9.0% меньше теоретического значения $n_{\text{т}} = 3.0$. При этом показатели степени для этих двух способов подачи отличаются друг от друга всего на 1.7%, а коэффициенты A_1 – на 24%; такое отклонение связано с некоторыми отличиями геометрии камер и погрешностями изготовления микрореактора из стекла, т. е. неполным соответствием геометрии левой и правой камер аппарата. Полученные значения показателя степени соответствует значениям для одноступенчатого и двухступенчатого микрореакторов микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2, полученным в наших недавних работах [15, 16, 36] (около 3.0), что определяется, во-первых, сходством геометрии левой и правой камер микро-ВСА-ВЗП с камерами смешения микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2, во-вторых, сходством гидродинамической обстановки и условиями формирования потоков в указанных камерах.

Особенностью способа подачи $T_1 + T_2$ является существенное отклонение показателя степени ($n_1 = 2.185$) от теоретического значения 3.0, характерного для турбулентного режима, и приближение к теоретическому значению 2.0, типичного для ламинарного режима. Для детального изучения механизма снижения показателя степени в формуле (8) необходимо провести повторные исследования с асинхронной вариацией скоростей в патрубках T_1 и T_2 . На данном этапе исследований можно предположить, что при смешении двух встречных закрученных потоков, имеющих одинаковые начальные завихренности, происходит взаимное гашение их моментов количества движения и снижение их угловых скоростей практически до нуля на выходе из камеры смешения 8 (рис. 2а). Вероятно, это может приводить к подавлению турбулентных вихрей в камере смешения 8, что и является причиной отклонения показателя степени n_1 от теоретического зна-

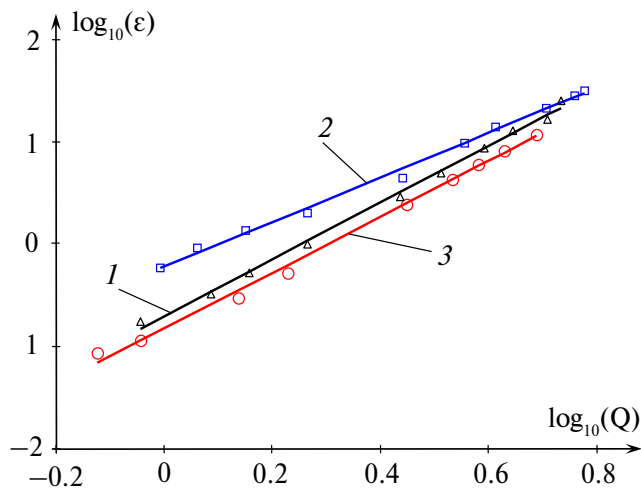


Рис. 8. Зависимости удельной скорости диссипации энергии (ϵ , кВт/кг) от суммарного расхода (Q , л/мин): 1 – подача в тангенциальный и центральный патрубки левой камеры; 2 – подача в два тангенциальных патрубка; 3 – подача в тангенциальный и центральный патрубки правой камеры.

чения 3.0. В камерах закрутки 5 (рис. 2а), включая объемы горловин 7 левой и правой камер, турбулентность при этом сохраняется, что и приводит к среднеобъемному для всего аппарата значению в интервале между 2.0 и 3.0 ($n_1 \approx 2.2$).

В табл. 2 и 3 представлены значения потоков энергии (мощностей) на входе E_{1a} , E_{1b} и на выходе E_2 в микрореактор микро-ВСА-ВЗП, коэффициент полезного действия η при подаче жидкости: 1) через осевой и тангенциальный патрубки первой (левой) камеры (табл. 2); 2) через тангенциальные патрубки первой (левой) и второй (правой) камер (табл. 3). Значения указанных переменных рассчитывали по формулам (2)–(4) и (7).

Как следует из полученных данных, во всех исследованных случаях практически вся вводимая в аппарат механическая энергия трансформируется в деформацию жидкости ($\eta > 99.8\%$).

Зависимость индекса сегрегации X_s (найденного по йодид-йодатной методике) от суммарного расхода Q при различных способах подачи растворов представлена на рис. 9.

Как следует из полученных экспериментальных данных, значения индекса сегрегации X_s при подаче в тангенциальный и осевой патрубки первой или второй камеры практически не отличаются (при фиксированном значении Q) и варьируются в интервале от 0.096 до ~ 0.046 .

При подаче в два тангенциальных патрубка значения X_s снижаются от уровня 0.074 (при $Q = 0.767$ л/мин) до 0.0047 (при $Q = 7.406$ л/мин), тогда как при таких же суммарных расходах при подаче в одну камеру закрутки (один раствор – в тангенциальный патрубок, второй – в осевой) получены значения $X_s = 0.096$ и $X_s = 0.0454$ соот-

Таблица 2. Потоки энергии на входе E_{1a} , E_{1b} и на выходе E_2 , коэффициент полезного действия η при подаче жидкости через осевой и тангенциальный патрубки первой (левой) камеры ($T_1 + \Pi_1$ (I))

Параметры на входе		Параметры на выходе		η , %
Мощность E_{1a} , вводимая в аппарат через патрубок Π_1 , Вт	Мощность E_{1b} , вводимая в аппарат через патрубок T_1 , Вт	Мощность E_2 на выходе из аппарата, Вт	Мощность $N_{\text{мш}}$, затраченная на перемешивание, Вт	
0.035	0.013	$0.012 \cdot 10^{-3}$	0.048	99.97
0.040	0.024	$0.021 \cdot 10^{-3}$	0.063	99.97
0.124	0.041	$0.074 \cdot 10^{-3}$	0.166	99.96
0.236	0.058	$0.138 \cdot 10^{-3}$	0.294	99.95
1.092	0.280	$0.638 \cdot 10^{-3}$	1.371	99.95
1.974	0.451	$1.131 \cdot 10^{-3}$	2.423	99.95
2.809	0.606	$1.596 \cdot 10^{-3}$	3.413	99.95
3.847	0.808	$2.222 \cdot 10^{-3}$	4.653	99.95
5.597	1.133	$3.323 \cdot 10^{-3}$	6.728	99.95

Таблица 3. Потоки энергии на входе E_{1a} , E_{1b} и на выходе E_2 , коэффициент полезного действия η при подаче жидкости через тангенциальные патрубки первой (левой) и второй (правой) камер ($T_1 + T_2$)

Параметры на входе		Параметры на выходе		η , %
Мощность E_{1a} , вводимая в аппарат через патрубок T_1 , Вт	Мощность E_{1b} , вводимая в аппарат через патрубок T_2 , Вт	Мощность E_2 на выходе из аппарата, Вт	Мощность $N_{\text{мш}}$, затраченная на перемешивание, Вт	
0.076	0.071	$0.027 \cdot 10^{-3}$	0.147	99.98
0.120	0.110	$0.044 \cdot 10^{-3}$	0.230	99.98
0.178	0.164	$0.082 \cdot 10^{-3}$	0.342	99.98
0.260	0.247	$0.179 \cdot 10^{-3}$	0.507	99.97
0.597	0.549	$0.602 \cdot 10^{-3}$	1.146	99.95
1.291	1.198	$1.328 \cdot 10^{-3}$	2.488	99.85
1.911	1.709	$1.984 \cdot 10^{-3}$	3.618	99.85
2.882	2.654	$3.817 \cdot 10^{-3}$	5.532	99.83
3.654	3.586	$5.435 \cdot 10^{-3}$	7.234	99.83
4.157	4.028	$6.227 \cdot 10^{-3}$	8.179	99.82

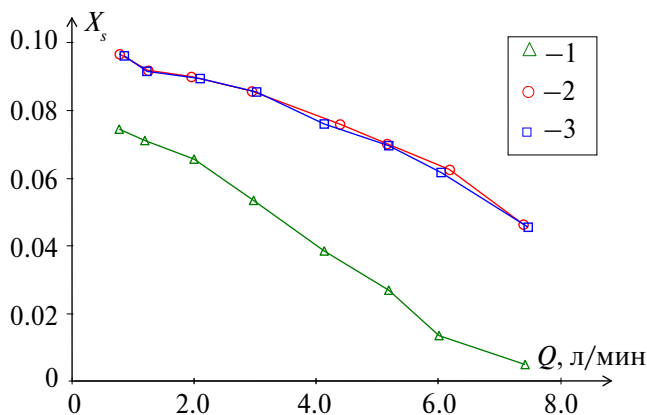


Рис. 9. Зависимость индекса сегрегации X_s от суммарного расхода Q : 1 — подача в два тангенциальных патрубка, 2 — подача в тангенциальный и осевой патрубки первой камеры, 3 — подача в тангенциальный и осевой патрубки второй камеры.

ветственно. Таким образом, при низких расходах ($Q < 1$ л/мин) за счет взаимодействия встречных закрученных потоков достигается улучшение качества микросмешения от ~ 1.3 , а при увеличении суммарного расхода Q до 7.4 л/мин — до 9.66 раз, по сравнению со смешением при подаче растворов в тангенциальный и осевой патрубки. Отметим, что условия смешения в последнем случае аналогичны тем, которые имеют место в горловине одно- и двухступенчатого микрореакторов, исследованных ранее. Учитывая, что в горловине двухступенчатого микро-ВСА-2 качество микросмешения от 50 до 250 раз выше, чем в аппарате с магнитной мешалкой [15, 16], перемножением коэффициентов можно оценить улучшение эффекта микросмешения в микро-ВСА-ВЗП от $1.3 \times 50 = 65$ до $9.66 \times 250 \approx 2400$ раз, по сравнению аппаратом с магнитной мешалкой. Причем разница возрастает по мере увеличения расхода, что можно объяснить возрастанием кинетической энергии потока, трансформируемой в энергию деформации микровихрей.

Такой значительный эффект позволяет объяснить качественное изменение структуры и свойств веществ, синтезированных нами ранее в микро-ВСА-ВЗП [24, 25].

Для аппроксимации экспериментальных данных были проверены зависимости $X_s = f(Q)$ и $X_s = f(\epsilon_{\text{mix}})$ в форме степенного одночлена и линейной функции. Для степенного одночлена получен коэффициент детерминации 0.68–0.74, тогда как для линейной функции он был не ниже 0.90.

Предложено экспериментальные данные $X_s = f(Q)$ аппроксимировать линейной корреляцией:

$$X_s = A_2 - k_2 Q, \quad (9)$$

параметры аппроксимации, найденные методом наименьших квадратов, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры аппроксимации в формуле (9) при различных способах подачи жидкости в микро-ВСА-ВЗП

Наименование параметра	$T_1 + T_2$	$T_1 + \Pi_1$ (I)	$T_2 + \Pi_2$ (II)
A_2	0.0848	0.1035	0.1039
k_2 , мин/л	11.17×10^{-3}	6.971×10^{-3}	7.205×10^{-3}
R^2	0.9916	0.9668	0.9715

Экспериментальные данные $X_s = f(\epsilon_{\text{mix}})$ аппроксимированы линейной корреляцией:

$$X_s = A_3 - k_3 \epsilon_{\text{mix}}, \quad (10)$$

параметры аппроксимации представлены в табл. 5.

Таблица 5. Коэффициенты аппроксимации в формуле (10) при различных способах подачи жидкости в микро-ВСА-ВЗП

Наименование параметра	$T_1 + T_2$	$T_1 + \Pi_1$ (I)	$T_2 + \Pi_2$ (II)
A_3	0.0663	0.0903	0.0899
k_3 , кг/кВт	1.397×10^{-3}	1.054×10^{-3}	0.902×10^{-3}
R^2	0.9095	0.952	0.9481

Как видно из табл. 4, для вариантов подачи растворов $T_1 + \Pi_1$ (I) и $\Pi_2 + T_2$ (II) значения параметров уравнения (9) отличаются незначительно (отличие в 0.4% для A_2 , 3.4% для k_2), тогда как значение коэффициента k_2 для способа подачи $T_1 + T_2$ в 1.6 раза выше, чем для двух остальных. Этот признак свидетельствует о том, что с увеличением расходов при подаче в два тангенциальных патрубка качество микросмешения улучшается более существенно; кроме того, этот признак демонстрирует и более эффективное использование вводимой в аппарат энергии при **использовании встречных закрученных потоков** с их смешением в камере 8 (рис. 2), поскольку при одинаковых значениях ϵ_{mix} достигается более высокое качество микросмешения (X_s ниже до 10 раз).

Тангенс угла наклона k_3 в корреляционной зависимости (10) для способа подачи $T_1 + T_2$ в 1.32 и в 1.55 раза выше, чем для способов подачи $T_1 + \Pi_1$ (I) и $T_2 + \Pi_2$ (II) соответственно. При этом значение A_3 для способа подачи $T_1 + T_2$ в формуле (10) в 13.6 раз ниже, чем среднее для двух остальных случаев. Эти результаты также демонстрируют более эффективное использование вводимой в аппарат энергии при **использовании встречных закрученных потоков** с их смешением в камере 8 (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы связь между суммарным расходом Q подаваемых жидкостей и удельной скоростью диссипации энергии ε_{mix} , а также влияние расхода Q на показатель качества микросмешения — индекс сегрегации X при трех способах подачи растворов в микро-ВСА-ВЗП.

Установлено, что при подаче в тангенциальный и осевой патрубки левой или правой камер аппарата в зависимости (8) значение показателя степени практически совпадает с теоретическим значением 3.0, характерным для турбулентного режима. При подаче в два тангенциальных патрубка, т. е. при осуществлении столкновения встречных закрученных потоков в камере смешения 8 (рис. 2) показатель степени в формуле (8) принимает значение $n_1 = 2.185$, что может быть объяснено взаимным гашением момента количества движения при взаимодействии двух вихрей. Во всех исследованных случаях практически вся вводимая в аппарат механическая энергия трансформируется в деформацию жидкости ($\eta > 99.8\%$).

Полученные в данной работе экспериментальные данные продемонстрировали существенное (до одного десятичного порядка) улучшение качества микросмешения в микро-ВСА-ВЗП при **использовании встречных закрученных потоков** (способ подачи $T_1 + T_2$), по сравнению со смешением в зоне горловины в левой или правой камере при подаче в тангенциальный и осевой патрубки (способы подачи $T_1 + \Pi_1$ (I) и $T_2 + \Pi_2$ (II)).

Способ подачи растворов в тангенциальный и осевой патрубки аналогичен реализации смешения в одно- и двухступенчатом микрореакторах с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2). Поэтому можно считать, что в микро-ВСА-ВЗП при использовании встречных закрученных потоков достигаются существенно лучшие условия микросмешения, по сравнению с микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2.

По сравнению с аппаратом с магнитной мешалкой, с учетом полученных ранее соотношений [15] эффект микросмешения в микро-ВСА-ВЗП оказался выше от 65 (при суммарном расходе $Q = 0.7$ л/мин) до 2400 раз (при $Q = 7.4$ л/мин). Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали чрезвычайно высокое качество микросмешения, достигаемое в микро-ВСА-ВЗП, даже по сравнению с более простыми по конструкции микрореакторами с интенсивно закрученными потоками — микро-ВСА-1 и микро-ВСА-2, а также сниженные энергозатраты (при заданном качестве микросмешения).

В соответствии с имеющимися теоретическими представлениями [37], микросмешение, явля-

ясь последним этапом перемешивания, состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости, которая приводит к распаду агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба, в результате чего существенно ускоряется диффузия на молекулярном (или ионном) уровне. Этот механизм влечет за собой вовлечение, втягивание (англ.: engulfment) и деформацию вихрей колмогоровского масштаба λ_k , и является лимитирующим процессом в уменьшении локальных градиентов концентрации. Именно по этой причине селективность реакций зависит от качества микросмешения, количественными характеристиками являются индекс сегрегации, время микросмешения и скорость диссипации энергии ε : чем выше ε , тем лучше микросмешение и выше селективность быстропотекающих реакций [38, 39]. При синтезе неорганических веществ благодаря высокому качеству микросмешения достигается получение продуктов без примесей, со стехиометрическим соотношением атомов. Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют объяснить высокое качество продуктов, синтезированных в микро-ВСА-ВЗП [10, 24, 25].

Так, в работе [13] выполнено сравнение трех методов синтеза нанокристаллов сложных оксидов на примере получения ортоферрита висмута BiFeO_3 : 1) в микрореакторе с затопленными струями, 2) в микрореакторе со сталкивающимися струями (см. подробное описание его работы в [11, 12]), 3) в одноступенчатом реакторе с закрученными потоками микро-ВСА-1.

Методика подготовки растворов для всех видов синтеза заключалась в следующем (цитируется по [13]): “В качестве исходных реагентов использовали кристаллогидраты нитратов висмута и железа (III). Нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворили в 70 мл 4М HNO_3 при перемешивании в течение 10 мин и нагревании до 70°C . Эквивалентное количество нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ добавляли при перемешивании в полученный раствор нитрата висмута. Навески солей были рассчитаны для приготовления 3 г феррита висмута. После перемешивания в течение 10 мин добавляли 130 мл дистиллированной воды и перемешивали еще в течение 20 мин. Отдельно готовили 1 л 4М раствора NaOH . Полученные растворы использовались для соосаждения гидроксидов висмута и железа (III) в микрореакторах различных типов. Соосаждение проводили при температуре около 22°C и атмосферном давлении. После синтеза в микрореакторах образцы нагревали в трубчатой печи в платиновом тигле при температуре 490°C в режиме “отжиг-закалка” в течение 1 мин».

На рис. 10 представлены средние размеры кристаллитов (рис. 10а) и кривые распределения размеров кристаллитов (рис. 10б), полученных тремя

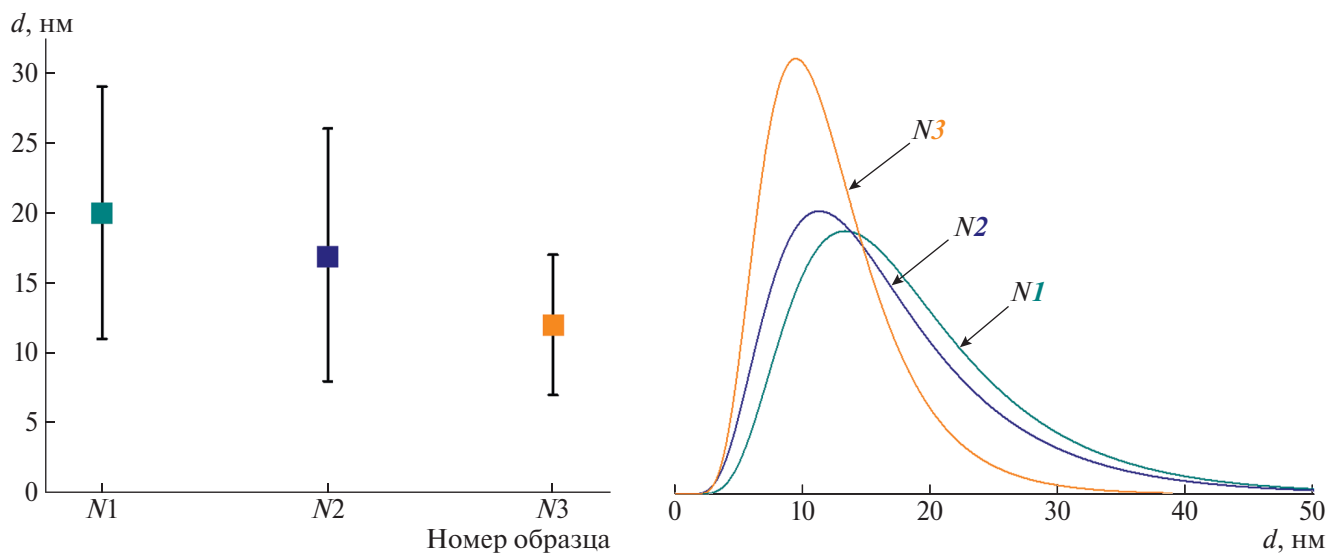


Рис. 10. Средние размеры кристаллитов (а) и кривые распределения размеров кристаллитов (б), полученных тремя методами [13]: N1 – в микрореакторе с затопленными струями, N2 – в микрореакторе со сталкивающимися струями, N3 – в одноступенчатом реакторе с закрученными потоками микро-ВСА-1.

методами. Длина отрезков на рисунке рис. 10а соответствует 2σ интервалу.

Известно, что при недостаточно высоком качестве микросмешения наряду с продуктом, имеющим стехиометрическое соотношение $\text{Bi}:\text{Fe} = 1:1$ – ортоферрита висмута со структурой перовскита BiFeO_3 , в данной реакции могут образовываться продукты с избытком висмута или железа – фазы, соответственно, со структурой силленита ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) или муллита ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) [10]. В работе [13] во всех трех микрореакторах, как следует из дифрактограмм, получена чистая фаза ортоферрита висмута.

Кроме того, у образца, полученного с использованием микрореактора с закрученными потоками, достигнут наименьший средний размер кристаллитов BiFeO_3 – около 12 нм (см. рис. 10). В микрореакторе с затопленными струями размеры кристаллитов BiFeO_3 составляют 19 ± 9 нм, в микрореакторе со сталкивающимися струями – 17 ± 9 нм. Таким образом, микрореакторы с закрученными потоками продемонстрировали получение кристаллитов с более узким распределением и примерно в 1.5 раза меньшим средним размером.

С точки зрения стабильности получаемых нанокристаллических образцов BiFeO_3 в [13] достигнут положительный результат, поскольку в производственных условиях гарантирует получение нанокристаллического BiFeO_3 со средним размером кристаллитов 12 ± 4 нм в широком диапазоне расходов растворов – от 0.5 до 3.0 л/мин.

Ряд интересных результатов по синтезу наночастиц в микро-ВСА-ВЗП можно найти в работах [24, 25].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20–63–47016).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	коэффициент
A_1	параметр аппроксимации в формуле (8), кВт/кг·(мин/л) ^{n_1}
A_2, A_3	безразмерные параметры аппроксимации в формулах (9), (10)
E_{1a}, E_{1b}	входящие в аппарат потоки энергии, Вт
E_2	выходящий из аппарата поток энергии, Вт
g	ускорение свободного падения, м/с ² ;
N_{mix}	мощность, затрачиваемая на перемешивание, Вт
n_1	показатель степени в формуле (8)
k_2, k_3	параметры аппроксимации в формулах (9), (10), кг/кВт
p_i	давление в i -м сечении, Па
Δp_1	потери давления, измеренные в первом патрубке, Па
Δp_2	потери давления, измеренные во втором патрубке, Па
Q_i	расход жидкости, л/мин;
Q_1, Q_2	расходы жидкости через первый и второй патрубки, л/мин
$Q = Q_1 + Q_2$	суммарный расход жидкости через аппарат, л/мин
R^2	коэффициент детерминации

V_{mix}	объем зоны микросмешения, мл
v_i	скорость в i -м сечении, м/с
X_s	индекс сегрегации
Z_i	высота от патрубка до высоты погружения аппарата, м
α_i	коэффициенты кинетической энергии
ε	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг
ε_{mix}	удельная скорость диссипации энергии в зоне интенсивного смешения, Вт/кг
η	коэффициент полезного действия микро-реактора по доле диссипированной в аппарате энергии (формула (7))
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
μ	динамическая вязкость жидкости, Па·с
τ	время микросмешения, с

ИНДЕКСЫ

i	принимает значения: $i = 1a$ первый входной патрубок, $i = 1b$ второй входной патрубок, $i = 2$ выпускной патрубок
T	теоретический

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao C.-X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J. Nanoparticle synthesis in microreactors // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 1463–1479. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>
2. Nightingale A.M., deMello J.C. Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis // Advanced Materials. 2013. V. 25. № 13. P. 1813–1821. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203252>
3. Luo L., Yang M., Chen G. Continuous synthesis of TiO₂-supported noble metal nanoparticles and their application in ammonia borane hydrolysis // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 251. Art. 117479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2022.117479>
4. Kawase M., Suzuki T., Miura K. Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. P. 4875–4879. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.032>
5. Marchisio D.L., Barresi A.A., Garbero M. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation // AIChE J. 2002. V. 48. № 9. P. 2039–2050. <https://doi.org/10.1002/aic.690480917>
6. Marchisio D.L., Rivautea L., Barresi A.A. Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation // AIChE J. 2006. V. 52. P. 1877–1887. <https://doi.org/10.1002/aic.10786>
7. Schwarzer H.-C., Peukert W. Combined Experimental/Numerical Study on the Precipitation of Nanoparticles // AIChE J. 2004. V. 50. P. 3234–3247. <https://doi.org/10.1002/aic.10277>
8. Patil S., Kate P.R., Deshpande J.B., Kulkarni A.A. Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires // Chem. Eng. J. 2021. V. 414. Art. 128711, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.128711>
9. Tanimu A., Jaenicke S., Alhooshani K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications // Chem. Eng. J. 2017. V. 327. P. 792–821. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.06.161>
10. Abiev R.S., Almjasheva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V. Microreactor synthesis of nanosized particles: The role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // Chem. Eng. Res. & Des. 2022. V. 178. P. 73–94; <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.003>
11. Абиев Р.Ш., Сироткин А.А. О влиянии гидродинамических условий на микросмешение в микро-реакторах со сталкивающимися струями // Теор. основы хим. технол. 2022. Т. 56. С. 11–25 [Abiev R.S., Sirotkin A.A. Effect of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Impinging-Jets Microreactors // Theor Found Chem Eng. 2022. V. 56. P. 9–22. <https://doi.org/10.1134/S0040579522010018>]
12. Abiev R. Sh., Sirotkin A.A. Influence of hydrodynamic conditions on micromixing in microreactors with free impinging jets // Fluids, 2020. V. 5. Iss. 4. Art. 179. <https://doi.org/10.3390/fluids5040179>
13. Proskurina O.V., Abiev R. Sh., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline BiFeO₃ // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14. № 1. P. 120–126.
14. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and co-precipitation in continuous microreactors with swirled flows and microreactors with impinging swirled flows // Inorganics. 2023. Iss. 2. Art. 49. <https://doi.org/10.390/inorganics11020049>
15. Абиев Р.Ш., Макушева И.В. Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // Теор. основы хим. технол. 2022. Т. 56. С. 137–147 [Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Effect of Macro- and Micromixing on Processes Involved in Solution Synthesis of Oxide Particles in High-Swirl Microreactors // Theor Found Chem Eng. 2022. V. 56. P. 141–151. <https://doi.org/10.1134/S0040579522020014>].
16. Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Energy Dissipation Rate and Micromixing in a Two-Step Micro-Reactor with Intensively Swirled Flows. Micromachines 2022, V. 13, Iss. 11, Art. 1859. <https://doi.org/10.3390/mi13111859>
17. Алексеенко С.В., Куйбин П.А., Окулов В.Л. Введение в теорию концентрированных вихрей. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2003. 504 с.
18. Ахметов В.К., Шкадов В.Я. Численное моделирование вязких вихревых течений для технических приложений: Монография. М: Издательство АСВ. 2009. 176 с.
19. Халатов А.А. Теория и практика закрученных потоков. АН УССР. Ин- технической теплофизики. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
20. Абдулджалил М.С.А., Россошанский В.В., Миронова Л.М. Оптимизация конструктивных параметров пылеуловителей на встречных закрученных потоках в системах местной вытяжной вентиляции // Инженерный вестник Дона. 2016. № 2. Режим доступа: URL: www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3603

21. Дорж Д.Ж., Худяков П.Ю., Берг И.А., Жилкин Б.П. Особенности термомеханического взаимодействия встречных газовых струй // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. Режим доступа: URL: www.science-education.ru/116-12978
22. Митрофанова О.В. Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков в каналах ядерно-энергетических установок. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 288 с.
23. Митрофанова О.В. Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков в каналах с завихрителями (Аналитический обзор) // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 4. С. 587–633.
24. Fedorenko N. Yu., Abiev R. Sh., Kudryashova Yu.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Mjakin S.V. et al. Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // *Ceramics International*. 2022. V. 48. P. 13006–13013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.174>
25. Абиев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Александров А.А., Кузнецов С.В., Фёдоров П.П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929–934 [Abiev R. Sh., Zdravkov A.V., Kudryashova Yu.S., Alexandrov A.A., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Syntheses of calcium fluoride nanoparticles in a microreactor with intensely swirling flows // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66 (7). P. 1049–1054. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070020>].
26. Abiev R.S., Sirotkin A.A. Effect of energy dissipation rate on the micromixing in a microreactor with free impinging jets // *New Materials, Compounds and Applications*. 2022. V. 6. № 3. P. 191–201.
27. Абиев Р.Ш., Потехин Д.А. Исследование качества микросмешения в одноступенчатом микрореакторе с интенсивно закрученными потоками // Теор. основы хим. технол. 2023. Т. 57. № 6. С. 1–16. <https://doi.org/10.31857/S0040357123060015>
28. Пат. РФ 2741735 (опубл. 2021). Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками.
29. Albadi Y., Ivanova M.S., Grunin L.Y., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Izotova S.G. et al. The Influence of co-precipitation technique on the structure, morphology and dual-modal proton relaxivity of GdFeO₃ nanoparticles // *Inorganics*. 2021. V. 9. Iss. 5. Art. 39. <https://doi.org/10.3390/inorganics9050039>
30. Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K. Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. V. 46. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.003>
31. Falk L., Commenge J.-M. Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
32. Batchelor G.K. An introduction to fluid dynamics (Cambridge Mathematical Library). Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2000.
33. Guichardon P., Falk L. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part I: experimental procedure // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00068-3)
34. Fournier M.-C., Falk L., Villermaux J. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Determination of micromixing time by a simple mixing model // *Chemical Engineering Science*. 1996. V. 51. № 23. P. 5187–5192, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00340-5)
35. Commenge J.-M., Falk L. Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers // *Chem. Eng. and Proc.: Proc. Intens.* 2011. V. 50. № 10. P. 979–990. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.06.006>
36. Jasińska M. Test reactions to study efficiency of mixing // *Chem. Process Eng.* 2015. V. 36. № 2. P. 171–208.
37. Bałdyga J., Bourne J.R. Simplification of micro-mixing calculations: I. Derivation and application of a new model // *Chem. Eng. J.* 1989. V. 42. P. 83–92.
38. Bałdyga J., Bourne J.R. Turbulent mixing and chemical reactions. Wiley, Chichester, 1999.
39. Villermaux J. Micromixing phenomena in stirred reactors. *Encyclopedia of fluid mechanics*. Houston: Gulf Publishing Company. 1986.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРЯМОГОННЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ГАЗОЙЛЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУДОВЫХ ТОПЛИВ

© 2024 г. А. А. Гайле^{а, *}, А. В. Камешков^б, В. С. Карнаух^а, М. Ахмад^а, М. В. Шаврова^{а, б}

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^б ООО “ПО “Киришинефтеоргсинтез”, г. Кириши, Ленинградская обл., Россия

*e-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Приведены результаты одноступенчатой экстракционной очистки прямогонных керосиновой, легкой и тяжелой дизельных фракций, атмосферного газойля, легкого вакуумного газойля, а также газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга от сернистых и азотсодержащих компонентов, полиароматических углеводородов при одинаковых условиях: использовании в качестве экстрагента смеси N-метилпирролидон-этиленгликоль состава 60: 40 мас.% при массовом отношении экстрагент: сырье 1: 1 и температуре 40 °С. Установлено, что степень извлечения экстрагируемых компонентов из нефтепродуктов близкого фракционного состава повышается в следующем ряду: прямогонные фракции < газойль висбрекинга < легкий газойль каталитического крекинга. При производстве судовых топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям, наиболее эффективна экстракционная очистка газойлей вторичных процессов нефтепереработки, имеющих повышенное содержание гетероциклических сернистых и азотистых соединений ароматического характера, полиароматических углеводородов с короткими алкильными заместителями, стабильных при термических и каталитических процессах.

Ключевые слова: экстракция, прямогонные дистилляты, газойль висбрекинга, легкий газойль каталитического крекинга, N-метилпирролидон, этиленгликоль, судовое топливо

DOI: 10.31857/S0040357124020033, **EDN:** CUODQD

ВВЕДЕНИЕ

При обессеривании дизельного топлива гидроочисткой с остаточным содержанием серы до 10 мг/кг возникают проблемы, связанные с низкой скоростью гидрогенолиза алкилпроизводных дибензотиофена [1]. Еще менее реакционноспособны азотсодержащие гетероциклические соединения, дезактивирующие катализаторы гидрогенизационных процессов. Процесс гидроочистки приходится проводить при повышенном давлении и температуре с меньшей объемной скоростью подачи сырья с использованием дополнительных реакторов и высоким расходом водорода.

К судовым топливам предъявляются значительно менее жесткие требования по содержанию серы — 0.1 мас.% в зонах контроля состава отработавших газов и не более 0.5 мас.% в открытых акваториях. Как показано в работах, выполненных

в СПбГТИ (ТУ) совместно с ООО “ПО “Киришинефтехим”, снижение содержания серы в рафинатах возможно четырехступенчатой противоточной экстракцией с N, N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном. Экстракционная очистка газойлей вторичных термических процессов нефтепереработки — висбрекинга и в особенности замедленного коксования — протекает значительно легче, при меньшем соотношении экстрагентов к сырью, чем прямогонных вакуумных газойлей [2].

Эффективность экстракционной очистки прямогонных дистиллятов и газойлей вторичных высокотемпературных и каталитических процессов обсуждается в ряде обзоров последних лет [3–8].

Эффективность растворителей при экстракции зависит от трех термодинамических факторов [9]:

— групповой селективности по отношению к экстрагируемым компонентам ароматического

характера, значение которой описывается отношением предельных коэффициентов активности компонентов модельной системы гексан-бензол ($\gamma_{\text{Г}}^{\circ}/\gamma_{\text{Б}}^{\circ}$) в растворителе;

– растворяющей способности экстрагента, от которой зависит требуемое соотношение к сырью, которую можно охарактеризовать величиной, равной обратному значению предельного коэффициента активности бензола ($1/\gamma_{\text{Б}}^{\circ}$);

– селективность по молекулярным массам, которую предложено рассчитывать как отношение предельных коэффициентов активности углеводородов-гомологов, например гептана и гексана ($\gamma_{\text{ГП}}^{\circ}/\gamma_{\text{Г}}^{\circ}$), или логарифмом этого отношения — $\lg(\gamma_{\text{ГП}}^{\circ}/\gamma_{\text{Г}}^{\circ})$; в отличие от критерия групповой селективности желательнее, чтобы этот критерий был низким — в этом случае обеспечивается достаточно высокая степень извлечения не только низкокипящих, но и высококипящих экстрагируемых компонентов.

Групповая селективность полярных растворителей зависит от неравномерности распределения зарядов в их молекулах, определяющей стабильность π -комплексов с ароматическими соединениями. Установлены линейные корреляции групповой селективности растворителей с σ -константами заместителей в их молекулах с использованием уравнений, аналогичных уравнениям Гаммета — Тафта, применяющимся для количественной оценки реакционной способности [10, 11]. Такие корреляционные зависимости селективности установлены для ряда серий растворителей: производных бензола, нафталина, пиридина, хинолина, пиррола, фурана, тиафена с полярными заместителями, а также для производных метана с различными функциональными группами.

В конце 1990-х гг., когда стали более совершенными квантово-химические методы расчета зарядового распределения на атомы в молекулах растворителей, установлена универсальная линейная зависимость селективности от силового поля молекул растворителей, характеризуемого отношением суммы положительных зарядов атомов к молярному объему растворителей $\sum q_i^+ / V_i$ [12].

Растворяющая способность экстрагентов зависит от разности параметров растворимости Гильдебранда экстрагента и растворяемых компонентов. Полярные сильноассоциированные экстрагенты (вода, этиленгликоль и др.) проявляют большие положительные отклонения от закона Рауля с углеводородами и низкую растворяющую способность. Чем более ассоциированы молекулы экстрагента, тем выше и его селективность по молекулярным массам, что нежелательно.

Коэффициенты активности углеводородов при бесконечном разбавлении (предельные коэффициенты активности) в 506 растворителях, определенные в СПБГТИ (ТУ), приведены в справочнике [13], мировые данные о значениях γ_i° углеводородов в 691 растворителях сведены в монографии [14], а предельные коэффициенты активности не только углеводородов, но и различных веществ — в справочнике [15–17]. Значения γ_i° компонентов газойлей каталитического крекинга в исследованных растворителях приведены в табл. 1.

Таблица 1. Предельные коэффициенты активности компонентов и селективные свойства N-метилпирролидона и этиленгликоля

Показатели	N-метилпирролидон (60°C)		Этиленгликоль (25°C)	
	Значения показателей	Литер. источник	Значения показателей	Литер. источник
γ° :				
н-гексан	8.60	[16]	630	[22]
1-гексен	6.10	[17]	280	[22]
циклогексан	6.30	[18]	—	—
бензол	1.08	[18]	31.0	[18]
тиофен	0.78	[19]	—	—
$\gamma_{\text{Г}}^{\circ}/\gamma_{\text{Б}}^{\circ}$	7.96	—	20.3	—
$\gamma_{\text{Г}}^{\circ}/\gamma_{\text{Т}}^{\circ}$	11.0	—	—	—
$1/\gamma_{\text{Б}}^{\circ}$	0.93	—	0.032	—
$\gamma_{\text{ГП}}^{\circ}/\gamma_{\text{Г}}^{\circ}$	1.246	[14]	1.706	[14]

В обзоре [2] не рассмотрены результаты экстракционной очистки газойлей каталитического крекинга, которые отличаются от газойлей висбрекинга и замедленного коксования повышенным содержанием ароматических углеводородов — 50–85 мас.% [23]. В связи с этим экстрагенты, использованные для экстракционной очистки в обзоре [2], N, N-диметилформамид и N-метилпирролидон образуют однородную систему с легким газойлем каталитического крекинга. Для образования гетерогенной системы и возможности проведения экстракции в данной работе, целью которой было сравнение степени извлечения экстрагируемых компонентов из различных видов сырья при одинаковых параметрах экстракции с использованием одного и того же экстрагента, состав которого лимитируется экстракционной очисткой легкого газойля каталитического крекинга — смесь N-метилпирролидона

с этиленгликолем при массовом соотношении компонентов 60: 40 мас.%. Смешанный растворитель такого состава применяется в процессе Aro-solvan экстракции бензола, толуола и ксилолов из риформатов [24].

N-Метилпирролидон проявляет высокую растворяющую способность и низкую селективность по молекулярным массам, а преимущество этиленгликоля — повышенная групповая селективность по отношению к аренам и гетероциклическим соединениям ароматического характера (табл. 1). Селективность N-метилпирролидона по отношению к тиюфену выше, чем к бензолу, по ряду причин:

- более стабильного π -комплекса с тиюфеном вследствие сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с двойными связями тиюфенового цикла;

- молекулы тиюфена, в отличие от бензола, способны к ориентационному взаимодействию с молекулами N-метилпирролидона;

- меньший молярный объем тиюфена, по сравнению с бензолом (78.9 и 88.7 см³/моль соответственно при 20°C), приводит к меньшим затратам энергии на образование полости в структуре растворителя при растворении тиюфена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одноступенчатые экстракции всех образцов сырья проводили в термостатированных делительных воронках с мешалкой при 40°C и массовом соотношении смешанного экстрагента N-метилпирролидон-этиленгликоль 60: 40 мас.% к сырью 1: 1. Компоненты экстрагента образуют с водой системы, близкие к псевдоидеальным: предельные коэффициенты активности N-метилпирролидона и этиленгликоля в воде при 45°C равны 0.86 и 1.00 соответственно [17], поэтому они легко реэкстрагируются из рафинатных фаз водой. Тем не менее в связи с тем, что N-метилпирролидон содержит атом азота, необходимо тщательное удаление экстрагентов, которое проводили трехступенчатой экстракцией в перекрестном токе дистиллированной водой при ее объемном соотношении к рафинатным фазам 2: 1.

В качестве примера приведен материальный баланс экстракционной очистки газойля висбрекинга, полученного с установки ООО “ПО “Киришинефтеоргсинтез” (табл. 2).

Анализ образцов сырья и рафинатов проводили с использованием следующих методов:

- фракционный состав — ATSM D7345;
- содержание серы — ГОСТ 32 139;
- содержание азота — ASTM D5762 при содержании азота более 100 мг/кг; ASTM D4629 — при менее 100 мг/кг;

- массовая доля моно-, ди- и три⁺-ароматических углеводородов — ГОСТ EN12916;

- бромное число — ГОСТ 8997.

Таблица 2. Материальный баланс одноступенчатой экстракции газойля висбрекинга смешанным экстрагентом N-метилпирролидон-этиленгликоль состава 60: 40 мас.%

Компонент	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас. %	г	мас. %	г	мас. %
Сырье	35.2	50.0	26.4	83.3	8.8	22.7
Экстрагент	35.2	50.0	5.3	16.7	29.9	77.3
Всего	70.4	100.0	31.7	100.0	38.7	100.0

Анализы проводили в исследовательской лаборатории ООО “ПО “Киришинефтеоргсинтез” на следующих приборах:

- ароматических углеводородов — на жидкостном хроматографе ProStar (Varian, США);

- содержание общей серы волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом — Mini-Z (Rigaku, Япония);

- содержание общего азота — Antek 9000 (Antek, США) и TN3000 (Termo Electron, Нидерланды);

- фракционный состав — автоматизированный аппарат микро-дистилляции PMD110 (ISL, Франция).

Цетановый индекс образцов сырья и рафинатов рассчитывали в соответствии с ГОСТ 27768:

$$\text{ЦИ} = 454.74 - 1641.41\rho + 774.74\rho^2 - 0.554t_{50} + 97.803(\lg t_{50})^2,$$

где ρ — плотность при 15°C, г/см³; t_{50} — температура выкипания 50% об. фракции при атмосферном давлении, °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства образцов сырья и рафинатов приведены в табл. 3. Показатели преломления и плотности рафинатов ниже, чем исходных фракций, что обусловлено частичным экстрагированием аренов и гетероциклических компонентов, имеющих более высокие значения этих показателей.

Фракционный состав образцов сырья представлен в табл. 4. Довести стандартную разгонку легкого газойля каталитического крекинга до конца кипения не удалось из-за его низкой термической стабильности, обусловленной повышенным содержанием непредельных углеводородов.

Состав образцов сырья и рафинатов, а также цетановые индексы охарактеризованы в табл. 5.

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов сырья и рафинатов одноступенчатой экстракционной очистки

Номер образца	Наименование	η_D^{20}	ρ_4^{20}	ρ_4^{15}
1	Керосиновая фракция	1.4380	0.7817	0.7857
2	Рафинат	1.4350	0.7695	0.7736
3	Легкая дизельная фракция	1.4610	0.8295	0.8332
4	Рафинат	1.4570	0.8157	0.8195
5	Тяжелая дизельная фракция	1.4820	0.8664	0.8698
6	Рафинат	1.4770	0.8547	0.8582
7	Атмосферный газойль	1.4860	0.8698	0.8732
8	Рафинат	1.4810	0.8592	0.8627
9	Легкий вакуумный газойль	1.5060	0.9065	0.9097
10	Рафинат	1.5000	0.8882	0.8915
11	Газойль висбрекинга	1.4740	0.8460	0.8496
12	Рафинат	1.4690	0.8395	0.8431
13	Легкий газойль каталитического крекинга	1.5420	0.9340	0.9370
14	Рафинат	1.5255	0.8880	0.8913

Таблица 4. Фракционный состав образцов сырья, °С

% отгона	№ образца						
	1	3	5	7	9	11	13
н. к.	144	208	274	227	272	191	240
10%	157	230	302	253	331	222	258.5
50%	182	260	328	305	366	270	301.5
90%	210	287	351	358	412	319	345.5
к. к.	232	301	362	384	458	340	
Выход, %	98.2	98.1	97.8	97.7	97.5	97.0	

Таблица 5. Характеристика образцов сырья и рафинатов одноступенчатой экстракционной очистки

Номер образца	Содержание серы, мас. %	Содержание азота, ppm	Содержание аренов, мас. %			Бромное число, г Br ₂ / 100 г	Цетановый индекс
			моно-	ди-	три ⁺⁻		
1	0.216	1.3	16.2	1.0	0.0	1.8	42.1
2	0.198	—	14.4	0.6	0.0	1.5	47.3
3	0.790	16	20.6	6.2	0.1	4.4	51.3
4	0.697	—	19.9	4.5	0.0	4.2	56.3
5	1.38	320	22.2	10.8	0.4	6.4	50.5
6	1.27	140	23.3	9.5	0.2	6.0	54.0
7	1.57	250	25.4	12.9	0.7	9.4	46.8
8	1.42	140	25.9	10.2	0.2	7.7	51.1
9	1.89	1700	46.3	14.0	1.4	9.1	42.6
10	1.76	660	25.5	5.7	0.3	9.7	47.1
11	2.00	470	24.0	8.0	0.1	35.9	48.0
12	1.72	83	23.5	6.9	0.0	34.6	50.2
13	2.1	880	21.4	39.0	10.7	12.3	31.1
14	1.62	295	22.6	35.4	4.1	9.4	41.4

Во всех рафинатах снижается содержание серы, азота, ди- и три⁺-ароматических углеводов. Бромные числа рафинатов изменяются менее значительно, так как непредельные углеводороды образуют менее стабильные π -комплексы, чем арены, и экстрагируются менее эффективно.

Степень извлечения экстрагируемых компонентов, рассчитанная с учетом выхода рафинатов и составов сырья и рафинатов, представлена в табл. 6. Наиболее легко экстрагируются азотистые соединения и три⁺-ароматические углеводороды. Азотистые соединения представлены в прямогонных фракциях и в особенности в газойлях термических и термокаталитических процессов наиболее стабильными гетероциклическими соединениями ароматического характера. При высокой температуре происходит разрыв C—C-связей алкильных заместителей, а остающиеся гетероциклические компоненты без алкильных заместителей или с метильными группами имеют низкие коэффициенты активности в полярных растворителях и легко экстрагируются, что установлено при экстракции карбазола и индола N-метилпирролидоном из модельных смесей с ундеканом [25].

Полиароматические углеводороды также легко экстрагируются полярными растворителями, так как с увеличением числа ароматических циклов возрастает их электронодонорная способность и стабильность π -комплексов с электроноакцепторными экстрагентами [26]. При этом электронодонорная способность ароматических азотистых гетероциклических соединений выше, чем аренов с одинаковым числом циклов из-за сопряжения неподеленной электронной пары азота с двойными связями, а гомологи индола и карбазола, имеющие при азоте подвижный атом водорода, образуют еще и водородную связь благодаря карбонильному фрагменту в молекуле N-метилпирролидона.

Степень извлечения сераорганических соединений из прямогонных фракций ниже, чем азо-

тистых, а также ди- и три⁺-аренов, что обусловлено наличием в них, кроме гомологов тиофена, бензотиофена и дибензотиофена, насыщенных сернистых соединений — диалкилсульфидов, тиацикланов, не образующих π -комплексы с полярными растворителями. Степень извлечения сернистых компонентов из газойлей висбрекинга и каталитического крекинга, протекающих при температуре 450–490 °C выше, чем из близкокипящих прямогонных фракций. Энергия разрыва связей C_{Ar}—S значительно выше, чем соответствующих одинарных связей C—S и C—N [27, 28]. Так, энергии двойных и одинарных связей C—N составляют 615 и 305 кДж/моль [28]. Поэтому диалкилсульфиды и тиацикланы при высокой температуре вторичных процессов подвергаются деградации, а остающиеся компоненты с тиофеновой серой легко экстрагируются.

Еще легче проводится экстракционная очистка легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования, по сравнению с газойлем висбрекинга [29, 30]. Это объясняется значительно более продолжительным пребыванием сырья при высокой температуре 450–500 °C в печи и выносной камере. При продолжительной выдержке в камере успевают в большей степени пройти процессы деградации насыщенных сернистых соединений и длинных алкильных заместителей. Так, при пятиступенчатой противоточной экстракции при 40 °C легкого газойля замедленного коксования N, N-диметилформамидом при массовом отношении к сырью всего 0.5: 1 содержание серы в рафинате, полученном с выходом 77.5 мас.%, снизилось с 0.97 до 0.47 мас.%, удовлетворяющим требованиям к судовым топливам.

Добавление 40 мас.% этиленгликоля к N-метилпирролидону для образования гетерогенной системы с высокоароматизированным легким газойлем каталитического крекинга приводит к значительному снижению растворяющей способности смешанного экстрагента и к необходимости повышения соотношения смешанного

Таблица 6. Выход рафинатов и степень извлечения компонентов при экстракционной очистке образцов сырья

Номер образца	Выход рафината, мас. %	Степень извлечения, мас. %					
		Сернистых компонентов	Азотистых соединений	моно-аренов	ди-аренов	три ⁺ -аренов	олефинов
1	67.1	38.5	—	40.4	59.7	—	44.1
3	69.6	38.6	—	32.8	49.5	100	34.0
5	75.1	30.9	67.2	21.2	34.0	62.5	29.6
7	78.3	29.2	56.2	20.2	38.1	77.6	35.9
9	87.2	18.8	66.1	52.0	64.5	81.3	7.1
11	75.0	35.5	86.8	26.6	35.3	100	27.7
13	64.1	50.6	78.5	32.3	41.8	75.4	51.0

экстрагента к сырью. Возможно обойтись и без использования в составе экстрагента этиленгликоля при экстракционной очистке смеси газойлей каталитического крекинга и висбрекинга с меньшим содержанием компонентов ароматического характера. Так, при пятиступенчатой экстракционной очистке смеси газойлей висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга состава 70:30 мас. % N, N-диметилформамидом при массовом соотношении к сырью 0.75:1 в присутствии гексана (соотношение к сырью 0.95:1), добавляемого для увеличения выхода рафината, содержание серы снижается с 0.81 до 0.38 мас. % [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных одноступенчатых экстракций различных прямогонных фракций, газойлей висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга одним и тем же смешанным экстрагентом N-метилпирролидон-этиленгликоль состава 60:40 мас.%, выбранным для образования гетерогенной системы с газойлем каталитического крекинга, степень обессеривания сырья увеличивается в ряду:

легкий вакуумный газойль < атмосферный газойль < тяжелая дизельная фракция < газойль висбрекинга < легкий газойль каталитического крекинга.

Полученный ряд повышенной эффективности экстракционной очистки согласуется с ранее сделанными выводами о более высокой степени извлечения сернистых, азотистых компонентов и полиароматических углеводородов из газойлей висбрекинга и замедленного коксования, позволяющих получать компоненты судового топлива с содержанием серы менее 0.5 мас.% при низких соотношениях экстрагентов к газойлям высокотемпературных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production // *Catal. Today*. 2010. V. 153. № 1. P. 1–68.
2. Гайле А.А., Камешков А.В., Клементьев В.Н., Верещачгин А.В. Получение компонентов судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки (обзор) // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 3. С. 297–304. [Gaile A.A., Kameshkov A.V., Klement'ev V.N., Vereshchagin A.V. Production of Marine Fuel Components by Extraction Treatment of Vacuum Gasosils and Gasosils from Secondary Oil Refining Processes (A Review) // *Pet. Chem.* 2023. V. 63. № 3. P. 489–509].
3. Максимов Н.М., Солманов П.С., Моисеев А.В., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Тимошкина В.В., Ве-

ревкин С.П., Пимерзин А.А. Селективная очистка легкого газойля каталитического крекинга N-метилпирролидоном с целью получения высокоплотного компонента реактивного топлива или жидкого органического носителя водорода // *Ж. прикладной химии*. 2021. Т. 94. № 4. С. 507–515. [Maksimov N.M., Solmanov P.S., Moiseev A.V., Eremina Yu.V., Zhilkina E.O., Timoshkina V.V., Verevkin S.P., Pimerzin A.A. Selective treatment of light catalytic cracking gasoil with N-methylpyrrolidone to obtain a high-density jet fuel component or a liquid organic hydrogen carrier // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. № 4. P. 501–508].

4. Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Экстракционные методы выделения серы и ее соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор) // *Ж. прикладной химии*. 2021. Т. 94. № 4. С. 411–433. [Katasonova O.N., Savonina E. Yu., Maryutina T.A. Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products (a review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 411–436].
5. Гайле А.А., Верещачгин А.В., Клементьев В.Н. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) // *Ж. прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 4. С. 411–435. [Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N. Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 1. Use of ionic liquids as extractants (a review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 453–475].
6. Гайле А.А., Верещачгин А.В., Клементьев В.Н. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) // *Ж. прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 5. С. 547–559. [Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N. Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 2. Use of organic solvents as extractants (a review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 583–592].
7. Kumar S., Srivastava V.C., Nanoti S.M. Extractive Desulfurization of gas oils: a perspective review for use in petroleum refineries // *Separation and Purification Reviews*. 2017. V. 46. P. 1–49.
8. Chandran D., Khalid M., Walvekar N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M. Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization. A review // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322.
9. Феттер Г., Костерс В.К. О критериях эффективности экстрагентов // *Труды VI Междунар. нефтяного конгресса*. Вып. 2–4. М.: ВНИИТЭнефтегаз, 1965. С. 223.
10. Гайле А.А., Лейтман Я.И. Зависимость селективности от структуры растворителей и разделяемых компонентов. I. О применимости уравнения Гаммета для оценки селективности ароматических растворителей // *Ж. физической химии*. 1967. Т. 41. № 11. С. 2886–2889.
11. Биттрих Г.-Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскуряков В.А., Семенов Л.В. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: Химия, 1987. 192 с.

12. Гайле А.А., Зуйков А.А., Семенов Л.В., Сомов В.Е. Электронная структура молекул полярных растворителей и их селективность при разделении углеводородных систем // Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций / Сб. трудов ООО "ПО "КИНЕФ". Под ред. А.А. Гайле и В.Е. Сомова. СПб.: "ИК Синтез", 1998. С. 30–45.
13. Гайле А.А., Проскураков В.А., Семенов Л.В., Пульцин М.Н., Парижска Н.В., Захаров А.П., Антер Ю.М., Солодова Н.И. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: справочник / Под ред. А.А. Гайле. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. 128 с.
14. Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. СПб.: Химиздат, 2019. 896 с.
15. Gmehling J., Menke J., Schiller M. Activity coefficients at infinite dilution. Pt. 3. C₉-C₉ Frankfurt/Main: DECHEMA, 1994. P. 919–1387.
16. Gmehling J., Menke J., Schiller M. Activity coefficients at infinite dilution. Pt. 4. C₁₀-C₃₆ Frankfurt/Main: DECHEMA, 1994. P. 1390–1844.
17. Gmehling J., Menke J. Activity coefficients at infinite dilution. Pt. 6. C₁₇-C₇₈ with D₂O and H₂O. Frankfurt/Main: DECHEMA, 2008. P. 2450–2741.
18. Deal C.H., Derr E.L. Selectivity and Solvency in Aromatic Recovery // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1964. V. 3. № 4. P. 394–399.
19. Hradetzky G., Wobst M., Vopel H., Bittrich H.-J. A comparison of the predictive capability of different group contribution methods // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 54. P. 133–145.
20. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.-J. Data of selective solvent: DMFA-NMC-NMP. Berlin: VEB Deutscher der Wissenschaften, 1989. 360 p.
21. Gu Z., Zhao W., Zheng Y., Shi J. // J. Chem. Eng. Chin. Univ. 1991. V. 5. P. 79.
22. Masalsceky T., Popescu R. Utilizarea coeficientilor de activitate la dilute infinita in studiul separarii hidrocarburilorolefinice si diolefinice // Rev. Chim. (Bucharest). 1976. V. 27. P. 292.
23. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. Получение экологически чистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 2. С. 14–15.
24. Muller E., Hohfeld G. Organ der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und kohlechemie // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. ver. Brennst.-Chem. 1971. Bd. 24. № 9. S. 573–578.
25. Верецагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Фатун Д.А. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан-арен (или гетероциклическое соединение) – N-метилпирролидон // Нефтепереработки и нефтехимия. 2017. № 11. С. 17–21.
26. Гайле А.А., Семенов Л.В. Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna – Merseburg. 1990. V. 32. № 4. S. 517–518.
27. Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич В.И. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 216 с.
28. Анчита Х., Снейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. СПб.: ЦОП "Профессия", 2012. 384 с.
29. Камешков А.В., Гайле А.А., Баймаков П.Ю., Петрова А.Э. Одноступенчатая и многоступенчатая экстракционная очистка легкого газойля установки замедленного коксования ОАО "Газпромнефть – Омский НПЗ" // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2022. № 60. С. 7–10.
30. Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р. Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном // Ж. прикладной химии. 2021. Т. 94. № 12. С. 1383–1389. [Kameshkov A.V., Gaile A.A., Ahmat M., Vorob'eva A.R. Extraction treatment of delayed coker heavy gas oil with N-methylpyrrolidone // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1635–1640].
31. Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В. Экстракционная очистка легких газойлей вторичных процессов переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 3. С. 15–19.

ТУРБУЛЕНТНАЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ПО ДАННЫМ ПРЯМОГО ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2024 г. Ю. Г. Чесноков^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: ygchesnokov@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 08.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

В работе изучается влияние чисел Рейнольдса и Прандтля на коэффициент турбулентной теплопроводности в плоском канале. Используются данные, полученные различными исследовательскими группами при помощи метода прямого численного моделирования. Показано, что отношение коэффициента турбулентной теплопроводности к коэффициенту молекулярной теплопроводности и числу Рейнольдса, вычисленному по динамической скорости, не является универсальной функцией безразмерного расстояния до стенки, как это вытекает из логарифмической формулы для профиля температуры и закона дефекта температуры, а зависит от чисел Рейнольдса и Прандтля. Получены соотношения, позволяющие оценить указанную величину при сравнительно больших значениях этих параметров.

Ключевые слова: турбулентные течения, теплообмен, коэффициент турбулентной теплопроводности

DOI: 10.31857/S0040357124020042, **EDN:** CULLEB

ВВЕДЕНИЕ

Изучение теплообмена между твердой стенкой и потоком жидкости или газа представляет большой как практический, так и теоретический интерес. Как правило, теплообмен протекает в условиях турбулентного режима течения. На закономерности теплообмена может оказывать влияние большое число факторов. Главные из них — это численные значения критериев Рейнольдса и Прандтля. Однако определенную роль может играть ряд побочных факторов, таких как степень шероховатости поверхности, влияние переменности физических характеристик жидкости или газа при изменении температуры, влияние на теплообмен естественной конвекции. В последние несколько десятилетий для изучения теплообмена турбулентного потока со стенкой получил распространение метод прямого численного моделирования [1–9]. Первоначально расчеты проводились лишь при сравнительно небольших значениях чисел Рейнольдса и Прандтля [1–3]. Позднее, благодаря быстрому увеличению быстродействия и оперативной памяти компьютеров, область значений этих параметров была суще-

ственно расширена [6–9]. К числу достоинств метода прямого численного моделирования можно отнести то обстоятельство, что влияние различных побочных факторов на протекание процесса теплообмена может быть полностью исключено. Кроме того, при расчетах можно определить такие величины, как, например, поток теплоты за счет турбулентного перемешивания, которые весьма сложно находить экспериментально.

В силу указанных причин во многих работах [10–17] результаты, полученные при помощи метода прямого численного моделирования, использовались для изучения различных аспектов процесса теплообмена турбулентного потока со стенкой. Большой интерес представляет исследование влияния чисел Рейнольдса и Прандтля на изменение коэффициента турбулентной теплопроводности в зависимости от расстояния до стенки. Располагая такой информацией, можно производить расчеты теплообмена потока со стенкой. Цель работы заключается в изучении такого влияния на основе данных прямого численного моделирования, полученных различными авторами.

КОЭФФИЦИЕНТ ТУРБУЛЕНТНОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ В ЛОГАРИФМИЧЕСКОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Данные прямого численного моделирования, упомянутые выше [1–9], относятся к теплоотдаче в плоском канале на установившемся участке. Введем в рассмотрение декартову систему координат (x, y, z) , ось x которой направлена по направлению течения, ось y — перпендикулярно стенке, а ось z — перпендикулярно к плоскости движения. Начало координат располагается на стенке канала. В силу симметрии осредненная скорость жидкости имеет единственную ненулевую составляющую — проекцию на ось x . Обозначим эту величину через U . Осредненную температуру обозначим через T , а пульсационную составляющую температуры — через t . Через v обозначим проекцию на ось y пульсационной составляющей скорости. Для рассматриваемого случая уравнение переноса теплоты имеет вид:

$$U \frac{\partial T}{\partial x} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial \overline{vt}}{\partial y}.$$

Черта над символом обозначает операцию усреднения, $a = \lambda / (c_p \rho)$ — коэффициент теплопроводности, λ — коэффициент теплопроводности, c_p — удельная теплоемкость.

В работах по прямому численному моделированию процесса переноса теплоты в плоском канале на стенке канала задавался постоянный удельный тепловой поток q . В этом случае на установившемся участке температура изменяется по линейному закону в продольном направлении, а производную $\partial T / \partial x$ можно определить при помощи уравнения теплового баланса:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{q}{\rho c_p U_b h}.$$

Здесь h — полуширина канала, $U_b = \frac{1}{h} \int_0^h U dy$ — средняя по сечению канала скорость жидкости. В итоге уравнение переноса теплоты запишется так:

$$\frac{qU}{\rho c_p U_b h} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \frac{\partial \overline{vt}}{\partial y}.$$

Второе слагаемое в правой части этого уравнения имеет смысл переноса теплоты за счет турбулентного перемешивания. Вместо неизвестной величины $\overline{vt}$ часто вводят в рассмотрение коэффициент турбулентного переноса теплоты a_t по формуле:

$$a_t = - \frac{\overline{vt}}{dT / dy}.$$

Как известно (см., например, [18]), в окрестности стенки справедлив так называемый закон стенки. В соответствии с этим законом зависимость скорости от расстояния до стенки в безразмерных переменных, так называемых переменных стенки, в некоторой окрестности стенки является универсальной. При переходе к безразмерным переменным в качестве масштабов скорости и длины выбираются так называемые динамическая скорость u_τ и динамическая длина l_τ , которые определяются при помощи формул: $u_\tau = \sqrt{\tau / \rho}$, $l_\tau = \nu / u_\tau$. Здесь τ — напряжение трения на стенке, ρ и ν — плотность и кинематическая вязкость жидкости соответственно. Аналогичный закон справедлив также и для температуры. В качестве масштаба температуры используется так называемая динамическая температура T_τ , которая определяется по формуле: $T_\tau = q / (\rho c_p u_\tau)$. Соответствующие безразмерные переменные принято обозначать при помощи надстрочного индекса “+”. Определим безразмерную температуру ϑ^+ при помощи формулы:

$$\vartheta^+ = (T_w - T) / T_\tau.$$

Здесь T_w — осредненная температура на стенке. В соответствии с законом стенки для температуры безразмерная температура в окрестности стенки зависит от безразмерного расстояния до стенки $y^+ = y / l_\tau$ и числа Прандтля $Pr = \nu / a$, а от числа Рейнольдса не зависит. Как показано в работе [15], имеются определенные отклонения от этого закона. С другой стороны, в некоторой окрестности оси канала выполняется так называемый закон дефекта температуры. Согласно этому закону величина $\vartheta_0^+ - \vartheta^+$ зависит только от $Y = y / h$, а от чисел Рейнольдса и Прандтля не зависит. Здесь ϑ_0^+ — безразмерная температура на оси канала. Отклонения от этого закона обсуждаются в [14]. Кадер и Яглом [19] показали, что в том случае, когда в некоторой области справедлив закон стенки, так и закон дефекта температуры, профиль температуры в ней должен быть логарифмическим:

$$\vartheta^+ = \frac{1}{k_t} \ln y^+ + B.$$

Здесь k_t — универсальная постоянная, а величина B зависит от числа Прандтля.

Уравнение переноса теплоты в безразмерных переменных принимает вид:

$$\frac{1}{Pr} \frac{d^2 \vartheta^+}{dy^{+2}} - \frac{d \overline{v^+ t^+}}{dy^+} + \frac{U^+}{Re_\tau U_b^+} = 0. \quad (1)$$

Здесь $Re_\tau = u_\tau h / \nu$ — число Рейнольдса, определенное по динамической скорости и полуши-

рине канала. На стенке канала при $y^+ = 0$ выполняются соотношения: $U^+ = v^+ t^+ = \vartheta^+ = 0$, $d\vartheta^+ / dy^+ = \text{Pr}$. Интегрируя уравнение (1) один раз по y^+ , получим:

$$\frac{1}{\text{Pr}} \frac{d\vartheta^+}{dy^+} - \overline{v^+ t^+} = 1 - \int_0^{y^+} U^+ dy^+ / \int_0^{h^+} U^+ dy^+. \quad (2)$$

Выражение для коэффициента турбулентной теплопроводности в безразмерных переменных записывается так:

$$\frac{a_t}{a} = - \frac{\overline{v^+ t^+}}{d\vartheta^+ / dy^+}.$$

В соответствии с (2) для этой величины получается следующее выражение:

$$\frac{a_t}{a} = \frac{1}{d\vartheta^+ / dy^+} \left(1 - \int_0^{y^+} U^+ dy^+ / \int_0^{h^+} U^+ dy^+ \right) - \frac{1}{\text{Pr}}.$$

Если число Прандтля не является малым, вне вязкого подслоя и буферной зоны, первое слагаемое в левой части уравнения (2), которое описывает перенос теплоты за счет теплопроводности, мало, по сравнению со вторым слагаемым, описывающим перенос теплоты в результате турбулентного перемешивания. Правая часть (2) от числа Прандтля не зависит. Там, где профиль температуры является логарифмическим, $(d\vartheta^+ / dy^+)^{-1} = k_t y^+$. В этом случае вне узкой зоны вблизи стенки зависимость величины a_t / a от расстояния до стенки не содержит число Прандтля. В работе [3] для правой части уравнения (2) предложено следующее эмпирическое выражение:

$$1 - \int_0^{y^+} U^+ dy^+ / \int_0^{h^+} U^+ dy^+ = 1 - Y + bY(1 - Y)^2, \quad (3)$$

где коэффициент b порядка 0.4 (в работе [16] $b = 0.35$). Тогда в той области, где профиль температуры является логарифмическим, зависимость величины $a_t / (a \text{Re}_\tau)$ от Y должна быть универсальной, т. е. не содержать чисел Рейнольдса и Прандтля. Если воспользоваться эмпирической аппроксимацией (3), получим:

$$\frac{a_t}{a \text{Re}_\tau} = k_t Y \left(1 - Y + bY(1 - Y)^2 \right) - \frac{1}{\text{PrRe}_\tau}. \quad (4)$$

Это соотношение не справедливо в окрестности стенки и в окрестности оси канала, где профиль скоростей не является логарифмическим. Однако в этой области справедлив закон стенки, согласно которому $d\vartheta^+ / dy^+ = \text{Re}_\tau^{-1} d\vartheta^+ / dY$. Второй множитель в правой части не зависит от

чисел Рейнольдса и Прандтля. Поэтому и в этой области зависимость величины $a_t / (a \text{Re}_\tau)$ от Y должна быть универсальной. В соответствии с (4) максимальное значение величины $a_t / (a \text{Re}_\tau)$ достигается при $Y = 0.5338$ (при $b = 0.35$).

ВЛИЯНИЕ ЧИСЕЛ РЕЙНОЛЬДСА И ПРАНДТЛЯ НА ТУРБУЛЕНТНУЮ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ПО ДАННЫМ ПРЯМОГО ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Данные прямого численного моделирования [2–9] позволяют произвести расчет зависимости коэффициента турбулентной теплопроводности от расстояния до стенки. В тех случаях, когда зависимости величины $d\vartheta^+ / dy^+$ от координаты y^+ отсутствуют, значения производной определялись путем численного дифференцирования зависимости $\vartheta^+(y^+)$. На рис. 1 построены зависимости коэффициента турбулентной теплопроводности от расстояния до стенки при фиксированном значении числа Рейнольдса и различных значениях числа Прандтля. Все кривые имеют сходный характер. Коэффициент турбулентной теплопроводности увеличивается от 0 на стенке до некоторого максимального значения, а затем медленно уменьшается. При сравнительно малых значениях числа Прандтля коэффициент турбулентной теплопроводности с ростом числа Прандтля увеличивается. Однако при увеличении этого параметра зависимость от него становится слабой. Графики при $\text{Pr} = 0.5$ и при $\text{Pr} = 2$ почти совпадают.

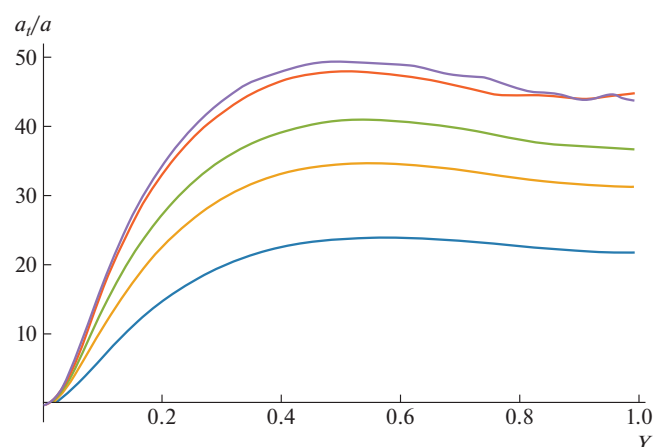


Рис. 1. Зависимости коэффициента турбулентной теплопроводности от расстояния до стенки при различных значениях числа Прандтля. Все графики построены при $\text{Re}_\tau = 498$ по данным работ [7–9]. Синяя, желтая, зеленая, красная и фиолетовые кривые соответствуют значениям числа Прандтля 0.002, 0.005, 0.1, 0.5 и 2.0 соответственно.

Обозначим через p максимальное значение величины a_t / a , а через m – среднее по сечению значение, которое вычисляется по формуле:

$$m = -\frac{1}{h^+} \int_0^{h^+} \frac{\overline{v^+ t^+}}{d\vartheta^+ / dy^+} dy^+.$$

При фиксированном значении числа Прандтля в соответствии с результатами предыдущего раздела величины p / Re_τ и m / Re_τ не должны зависеть от Re_τ . Данные прямого численного моделирования (рис. 2) показывают, что это не так. Величина $(p - m) / \text{Re}_\tau$ от Re_τ зависит, причем эта зависимость не является монотонной. По этой причине ничего нельзя сказать о том, будут ли величины p / Re_τ и m / Re_τ стремиться к какому-либо конечному пределу при увеличении Re_τ . Значение координаты точки, где достигается максимальное значение коэффициента турбулентной теплопроводности, по данным прямого численного моделирования трудно определить достаточно точно. При $\text{Pr} = 0.71$ имеется довольно большой разброс значений этой величины в диапазоне от 0.49 до 0.68. Среднее значение равно 0.564.

При расчетах обычно используют число Рейнольдса, которое определяется по эквивалентному диаметру и средней по сечению скорости. Для плоского канала эквивалентный диаметр равен $4h$, и выражение для указанного числа Рейнольдса имеет вид:

$$\text{Re} = \frac{4U_b h}{\nu}.$$

Формулы, связывающие между собой величины Re_τ и Re , имеются в работе [20]. Рис. 3 показывает, что зависимость величины $(p - m) / \text{Re}$

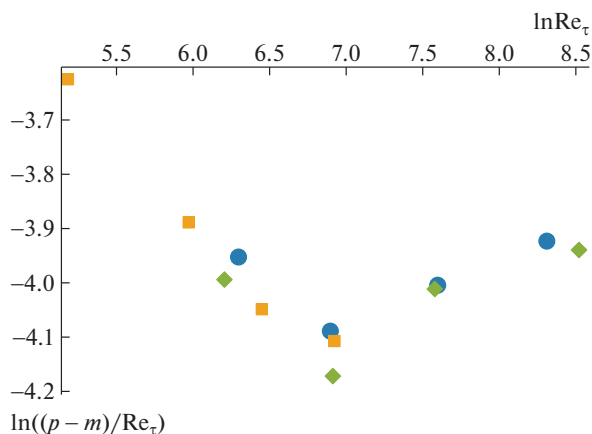


Рис. 2. Влияние числа Рейнольдса Re_τ на разность максимального и среднего значений коэффициента турбулентной теплопроводности при $\text{Pr} = 0.71$. Синие кружки построены по данным [6], Желтые квадратики – по данным [2–5], зеленые ромбы – по данным [7–9].

является Re монотонной. Она неплохо описывается при помощи формулы:

$$\frac{p-m}{\text{Re}} = 0.000195 + \frac{15.4}{\text{Re}^{1.19}}. \quad (5)$$

При $\text{Re} > 79000$ значения величины $\frac{p-m}{\text{Re}}$ не более чем на 7.2% отличаются от среднего значения 0.000205. Формула, которая позволяет рассчитать среднее значение турбулентной теплопроводности, такова:

$$\frac{m}{\text{Re}} = 0.000862 + \frac{0.212}{\text{Re}^{0.671}}. \quad (6)$$

Число Рейнольдса оказывает различное влияние на турбулентную теплопроводность при различных значениях числа Прандтля (рис. 4). При $\text{Pr} > 0.1$ при увеличении числа Рейнольдса среднее значение турбулентной теплопроводности, отнесенное к числу Рейнольдса, уменьшается, при $\text{Pr} < 0.1$ – увеличивается,

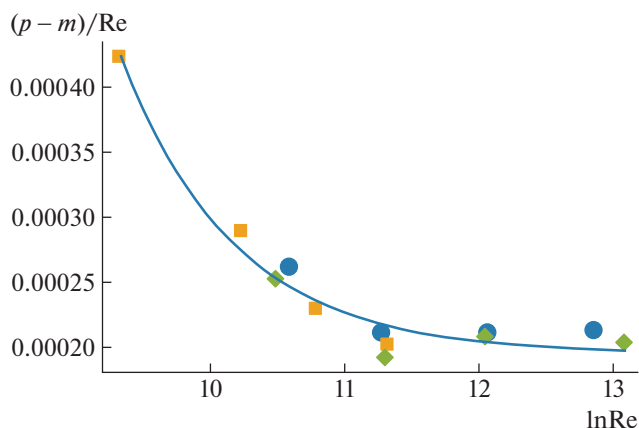


Рис. 3. Зависимость величины $\frac{p-m}{\text{Re}}$ от $\ln \text{Re}$ при $\text{Pr} = 0.71$. Обозначения символов как на предыдущем рисунке. Кривая построена по формуле (5).

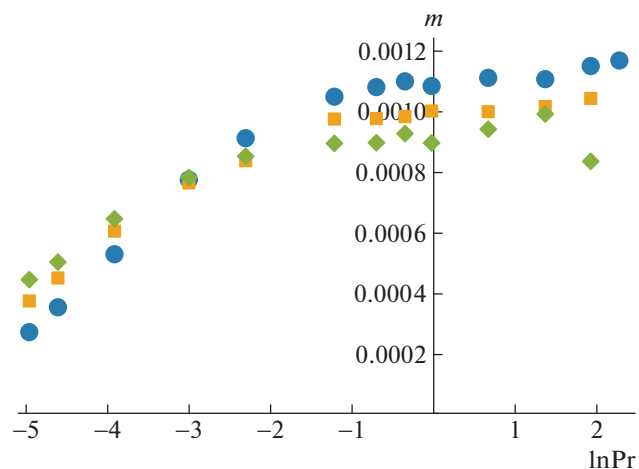


Рис. 4. Зависимости величины m/Re от $\ln \text{Pr}$ по данным работ [7–9]. Синие кружки построены при $\text{Re} = 36000$, желтые квадратики – при $\text{Re} = 82000$, зеленые ромбы – при $\text{Re} = 172000$.

а при $Pr = 0.1$ практически не зависит от числа Рейнольдса. При сравнительно малых числах Прандтля среднее значение турбулентной теплопроводности при увеличении числа Прандтля увеличивается, а при $Pr > 0.5$ почти постоянно. Например, при $Re = 172000$ величина m / Re мало отличается от 0.00918.

РАСЧЕТ ТУРБУЛЕНТНОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

Полученные результаты можно использовать для расчета турбулентной теплопроводности при сравнительно больших значениях чисел Рейнольдса и Прандтля. Приближенную формулу для расчета турбулентной теплопроводности можно построить следующим путем. Обозначим через $\eta = 1 - Y$ безразмерное расстояние от рассматриваемой точки до оси канала. Турбулентная теплопроводность в силу симметрии должна быть четной функцией координаты η и обращаться в нуль на стенках канала. Простейшее выражение такого типа имеет следующий вид:

$$\frac{a_t}{aRe} = c_1(1 - \eta^2)(\eta^2 + c_2). \quad (7)$$

Здесь c_1 и c_2 — безразмерные постоянные. Эти постоянные можно определить следующим образом. В некоторой точке с координатой Y_m турбулентная теплопроводность максимальна. Например, при $Pr = 0.71$ среднее значение $Y_m = 0.564$. Но производная от правой части (7) обращается в нуль при $\eta = \sqrt{(1 - c_2) / 2}$. Отсюда $c_2 = 1 - 2(1 - Y_m)^2$. Интегрирование (7) по ширине канала дает:

$$\frac{m}{Re} = \frac{2c_1(5c_2 + 1)}{15}.$$

По этой формуле можно найти c_1 , зная m и c_2 . При $Pr = 0.71$ $c_2 = 0.62$. Если при $Re = 172000$ определить по указанной методике c_1 , получим: $c_1 = 0.000169$. Как показывает рис. 5, формула (7) неплохо описывает зависимость коэффициента турбулентной теплопроводности от расстояния до стенки.

Эта методика может быть использована при $Pr = 0.71$ и при других значениях числа Рейнольдса, причем величина m может быть найдена по формуле (6). Так как при $Pr > 0.5$ среднее значение величины m почти не зависит от величины числа Прандтля, аналогичный расчет коэффициента турбулентной теплопроводности возможен и в этом случае.

Если коэффициент турбулентной теплопроводности известен, уравнение (1) позволяет рассчитать профиль температуры. Его необхо-

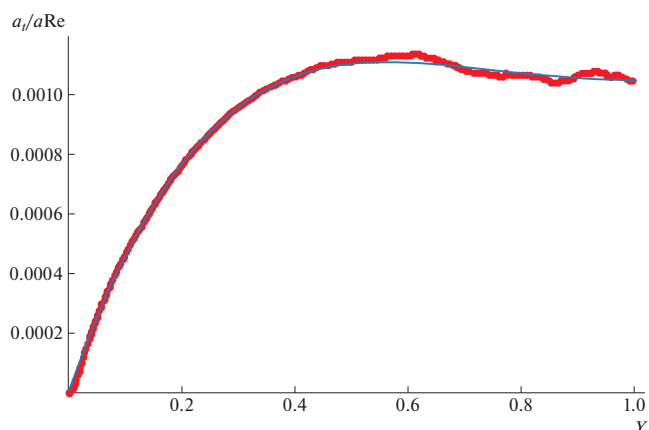


Рис. 5. Зависимости коэффициента турбулентной теплопроводности от расстояния до стенки при $Re = 172000$ и $Pr = 0.71$. Красные точки построены по данным прямого численного моделирования [7–9], синяя линия — по формуле (7), где $c_1 = 0.000169$ и $c_2 = 0.62$.

димо рассматривать совместно с уравнением для продольной составляющей скорости жидкости. В силу нелинейности указанных уравнений, решение должно строиться численными методами. Построив такое решение, можно вычислить и коэффициент теплоотдачи. Однако более удобно для этой цели использовать полуэмпирические формулы работы [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано в работе, в той области, где профиль температуры является логарифмическим, а также там, где справедлив закон дефекта температуры, зависимость коэффициента турбулентной теплопроводности, отнесенного к коэффициенту теплопроводности и числу Рейнольдса Re_τ , от безразмерного расстояния до стенки Y , должна быть универсальной. Анализ данных прямого численного моделирования показывает, что имеется зависимость указанной величины от чисел Рейнольдса и Прандтля. Предложены формулы, которые позволяют рассчитать коэффициент турбулентной теплопроводности при сравнительно больших значениях чисел Рейнольдса и Прандтля.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	коэффициент теплопроводности, $м^2/с$
a_t	коэффициент турбулентной теплопроводности, $м^2/с$
b	безразмерный коэффициент
B	безразмерный коэффициент
c_1, c_2	безразмерные коэффициенты
c_p	удельная теплоемкость, $Дж/(кг \cdot К)$

h	полуширина канала, м
k_t	безразмерный коэффициент
l_t	динамическая длина, м
m	среднее значение коэффициента турбулентной теплопроводности, безразмерное
p	максимальное значение коэффициента турбулентной теплопроводности, безразмерное
q	удельный поток теплоты, Вт/м ²
t	пульсационная составляющая температуры, К
T	осредненная температура, К
T_t	динамическая температура, К
U	осредненная скорость, м/с
u_t	динамическая скорость, м/с
v	проекция на нормаль к стенке пульсационной составляющей скорости, м/с
Y	безразмерное расстояние до стенки
Y_m	расстояние от стенки до точки, где турбулентная теплопроводность максимальна, безразмерное
x, y, z	декартовы координаты, м
η	безразмерное расстояние до оси
ϑ	безразмерная температура
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)
∞	коэффициент вязкости, Па с
ν	кинематическая вязкость, м ² /с
ρ	плотность, кг/м ³
τ	напряжение трения на стенке, Па
Pr	число Прандтля
Re	число Рейнольдса
Re_t	число Рейнольдса, рассчитанное по динамической скорости

ИНДЕКСЫ

+	переменные стенки
---	-------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasagi N., Tomita Y., Kuroda A. Direct numerical simulation of passive scalar field in turbulent channel flow // ASME J. Heat Transf. 1992. V. 144. P. 598–606.
2. Kawamura H., Oshaka K., Abe H., Yamamoto K. DNS of turbulent heat transfer in channel flow with low to medium-high Prandtl number fluid // Int. J. Heat and Fluid Flow. 1998. V. 19. P. 482–491.
3. Kawamura H., Abe H., Matsuo Y. DNS of turbulent heat transfer in channel flow with respect to Reynolds and Prandtl number effects // Int. J. Heat and Fluid Flow. 1999. V. 20. P. 196–207.
4. Abe H., Kawamura H., Matsuo Y. Surface heat-flux fluctuations in a turbulent channel flow up to $Re_t = 1020$ with $Pr = 0.025$ and 0.71 // Int. J. Heat and Fluid Flow. 2004. V. 25. P. 404–419.
5. Kozuka M., Seki Y., Kawamura H. DNS of turbulent heat transfer in a channel flow with a high spatial resolution // Int. J. Heat Fluid Flow. 2009. V. 30. P. 514–524.
6. Pirozzoli S., Bernsrdini M., Orlandi P. Passive scalars in turbulent channel flow at high Reynolds number // J. Fluid Mech. 2016. V. 788. P. 614–639.
7. Llesma-Rodriguez F., Hoyas S., Pérez-Quiles M.J. Influence of the computational domain on DNS of turbulent heat transfer up-to $Re_\tau = 2000$ for $Pr = 0.71$ // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 122. P. 983–992.
8. Alcántara-Ávila A., Hoyas S., Pérez-Quiles M.J. DNS of thermal channel flow up to $Re_\tau = 2000$ for medium to low Prandtl numbers // Int. J. Heat Mass Transf. 2018. V. 127. P. 349–361.
9. Alcantara-Avila, F., Hoyas, S., Perez-Quiles, M.J. Direct Numerical Simulation of thermal channel flow for $Re_\tau = 5000$ and $Pr = 0.71$ // J. Fluid Mech. 2021. V. 916. A 29.
10. Wei T., Fife P., Klewicki J., McMurty P. Scaling heat transfer in fully developed turbulent channel flow // Int. J. Heat Mass Transf. 2005. V. 48. P. 5284–5296.
11. Abe H., Antonia R.A., Kawamura H. Correlation between small-scale velocity and scalar fluctuations in a turbulent channel flow // J. Fluid Mech. 2009. V. 627. P. 1–32.
12. Antonia R.A., Abe H., Kawamura H. Analogy between velocity and scalar fields in a turbulent channel flow // J. Fluid Mech. 2009. V. 628. P. 241–268.
13. Seena A., Afzal N. Power law velocity and temperature profiles in a fully developed turbulent channel flow // Trans. ASME J. Heat Trans. 2008. V. 130. 091701.
14. Chesnokov Yu.G. Deviation from the temperature-defect law // Russian J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 2. P. 220–224. [Чесноков Ю.Г. Отклонения от закона дефекта температуры // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 2. С. 239–245.]
15. Chesnokov Yu.G. On the wall law for temperature // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 2. P. 247–251. [Чесноков Ю.Г. О законе стенки для температуры // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 2. С. 230–234.]
16. Abe H., Antonia R.A. Mean temperature calculations in a turbulent channel flow for air and mercury // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 132. P. 1152–1165.
17. Wei T. Heat transfer regimes in fully developed plane-channel flows // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 133. P. 393–404.
18. Davidson P.A. Turbulence. An Introduction for Scientists and Engineers. New York: Oxford University Press. 2004.
19. Kader B.A., Yaglom A.M. Heat and mass transfer laws for fully developed wall flows // Int. J. Heat Mass Transfer. 1972. V. 15. P. 2329–2351.
20. Чесноков Ю.Г. Зависимость от критерия Рейнольдса интегральных характеристик течения в плоском канале // Изв. С.-Петербургского гос. технологического института (техн. университета). 2016. № 36. С. 104–107.
21. Чесноков Ю.Г. Расчет теплоотдачи в плоском канале при турбулентном режиме течения // Изв. С.-Петербургского гос. технологического института (техн. университета). 2023. № 67. С. 65–68.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МИКРОРЕАКТОРНОГО СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BiVO_4

© 2024 г. Д. П. Еловигов^{a, b, *}, И. В. Макушева^{c, d}, С. М. Тиханова^{c, d},
М. В. Томкович^c, О. В. Проскурина^{c, d}, Р. Ш. Абиев^{a, c, d}, В. В. Гусаров^c

^a Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

^c Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

^d Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

* syncdima@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

Проведен микрореакторный синтез ванадата висмута с вариацией расходов растворов и концентраций реагентов в них. При повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л (при расходах растворов 1.5 л/мин) наблюдается увеличение размеров кристаллитов с ~ 37 до ~ 76 нм. При повышении расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов, так и доли моноклинной и тетрагональной фаз ванадата висмута для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л отличаются несущественно (в пределах погрешности). Это означает, что производительности 1.5 л/мин достаточно для обеспечения необходимого качества микросмешения. Увеличение расхода растворов приводит к более интенсивному микросмешению, что, в свою очередь, наряду с концентрацией солей, влияет на размеры и морфологию частиц, а далее, на ширину запрещенной зоны, и, как следствие, на фотокаталитическую активность полученных частиц. Для одного и того же расхода исходных растворов лучшие фотокаталитические характеристики демонстрируют образцы, полученные при меньшей концентрации исходных реагентов, что обеспечивает большую долю моноклинной фазы BiVO_4 и меньший размер кристаллитов этой фазы. Показана возможность контролируемого микрореакторного синтеза ванадата висмута с заданным фазовым составом, морфологией и размерами кристаллитов.

Ключевые слова: соосаждение, ванадат висмута, фотокатализ, микрореакторный синтез, микросмешение, закрытые потоки

DOI: 10.31857/S0040357124020052, **EDN:** CUEVJP

ВВЕДЕНИЕ

Ванадат висмута BiVO_4 является востребованным красителем и перспективным фотокатализатором, представляет собой стабильное, нетоксичное соединение, обладая ионной проводимостью и сегнетоэластическими свойствами [1]. На сегодняшний день у него известны три кристаллические модификации: моноклинная, тетрагональная и ромбическая. Особый интерес представляет способность моноклинной модификации ванадата висмута к разложению органических соединений под действием видимой части спектра солнечного излучения [2]. Двухфазный композит, состоящий из моноклинного и тетрагонального BiVO_4 , является конкурентоспособным в этом плане [3]. Фо-

токаталитическая активность материалов на основе BiVO_4 в значительной степени зависит от их допирования [4–6], размера, морфологии, удельной поверхности частиц [7–9], условий фотокатализа [10]. Характеристики материалов напрямую зависят от условий формирования ванадата висмута и дополнительной его обработки.

Перспективными низкотемпературными методами формирования моноклинной модификации BiVO_4 и материалов на ее основе являются методы соосаждения в различных вариациях [11–13], гидротермальной обработки [14–16], в том числе с использованием ПАВ [17], микроволнового нагрева гидротермального флюида [18] и ультразвукового воздействия [19], а также золь-гель метода [20, 21].

Одним из активно развивающихся подходов при получении оксидных наноматериалов является использование микрореакторных технологий [22–25]. Изменения способов, условий и параметров микрореакторного смешения растворов реагентов в широких пределах открывают новые возможности по варьированию состава, строения, морфологии, размеров кристаллитов и частиц [26–28]. В связи с перечисленными причинами целью работы является изучение влияния условий микрореакторного смешения на формирование BiVO_4 и фотокаталитические свойства синтезированных частиц.

Качество микросмешения (на уровне, близком к молекулярному или ионному) играет ключевую роль в быстропотекающих реакциях, в том числе при соосаждении [29]. В работе [30] представлены результаты сравнения качества микросмешения в микрореакторах восьми типов. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время микросмешения τ , тогда как удельная скорость диссипации энергии ϵ оказывает решающее влияние. Вместе с тем разброс времени микросмешения при фиксированном значении ϵ достигал один-два порядка для различных типов микрореакторов. Это означает, что на качество микросмешения, а значит, и на свойства получаемого продукта существенное влияние оказывают геометрия реактора, а также организация потоков реагирующих растворов.

На кафедре оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ (ТУ), совместно с коллегами из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН была разработана серия микрореакторов с закрученными и пульсирующими потоками [31], в том числе двухступенчатый микрореактор (условное название “микро-ВСА-2”) [32], позволяющий проводить синтез при интенсивном смешении растворов как в одну, так и в две стадии.

По существу, синтез в микрореакторах является разновидностью соосаждения при интенсивном смешении. В работах [33, 34] продемонстрированы существенные преимущества двухступенчатого микрореактора с точки зрения качества микросмешения: индекс сегрегации X_s оказался существенно зависящим от значений расходов подаваемых растворов и изменялся от 0.01 до 0.002, что соответствует улучшению качества микросмешения от 50 до 250 раз, по сравнению с реактором с магнитной мешалкой. Это означает, что условия микросмешения в микрореакторе микро-ВСА-2 значительно лучше, чем в реакторах с мешалкой, традиционно используемых в методах прямого и обратного соосаждения.

На рис. 1 изображена схема двухступенчатого микрореактора микро-ВСА-2, использованного

в данной работе, с указанием зоны интенсивного смешения (зона верхней горловины). В перспективе возможно использование данного аппарата для проведения смешения с другими растворами в зоне нижней горловины. Расчетное время пребывания в зоне горловины в исследованном интервале расходов составляет от 4.7 до 10 мс, в результате чего в зоне интенсивного смешения успевает произойти соосаждение, нуклеация, а последующее расширение потока в диффузоре и гравитационная сепарация частиц от жидкости в приемной емкости препятствуют ускоренному росту частиц, образованию агломератов и агрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали пятиводный $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ч. д. а.), NH_4VO_3 (ч. д. а.), HNO_3 (ос.ч.) и NaOH (х.ч.). Раствор I – щелочной раствор NH_4VO_3 ($\text{pH} \sim 14$), объемом 400 мл, был приготовлен растворением навески в 0.24 моль/л водном растворе NaOH , при перемешивании (800 об/мин) в течение 15 мин в высоком стакане, объемом 500 см³. Раствор II – кислый раствор ($\text{pH} \sim 1$), объемом 400 мл, приготовлен путем растворения навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в 13.4 мл HNO_3 с концентрацией 6 моль/л и доведении объема раствора добавлением дистиллированной воды до 400 мл, при перемешивании магнитным якорем (800 об/мин). Приготовленные растворы:

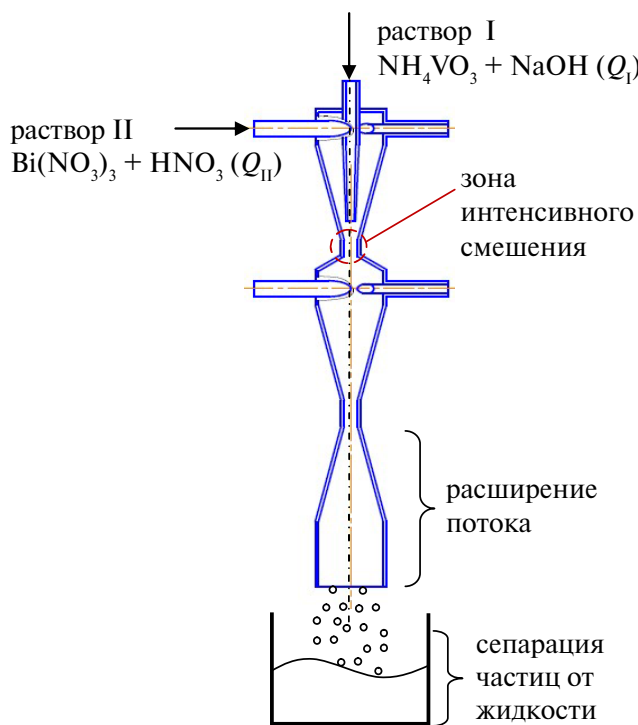


Рис. 1. Схема двухступенчатого микрореактора с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2). В скобках указаны обозначения расходов.

I — NH_4VO_3 и II — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, с молярными концентрациями реагентов 0.01, 0.02 и 0.03 моль/л использовались для синтеза BiVO_4 в стехиометрическом атомном соотношении Bi: V = 1: 1 в микрореакторной установке при двух значениях объемных расходов растворов: 1.5 и 3.2 л/мин; температура растворов 23 °С. Раствор I подавался в осевой патрубков, а раствор II — в тангенциальный (рис. 1), расходы растворов I и II в каждом опыте были одинаковыми ($Q_I = Q_{II}$). Подача растворов осуществлялась двумя шестеренными насосами TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 10 бар. Для определения объемных скоростей подачи растворов использовали два расходомера Badger Meter (серия M-2000, Чехия) с диаметром проточной части 8 мм, пределами измерения расхода 100–8000 мл/мин с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$. Выходы расходомеров и манометров были подключены к аналого-цифровому преобразователю L-Card-14-140, связанному с ноутбуком, оснащенный программным обеспечением PowerGraph, необходимым для сбора, записи и обработки измеренных данных. Величина pH суспензии после осаждения, которую измеряли pH-метром Ohaus Starter 2100, составляла 2.7 ± 0.2 .

Определение морфологии, размеров частиц и элементного состава образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа Oxford Instruments.

Рентгенодифракционные измерения порошковых образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН 8 (Россия), работающем в геометрии Брэгга — Брентано. Монохроматизация излучения (Cu-K_α дублетная рентгеновская линия) проводилась с помощью никелевого K_β -фильтра. Измерения проводились в симметричном 2θ - θ режиме (с углом дифракции 2θ и углом θ отражения рентгеновских лучей от поверхности образца) при комнатной температуре (25°C).

При идентификации кристаллических фаз использовали порошковые базы данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) и Crystallography Open Database (COD).

Светопоглощающую способность образцов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области, спектры были записаны при комнатной температуре в диапазоне 300–1000 нм с использованием интегрирующей сферы AvaSphere-30-Refl. Энергия запрещенной зоны (E_g) рассчитывалась по графику функции Кубелки — Мунка.

Фотокаталитическую активность образцов изучали в процессе фотокаталитической деградации метилового фиолетового при действии видимым светом $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм. Навеску 3.0 мг катализатора суспендировали в 1 мл дистиллированной воды и добавляли к раствору метилового фиолетового (6 ммоль/л). Перед облучением видимым светом реакционные растворы (60 мл) перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течение 30 мин для обеспечения адсорбционно-десорбционного равновесия. В ходе фотокаталитических испытаний каждые 15 мин отбирали по 2 мл пробы для спектрофотометрического определения концентрации красителя с использованием источника света AvaLight-XE и спектрометра AvaSpec-ULS2048.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые рентгенодифракционные данные образцов, полученных в результате взаимодействия растворов реагентов в условиях микрореакторного смешения, показали наличие рефлексов BiVO_4 в двух кристаллических модификациях: моноклинная ($m\text{-BiVO}_4$) и тетрагональная ($t\text{-BiVO}_4$) (рис. 2). По результатам элементного анализа (табл. 1) соотношение Bi к V в этих образцах практически не зависит от условий микрореакторного смешения (примерно 1:1 во всех случаях) и соответствует стехиометрии соединения состава BiVO_4 .

Табл. 1. Элементный анализ образцов, полученных при различных условиях микрореакторного смешения реагентов в микро-BCA-2

Номер образца	Условия синтеза		Элементный состав, ат. %		Соотношение Bi:V
	$Q_I = Q_{II}$, л/мин	C_M , моль/л	Bi	V	
1	1.5	0.01	52 ± 3	48 ± 3	1.08
2	1.5	0.02	53 ± 3	47 ± 3	1.13
3	1.5	0.03	53 ± 2	47 ± 2	1.13
4	3.2	0.01	50 ± 2	50 ± 2	1.00
5	3.2	0.02	51 ± 2	49 ± 2	1.04
6	3.2	0.03	54 ± 3	46 ± 3	1.17

Размеры кристаллитов моноклинной модификации $m\text{-BiVO}_4$ в значительной степени зависят от условий микрореакторного смешения растворов реагентов (рис. 3). В частности, наблюдается увеличение средних размеров кристаллитов от ~ 37 до ~ 76 нм при повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л, соответственно, в условиях микрореакторного смешения с объемной подачей потоков 1.5 л/мин. При повышении

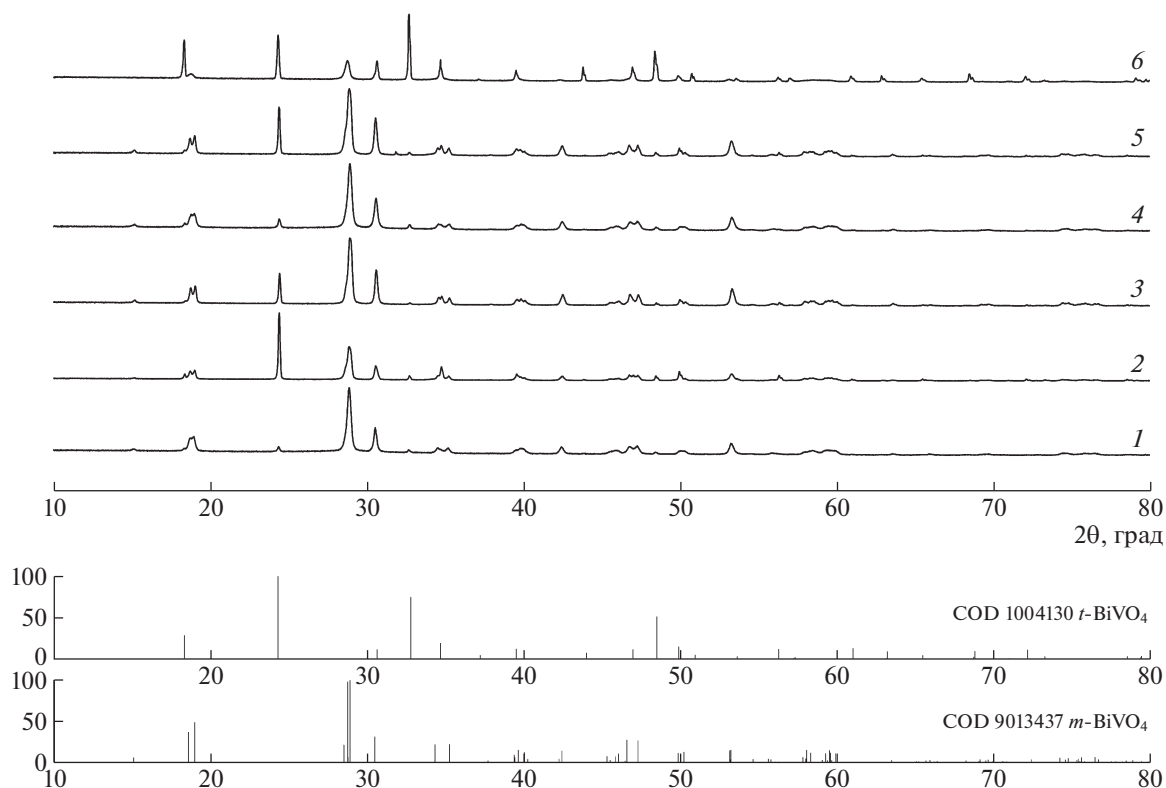


Рис. 2. Дифрактограммы образцов BiVO_4 1–6, полученных в различных условиях микрореакторного смешения реагентов. COD – Crystallography Open Database.

расхода (и скорости) потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов (рис. 3), так и доли фаз (рис. 4) не сильно отличаются для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л, с учетом погрешности определения. Значительные изменения размеров кристаллитов (с ~ 76 до ~ 31 нм) и доли моноклинной фазы (с 80 до 36 мол.%), связанные с повышением расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин, наблюдаются в условиях микрореакторного смешения растворов с концентрацией реагентов 0.03 моль/л. Вероятно,

это явление можно объяснить ограниченностью роста кристаллитов $m\text{-BiVO}_4$ при коротком времени их пребывания в зоне интенсивного смешения (~ 4.7 мс при 3.2 л/мин против 10 мс при 1.5 л/мин), что особенно существенно для случая повышенной концентрации реагентов в реакционной среде (0.03 моль/л), при котором идет быстрое массовое образование критических зародышей моноклинного BiVO_4 , конкурирующих в своем росте с частицами тетрагонального BiVO_4 .

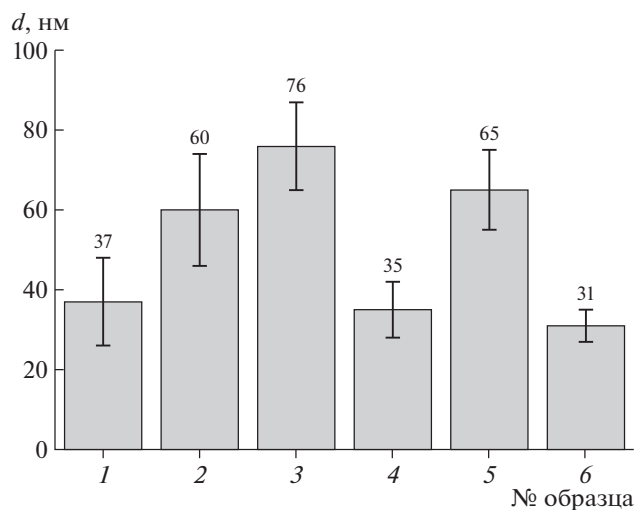


Рис. 3. Размеры кристаллитов полученного моноклинного $m\text{-BiVO}_4$ в образцах 1–6.

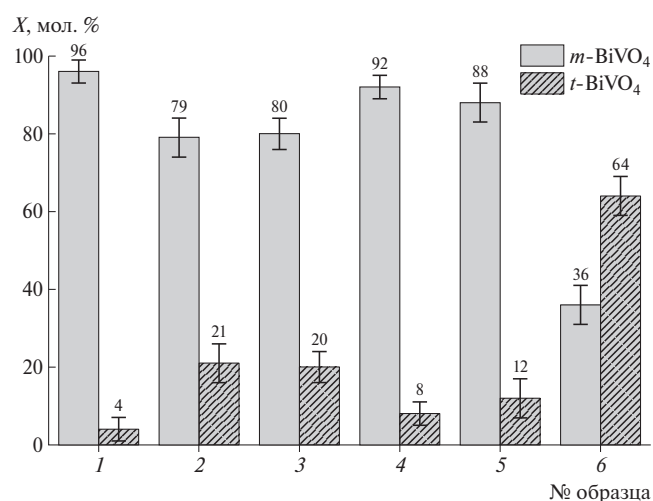


Рис. 4. Зависимость доли моноклинного и тетрагонального BiVO_4 в образцах 1–6.

Анализируя микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 5), можно проследить влияние как расходов растворов реагентов, так и концентрации растворов на размеры и морфологию частиц кристаллических фаз моноклинного и тетрагонального BiVO_4 . Так, при повышении объемной скорости потоков с 1.5 до 3.2 л/мин при концентрации растворов реагентов 0.03 моль/л, заметно, что вытянутые частицы-агрегаты $t\text{-BiVO}_4$ в среднем уменьшаются как по длине ($c \sim 18 \pm 2$ мкм до $\sim 5 \pm 1$ мкм), так и по ширине ($c \sim 3 \pm 1$ мкм до $\sim 0.8 \pm 0.2$ мкм). Сросшиеся крупные частицы моноклинной модификации $m\text{-BiVO}_4$ формируются только в условиях расхода растворов реагентов 3.2 л/мин и концентрации 0.03 моль/л.

Спектры диффузного отражения образцов (рис. 6а) демонстрируют диапазон края поглощения от 440 до 510 нм, который связан с не прямой запрещенной зоной BiVO_4 [35]. Сильная адсорбция в видимой области света свидетельствует о фотокаталитической активности образцов. Полученные спектры были пересчитаны на график Тауца по функции Кубелки – Мунка для определения значений величин запрещенной зоны (рис. 6б). Значения энергии запрещенной зоны (E_g), представленные в табл. 2,

мало зависят от условий микрореакторного смешения и с учетом погрешности определения составляют для $m\text{-BiVO}_4$ 2.53 ± 0.04 эВ, для $t\text{-BiVO}_4$ 2.60 ± 0.10 эВ. Полученные значения немного превышают ранее сообщенные значения [36–40] для некоторых материалов на основе BiVO_4 (табл. 3). Потенциальные положения валентной зоны (E_{VB}) и зоны проводимости (E_{CB}) оценивались с помощью эмпирических уравнений $E_{\text{VB}} = \chi - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}}$ и $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}$ [41], где E_{e} – энергия свободных электронов относительно нормального водородного электрода (около 4.5 эВ), χ – электроотрицательность $\chi(m\text{-BiVO}_4) = 6.02$ эВ [35], $\chi(t\text{-BiVO}_4) = 6.04$ эВ [42].

Фотокаталитические характеристики образцов были исследованы в процессе разложения метилового фиолетового под действием видимого света (рис. 7). Полученные УФ-видимые спектры поглощения метилового фиолетового демонстрируют эффективное разрушение молекул красителя с течением времени в присутствии всех потенциальных катализаторов, в частности образца 4, о чем свидетельствует закономерное снижение интенсивности характеристического пика метилового фиолетового, наблюдаемого при 578 нм (рис. 7а). Кинетические кривые процесса фотодеградаци, представляющие собой отноше-

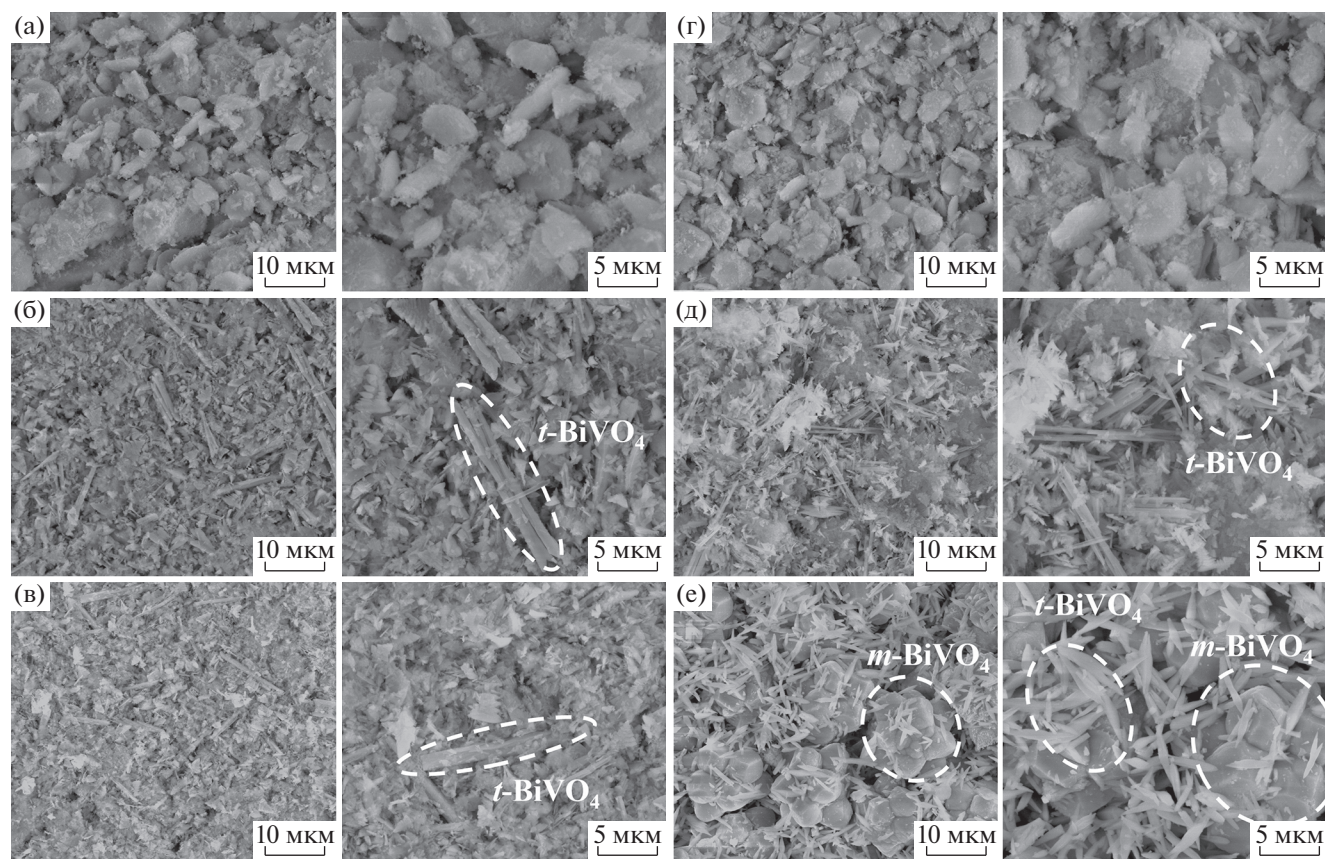


Рис. 5. Микрофотографии частиц BiVO_4 в образцах 1–6, полученных при различных условиях микрореакторного смешения растворов реагентов: а – 1, б – 2, в – 3, г – 4, д – 5, е – 6 в масштабах увеличения 10 и 5 мкм соответственно.

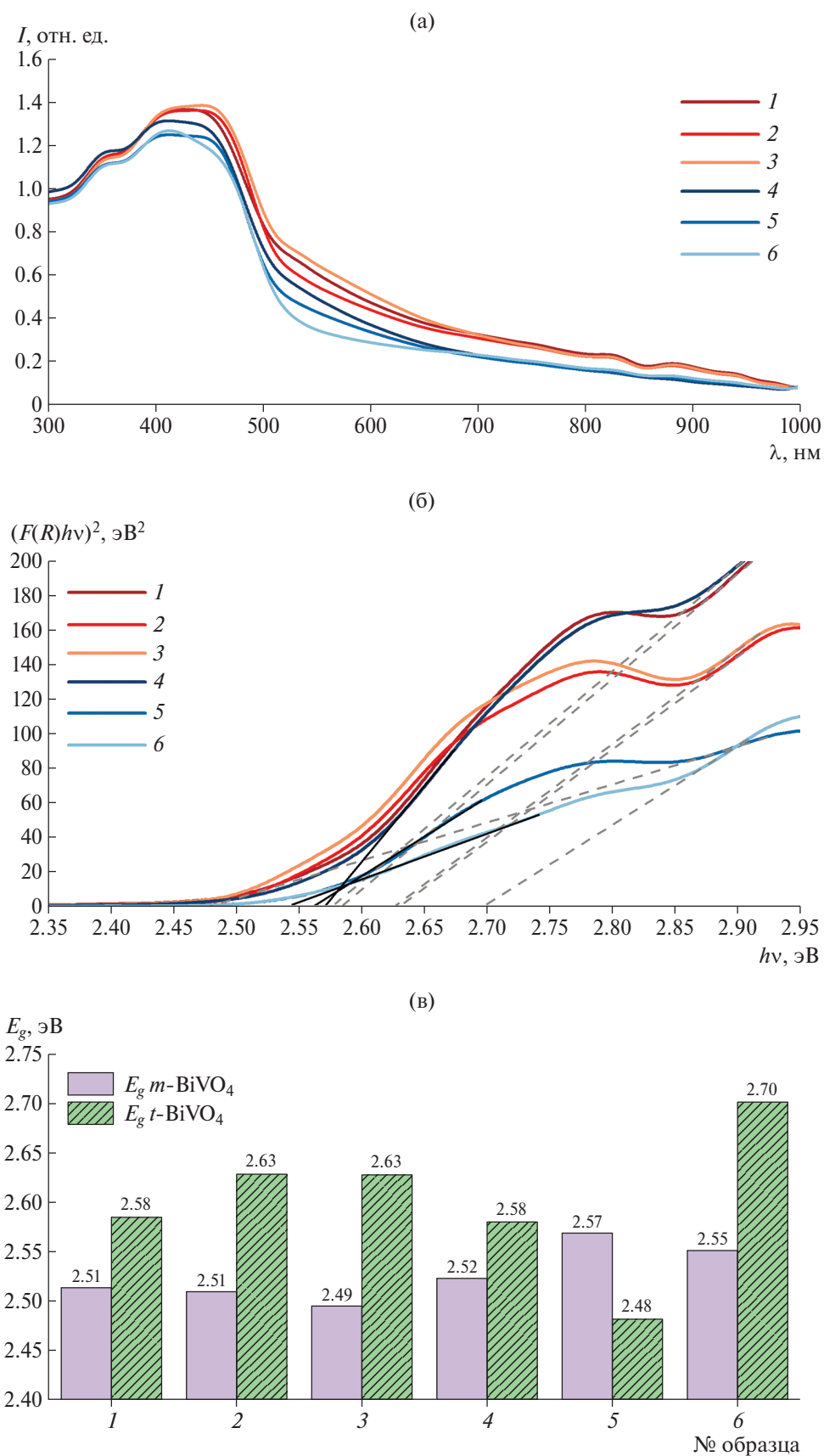


Рис. 6. Спектры диффузного отражения (а), графики Тауца (б) и значения ширины запрещенной зоны (в) для образцов 1–6.

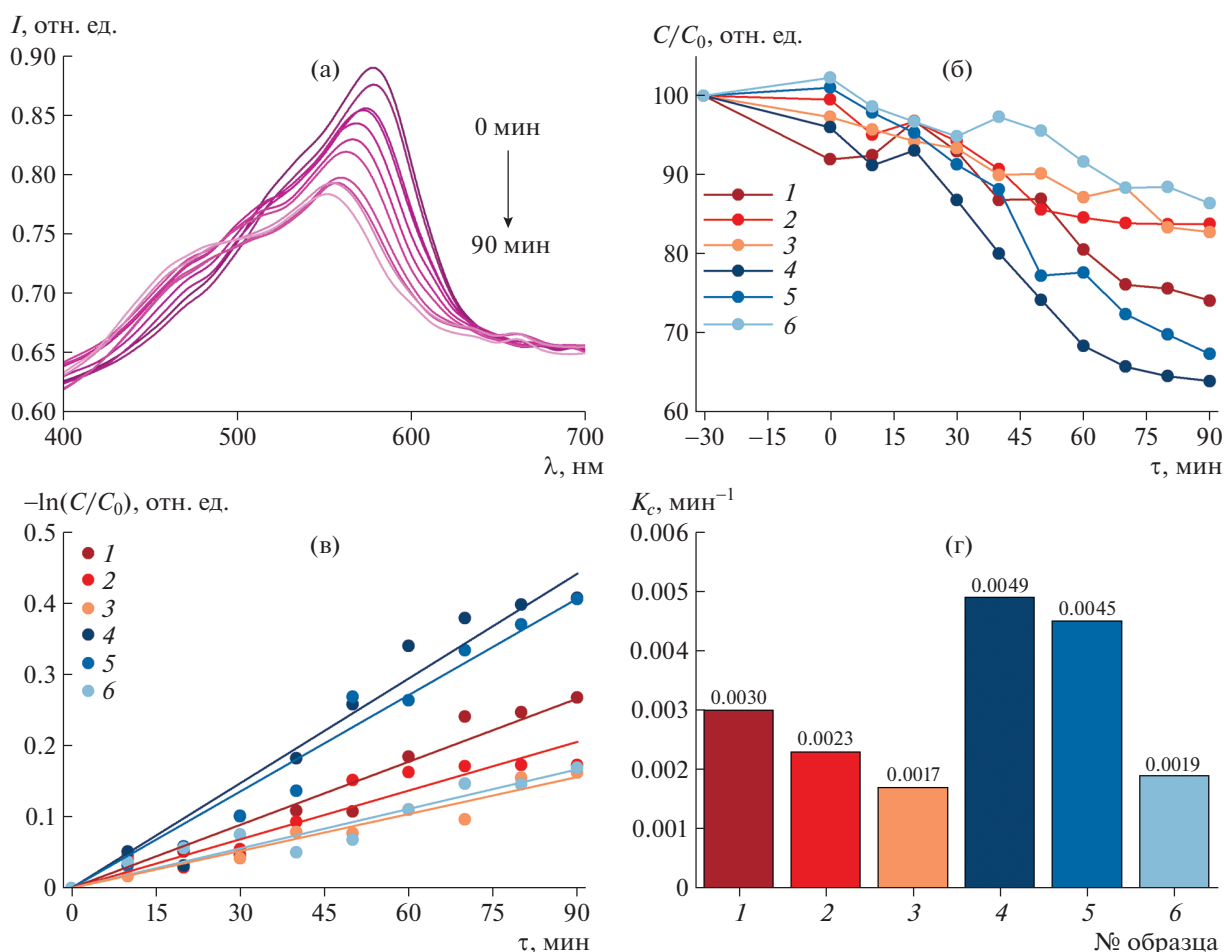


Рис. 7. Дegradация метилового фиолетового под действием видимого света на катализаторе 4 (а), кинетические кривые (б) и логарифмические кинетические кривые процесса псевдопервого порядка (в), константа скорости фоторазложения (г) для образцов 1–6.

Табл. 2. Параметры ширины запрещенной зоны

Номер образца	Фаза	E_g , эВ	χ , эВ	E_c , эВ	E_{VB} , эВ	E_{CB} , эВ
1	<i>m</i> -BiVO ₄	2.51	6.02	4.5	2.78	0.26
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.58	6.04	4.5	2.83	0.25
2	<i>m</i> -BiVO ₄	2.51	6.02	4.5	2.77	0.27
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.63	6.04	4.5	2.85	0.23
3	<i>m</i> -BiVO ₄	2.49	6.02	4.5	2.77	0.27
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.63	6.04	4.5	2.85	0.23
4	<i>m</i> -BiVO ₄	2.52	6.02	4.5	2.78	0.26
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.58	6.04	4.5	2.83	0.25
5	<i>m</i> -BiVO ₄	2.57	6.02	4.5	2.80	0.24
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.48	6.04	4.5	2.78	0.30
6	<i>m</i> -BiVO ₄	2.55	6.02	4.5	2.80	0.24
	<i>t</i> -BiVO ₄	2.70	6.04	4.5	2.89	0.19

ние концентраций реакционного раствора к концентрации исходного раствора в зависимости от времени (рис. 7б), демонстрируют максимальную эффективность деградации 36% и минимальную 14% для образцов 4 и 6 соответственно. Кажущиеся константы скорости фоторазложения были определены на основе линеаризации графика зависимости кинетических кривых в логарифмических координатах псевдопервого порядка реакции (рис. 7в) и представлены на рис. 7г.

Величина константы скорости (K_c , мин⁻¹) возрастает с 0.0017 до 0.0030 (при расходе 1.5 л/мин) и с 0.0019 до 0.0049 (при расходе 3.2 л/мин) по мере увеличения содержания *m*-BiVO₄ с 80 до 96 мол.% и с 36 до 92 мол.% при расходах 1.5 и 3.2 л/мин, соответственно. Для одного и того же расхода растворов реагентов большие значения кажущейся константы скорости фотокаталитической реакции демонстрируют образцы, полученные при меньшей концентрации исходных реагентов, которая способствует формированию образцов с большей долей моноклинной фазы BiVO₄ и меньшим размером кристаллитов этой фазы.

Табл. 3. Сравнение влияния различных условий синтеза на ширину запрещенной зоны и размер кристаллитов ванадатов висмута (сведения из различных публикаций и из представленной работы)

Условия синтеза	E _g , эВ		d, нм	Источник
	<i>m</i> -BiVO ₄	<i>t</i> -BiVO ₄	<i>m</i> -BiVO ₄	
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Осаждение при комнатной температуре	2.45	2.60	—	[38]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Смешение растворов, ультразвуковая обработка 24 ч и гидротермальная обработка при 160 °С в течение 18 ч	2.45	—	13.5	[43]
Bi ₅ O(OH) ₉ (NO ₃) ₄ + NH ₄ VO ₃ Гидротермальная обработка при 180 °С в течение 18 ч	2.47–2.50	—	50–60	[44]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Сольвотермальная обработка с использованием этиленгликоля при 250 °С в течение 24 ч	2.50	—	—	[45]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Гидротермальная обработка с использованием полиэтиленгликоля при 180 °С в течение 24 ч	2.07–2.21	—	—	[46]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Термическая обработка смеси с использованием 1-додеканола при 450 °С в течение 5 ч	2.70–2.80	—	39	[47]
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + NH ₄ VO ₃ Микрореакторное смешение растворов реагентов в микрореакторе микро-BCA-2	2.49–2.57	2.48–2.70	31–76	Эта работа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен микрореакторный синтез двухфазного ванадата висмута с моноклинной и тетрагональной структурами. Варьирование расходов растворов и концентраций реагентов в них оказало влияние на фазовый состав, размер кристаллитов и на фотокаталитическую активность полученных материалов.

Содержание моноклинной фазы в полученных порошках варьируется от 36 до 96 мол.% и зависит от условий микрореакторного синтеза. При расходе 3.2 л/мин и повышении концентрации исходных реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л доля моноклинного *m*-BiVO₄ в полученных двухфазных порошках уменьшается с 92 до 36 мол.%, а доля тетрагонального *t*-BiVO₄ возрастает, соответственно, с 8 до 64 мол.%.

При повышении концентрации реагентов от 0.01 до 0.03 моль/л (при расходах растворов 1.5 л/мин) наблюдается ожидаемое увеличение размеров кристаллитов моноклинной фазы с 37 до 76 нм. При повышении расходов потоков с 1.5 до 3.2 л/мин как размеры кристаллитов, так и доли фаз для концентраций 0.01 и 0.02 моль/л отличаются несущественно (в пределах погрешности). Это означает, что производительности 1.5 л/мин достаточно для обеспечения необходимого качества микросмешения.

Фотокаталитическая активность оказалась выше у образцов, полученных при большем расходе реагентов и меньшей их концентрации.

Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют возможность высокопроизводительного синтеза в микрореакторе типа микро-BCA-2 фаз *m*-BiVO₄ и *t*-BiVO₄ при комнатной температуре. Очевидно, аналогичные результаты могут быть получены и в одноступенчатом микрореакторе типа микро-BCA-1.

В отличие от существующих методов синтеза, микрореакторный синтез позволяет, во-первых, существенно увеличить производительность, во-вторых, проводить синтез в “мягких” условиях (комнатная температура, умеренные давления), в-третьих, за счет выбора концентраций реагентов в растворах и скорости подачи растворов удастся контролировать размеры и морфологию частиц, а также фазовый состав (соотношение между моноклинной и тетрагональной фазами BiVO₄). Кроме того, обеспечивается полнота протекания реакции и стехиометрическое соотношение Bi к V в полученных частицах.

В дальнейших исследованиях представляет интерес изучение частиц с необычной морфологией, полученных при расходах исходных растворов 3.2 л/мин при концентрации исходных реагентов 0.03 моль/л, в том числе при дальнейшем увеличении концентрации.

Так, даже для исследованного лабораторного микрореактора расходы исходных растворов 3.2 л/мин соответствуют суточной производительности микрореакторной установки по суспензии 9.2 м³/сут. В пересчете на твердую фа-

зу при концентрации исходных реагентов 0.02 моль/л суточная производительность по твердо-му (сухому) продукту составляет 29.9 кг/сут. При необходимости получения более высокой производительности достаточно установить несколько микрореакторных установок параллельно.

Таким образом, выполненные исследования продемонстрировали возможность контролируемого микрореакторного синтеза ванадата висмута с достаточно высокой производительностью. Для перехода на промышленный уровень необходима разработка оборудования для быстрой промывки и сепарации частиц и их последующей сушки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20–63–47016).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_M	молярная концентрация реагента, моль/л
C/C_0	отношение концентраций метилового фиолетового после и до начала процесса разложения, отн. ед.
d	размер кристаллитов, нм
E_{VB}	энергия положения валентной зоны, эВ
E_{CB}	энергия положения зоны проводимости, эВ
E_e	энергия свободных электронов, эВ
E_g	энергия запрещенной зоны, эВ
$F(R)$	функция Кубелки — Мунка
$h\nu$	энергия кванта электромагнитного излучения, эВ
I	интенсивность светопоглощения, отн. ед.
K_c	константа скорости процесса фоторазложения, мин ⁻¹
pH	водородный показатель
Q	расход раствора реагента, л/мин
R	коэффициент отражения материала
X	молярная доля кристаллической фазы, мол. %
2θ	угол дифракции, градус
λ	длина волны электромагнитного излучения, нм
χ	электроотрицательность, эВ

ИНДЕКСЫ

I	щелочной раствор NH_4VO_3 и NaOH в воде
II	кислый раствор $Bi(NO_3)_3$ и HNO_3 в воде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trinh D. T. T., Khanitchaidecha W., Channei D., Nakaruk A.* Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate // *Research on Chemical Intermediates*. 2019. V. 45. P. 5217.
2. *Guo M., He Q., Wang W., Wu J., Wang W.* Fabrication of $BiVO_4$: Effect of structure and morphology on photo-

catalytic activity and its methylene blue decomposition mechanism // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2016. V. 31. № 4. P. 791.

3. *Hu Y., Li D., Sun F., Wang H., Weng Y., Xiong W., Shao Y.* One-pot template-free synthesis of heterophase $BiVO_4$ microspheres with enhanced photocatalytic activity // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 68. P. 54882.
4. *Ketwong P., Takashima M., Nitta A., Pookmanee P., Ohtani B.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of stabilized bismuth vanadate/bismuth tungstate composites // *Journal of environmental chemical engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 2048.
5. *Proskurina O. V., Chetinel I. D., Seroglazova A. S., Gusev V. V.* Influence of the composition of the $BiPO_4$ – $BiVO_4$ system on the phase formation, morphology, and properties of nanocrystalline composites obtained under hydrothermal conditions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. V. 14. № 3. P. 363.
6. *Tayebi M., Tayebi A., Lee B.-K., Lee C.-H., Lim D.-H.* The effect of silver doping on photoelectrochemical (PEC) properties of bismuth vanadate for hydrogen production // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. V. 200. P. 109943.
7. *Jiang H., Dai H., Meng X., Zhang L., Deng J., Liu Y., Au C. T.* Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation // *Journal of Environmental Sciences*. 2012. V. 24. № 3. P. 449.
8. *Sun J., Chen G., Wu J., Dong H., Xiong G.* Bismuth vanadate hollow spheres: Bubble template synthesis and enhanced photocatalytic properties for photodegradation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 132. P. 304.
9. *Kumar S., Sahare P. D.* Photocatalytic activity of bismuth vanadate for the degradation of organic compounds // *Nano*. 2013. V. 8. № 1. P. 1350007.
10. *Tayebi A., Soltani T., Lee B. K.* Effect of pH on photocatalytic and photoelectrochemical (PEC) properties of monoclinic bismuth vanadate // *Journal of colloid and interface science*. 2019. V. 534. P. 37.
11. *Ravidhas C., Josephine A. J., Sudhagar P., Devadoss A., Terashima C., Nakata K. et al.* Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 30. P. 343.
12. *García-Pérez U. M., Sepúlveda-Guzmán S., Martínez-de la Cruz A., Peral J.* Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. V. 7. № 10. P. 9622.
13. *Pookmanee P., Paosorn S., Phanichphant S.* Chemical Synthesis and characterization of bismuth vanadate powder // *Advanced Materials Research*. 2010. V. 93. P. 153.
14. *Sajid M. M., Amin N., Shad N. A., Bashir khan S., Javed Y., Zhang Z.* Hydrothermal fabrication of monoclinic bismuth vanadate ($m-BiVO_4$) nanoparticles for photocatalytic degradation of toxic organic dyes // *Materials Science and Engineering: B*. 2019. V. 242. P. 83.
15. *Li H., Liu G., Duan X.* Monoclinic $BiVO_4$ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characteriza-

- tion and photocatalytic properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 115. № 1. P. 9.
16. Wang F., Shao M., Cheng L., Hua J., Wei X. The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse, and photocatalytic properties // *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44. № 8. P. 1687.
 17. Wang X., Liu H., Wan X. Surfactant-assisted hydrothermal preparation of monoclinic bismuth vanadate microspheres and visible-light-driven photocatalytic activity // *Micro & Nano Letters*. 2013. V. 8. № 11. P. 822.
 18. Pookmanee P., Longchin P., Kangwansupamonkon W., Puntharod R., Phanichphant S. Microwave-assisted synthesis bismuth vanadate (BiVO_4) powder // *Ferroelectrics*. 2013. V. 455. № 1. P. 35.
 19. Khan I., Ali S., Mansha M., Qurashi A. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO_4) and their solar-driven water splitting application // *Ultrasonics sonochemistry*. 2017. V. 36. P. 386.
 20. Wang M., Liu Q., Luan H.Y. Preparation, characterization and photocatalytic property of BiVO_4 photocatalyst by sol-gel method // *Applied Mechanics and Materials*. 2011. V. 99. P. 1307.
 21. Vignesh R., Brintha Mathy V.P., Geetha G.V., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. Temperature induced thermochromism of m- BiVO_4 thin films prepared by sol-gel spin coating technique // *Materials Letters*. 2021. V. 285. P. 129200.
 22. Abiev R.S. Impinging-Jets Micromixers and Microreactors: State of the Art and Prospects for Use in the Chemical Technology of Nanomaterials (Review) // *Theor Found Chem Eng*. 2020. V. 54. P. 1131. [Абиев Р.Ш. Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // *Теор. основы хим. технол.* 2020. Т. 54. № 6. С. 668.]
 23. Kulkarni S., Singh A., Malek C.K. Development in microreactor technology for nanoparticle synthesis. // *International Journal of Nanoscience*. 2010. V. 9. № 01n02. P. 93.
 24. Zhao C.X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J. Nanoparticle synthesis in microreactors // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66. № 7. P. 1463.
 25. Suryawanshi P.L., Gumfekar S.P., Bhanvase B.A., Sonawane S.H., Pimplapure M.S. A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications // *Chemical Engineering Science*. 2018. V. 189. P. 431.
 26. Proskurina O.V., Abiev R. Sh., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline BiFeO_3 // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math*. 2023. V.14. № 1. P. 120.
 27. Abiev R.S., Proskurina O.V., Enikeeva M.O., Gusev V.V. Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theor Found Chem Eng*. 2021. V. 55. № 1. P. 12. [Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., Еникеева М.О., Гусев В.В. Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 1. С. 16.]
 28. Abiev R. Sh., Almjashveva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V. Microreactor Synthesis of Nanosized Particles: The Role of Micromixing, Aggregation, and Separation Processes in Heterogeneous Nucleation // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. V. 178. P. 73.
 29. Abiev R. Sh. Chemical and biochemical reactors for controlled synthesis of organic and inorganic compounds // *Rus. J. Appl. Chem*. 2022. V. 95. № 11. P. 1653. [Абиев Р.Ш. Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339.]
 30. Falk L., Commenge J.-M. Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci*. 2010. V. 65. № 1. P. 405.
 31. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and co-precipitation in continuous microreactors with swirled flows and microreactors with impinging swirled flows // *Inorganics*. 2023. V. 11. № 2. P. 49.
 32. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. Патент 2748486 РФ. 2021.
 33. Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Effect of macro- and micromixing on processes involved in solution synthesis of oxide particles in high-swirl microreactors // *Theor Found Chem Eng*. 2022. V. 56. № 2. P. 141. [Абиев Р.Ш., Макушева И.В. Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // *Теор. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 137.]
 34. Abiev R. Sh., Makusheva I.V. Energy dissipation rate and micromixing in a two-step micro-reactor with intensively swirled flows // *Micromachines*. 2022. V. 13. № 11. P. 1859.
 35. Cooper J.K., Gul S., Toma F.M., Chen L., Liu Y.-S., Guo J et al. Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. № 6. P. 2969.
 36. Omrani N., Nezamzadeh-Ejehie A. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ nano-composite: characterization and designing the experiments in photodegradation of sulfasalazine // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. V. 27. № 35. P. 44292.
 37. Liu C., Luo H., Xu Y., Wang W., Liang Q., Mitsuzaki N., Chen Z. Cobalt-phosphate-modified Mo: BiVO_4 mesoporous photoelectrodes for enhanced photoelectrochemical water splitting // *Journal of Materials Science*. 2019. V. 54. P. 10670.
 38. Li G., Bai Y., Zhang W.F. Difference in valence band top of BiVO_4 with different crystal structure // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 136. № 2–3. P. 930.
 39. Huang M., Bian J., Xiong W., Huang C., Zhang R. Low-dimensional Mo: BiVO_4 photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. № 8. P. 3602.
 40. Liu R., Ren J., Zhao D., Ning J., Zhang Z., Wang Y., Zhong Y. et al. Band-gap engineering of porous BiVO_4 nanoshuttles by Fe and Mo co-doping for efficient photocatalytic water oxidation // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2017. V. 4. № 12. P. 2045.

41. *Pearson R.G.* Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry // *Inorganic chemistry*. 1988. V. 27. № 4. P. 734.
42. *Chen Y. Ma X., Li D., Wang H., Huang C.* Mechanism of enhancing visible-light photocatalytic activity of BiVO₄ via hybridization of graphene based on a first-principles study // *RSC advances*. 2017. V. 7. № 8. P. 4395.
43. *Ilyas A., Rafiq K., Abid M.Z., Rauf A., Hussain E.* Growth of villi-microstructured bismuth vanadate (Vm-BiVO₄) for photocatalytic degradation of crystal violet dye // *RSC advances*. 2023. V. 13. № 4. P. 2379.
44. *Mansha M.S., Iqbal T., Farooq M., Riaz K.N., Afshleen S., Sultan M.S. et al.* Facile hydrothermal synthesis of BiVO₄ nanomaterials for degradation of industrial waste // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 5.
45. *Kamble G.S., Ling Y.C.* Solvothermal synthesis of facet-dependent BiVO₄ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant: assessment of toxicity by zebrafish embryo // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 12993.
46. *Lin X. Yu L., Yan L., Li H., Yan Y., Liu C., Zhai H.* Visible light photocatalytic activity of BiVO₄ particles with different morphologies // *Solid state sciences*. 2014. V. 32. P. 61.
47. *Sivakumar V., Suresh R., Giribabu K., Narayanan V., Slawin A.M.Z.* BiVO₄ nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic activity // *Cogent chemistry*. 2015. V. 1. № 1. P. 1074647.

ПОЛУЧЕНИЕ, ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОГО МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

© 2024 г. Е. А. Спиридонова^а,*, В. В. Самонин^а, М. Л. Подвязников^а,
Е. Д. Хрылова^а, С. П. Хохлачев^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: Spiridonova_elena@live.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Получение сорбентов из отходов является важной задачей современной промышленности, решение которой позволит устранить целый ряд насущных проблем. В данной работе исследуется влияние изменения параметров процесса получения композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ) состава “технический углерод – глинистый материал” из техногенных отходов на параметры пористой структуры. Показана зависимость изменения характеристик материала от количественного соотношения компонентов и вида глинистого материала. При изменении вида глинистого материала изменяется прочность КСАМ, при этом пористая структура материала практически не претерпевает изменения. Установлено, что при изменении температуры спекания изменяется удельная площадь поверхности при постоянстве предельного объема сорбционного пространства.

Ключевые слова: глинистый отход, технический углерод, нанодисперсный порошок, композиционный сорбционно-активный материал, мезопоры, дериватография, спекание

DOI: 10.31857/S0040357124020063, **EDN:** CUCCZB

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам разработки процессов адсорбции и синтеза адсорбентов посвящено большое количество работ [1–3]. Однако исследование и разработка новых классов сорбентов остается актуальной задачей. В настоящее время адсорбенты используются не только в качестве самодостаточных материалов для очистки газовых и жидких сред, разделения компонентов и многих других процессов, но и в качестве носителей хемосорбционных и каталитических добавок. К пористой структуре носителей химических добавок и катализаторов предъявляются жесткие требования [4].

Все больше исследований уделяется материалам с мезопористой структурой. Это обусловлено возможными областями применения мезопористых материалов, такими как доставка лекарств [5], создание фильтрационных мембран [6], разделение и сорбция высокомолекулярных веществ [7], а также использование в качестве носителя катализаторов и хемосорбционных добавок [8]. Большой интерес представляет темплатный способ получения силикатных мезопористых материалов, основанный на самоорганизации

коллоидных частиц на поверхности мицелл поверхностно-активных веществ [9]. Классическим сырьем, используемым при получении мезопористых материалов методом темплатного синтеза, является тетраэтоксисилан, однако, ввиду его дороговизны, проводятся работы по его замещению природными источниками кремния, например бентонитовой глиной [10]. Благодаря методу темплатного синтеза были получены сорбенты с регулярной мезопористой структурой из большого числа исходных веществ, таких как кремнезем, оксиды металлов, цеолиты [11, 12]. Однако данный метод отличается дороговизной получаемых продуктов.

Ранее в работе авторов [13] была показана возможность получения мезопористого композиционного сорбционно-активного материала (КСАМ) на основе нанодисперсного порошка углерода (НДПУ). В качестве наполнителя использовался технический углерод, получаемый пиролизом отработанных автомобильных покрышек, связующим материалом выступал глинистый отход – отвал котлованных работ, представляющий собой кембрийскую глину.

Переработка автомобильных покрышек в твердые (технический углерод) и жидкие (пиролизные масла) продукты является важной задачей современной промышленности ввиду огромного их количества, а также высокого содержания углерода [14]. Для повышения прочности КСАМ в данной работе использовалась бентонитовая глина. Бентонитовая глина склонна к сильному набуханию в воде, в то время как глинистый отход практически не набухает. Это указывает на различный минеральный состав этих материалов. В виду своих сорбционных свойств, высокой пластичности бентонитовая глина используется в разных областях промышленности. Глинистый отход, добываемый при котлованных работах, не используется в промышленности.

Кремнийуглеродные материалы видятся перспективными в области хранения водорода. Так, авторами работы [15] показана возможность химической и механической активации минерала шунгита-III, в результате которой удастся достичь емкости по водороду 1.5%, причем авторы отмечают, что процесс адсорбции обратимый. Шунгиты представляют собой композиционный материал, состоящий из углеродной и минеральной составляющей. Минеральная часть шунгитов представлена в основном кварцем и мусковитом [16].

Целью настоящей работы является установление влияния количественного и качественного состава, а также температуры термообработки на параметры пористой структуры и прочность углеродминерального мезопористого КСАМ на основе техногенных отходов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

К настоящему моменту разработано достаточно большое количество материалов, имеющих однородную мезопористую структуру и возможность ее регулирования на этапе синтеза. К их числу можно отнести углеродные сорбенты типа СИБУНИТ [17]. Высокопористые материалы типа СИБУНИТ состоят из технического и пиролитического углерода. Глобулы технического углерода выступают в качестве матрицы, на которую наносится пиролитический углерод. На рис. 1 показана схема формирования пористой структуры материалов типа СИБУНИТ [18].

Технический углерод смешивается с водным раствором органических соединений и гранулируется в гранулы шарообразной формы, после гранулы “науглероживаются” пироуглеродом (стадия А), который образуется при пиролизе углеводородных газов, “науглероженные” гранулы подвергаются парогазовой активации с целью

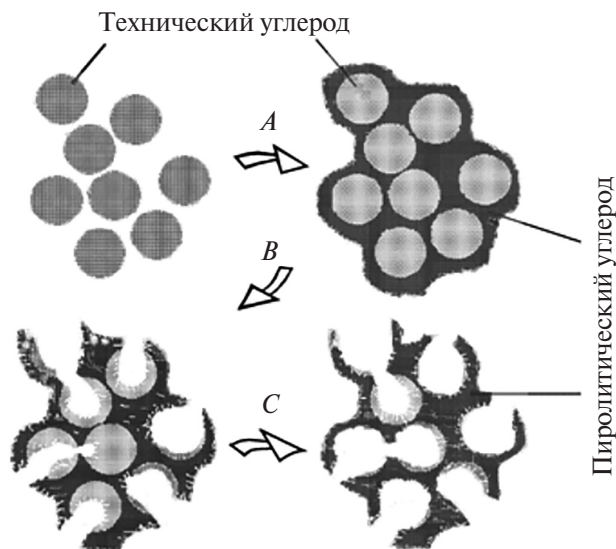


Рис. 1. Схема образования пористой структуры пористых материалов типа СИБУНИТ [18].

удаления наиболее реакционно способного технического углерода и развития пористости (стадия В и С).

На формирование пористой структуры материалов типа СИБУНИТ наибольшее влияние оказывают дисперсность технического углерода и степень науглероживания, а также степень обгара при проведении процесса парогазовой активации.

Также существуют другие методы регулирования пористой структуры материалов, например метод, основанный на выгорании органических добавок из негорючей матрицы [19]. Данный способ получения макропористой структуры получил применение в создании пористой керамики, применяемой в качестве фильтрующих элементов. Формирование пористой структуры происходит за счет выгорания органической добавки, в качестве которой могут быть использованы различные органические дисперсные порошки (мука, крахмал, технический углерод). Было установлено, что природа органической добавки значительно сказывается на прочности, размере и распределении по размерам пор. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности пористой керамики, полученной с использованием в качестве порообразователя 5 мас.% крахмала и 10 мас.% технического углерода [19].

По данным микрофотографий видно, что природа вводимого порошка порообразователя оказывает существенное влияние на спекаемость керамического каркаса. При введении технического углерода алюмосиликатные мостики, образующиеся при спекании керамического каркаса, развиты слабо, что сказывается на прочности и пористой структуре керамики. В работе [19] по-

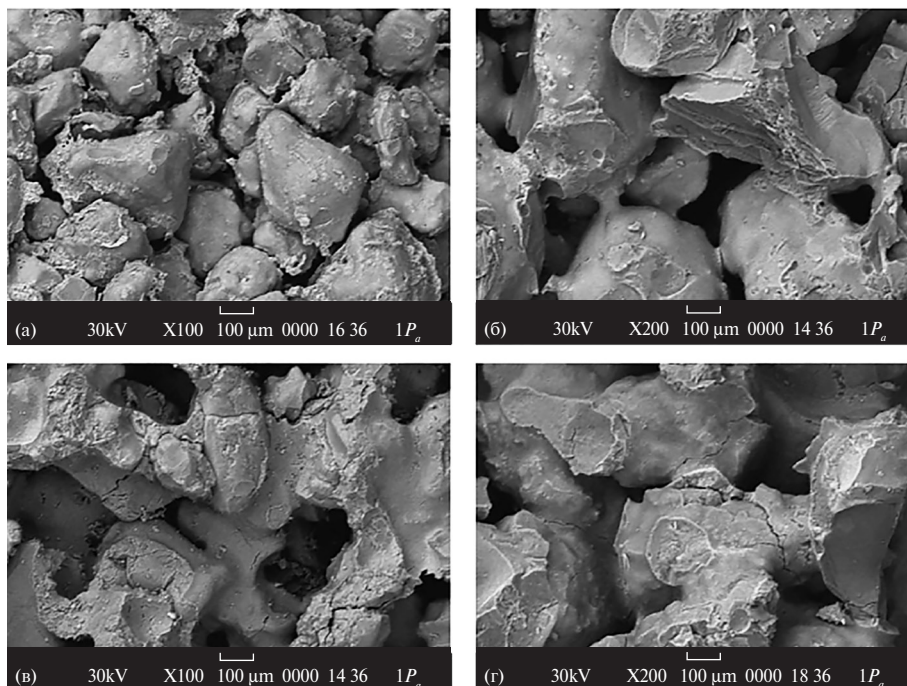


Рис. 2. Микрофотографии поверхности разлома керамических образцов с добавкой 10 мас.% технического углерода (а, б) и 5 мас.% крахмала (в, г) [19].

казано, что увеличение массовой доли технического углерода в керамике с 2 до 25 мас.% понижает прочность на раздавливание с 30 до 1,5 МПа. Авторы обосновывают столь значительное понижение прочности высокой гидрофобностью порообразующей добавки. Частицы технического углерода равномерным слоем распределяются по частицам диоксида кремния, тем самым индивидуализируя их, что приводит к ухудшению спексаемости материала.

Авторы отмечают, что применение порообразователя не сказывается на мезопористой структуре, создаваемой алюмосиликатным каркасом керамики.

Заслуживают внимания сорбенты на основе нанодисперсных порошков углерода. Смешение НДПУ со связующим и проведение процесса спекания полученной композиции позволяет получать мезопористые, обладающие узким распределением пор по размеру материалы [20, 21]. В качестве связующего могут выступать термореактивные смолы, глины, металлические порошки [22]. Пористая структура сорбентов на основе НДПУ представлена пустотами между упакованными глобулами и может быть описана глобулярной моделью пористого тела [23]. Основными параметрами для описания пористой структуры и физико-химических свойств сорбентов на основе НДПУ является размер глобул порошка (D) и координационное число (n).

В основе модели лежит правило обращения, связывающее параметры частиц, из которых со-

ставлено пористое тело, с параметрами пористой структуры этого тела:

$$d = \frac{K_p \rho_{tr} V_{\Sigma} D}{\gamma K_{par}}$$

где d — диаметр устья поры, K_p , K_{par} — фактор формы поры и частицы соответственно, представляющий собой отношение произведения площади поверхности на диаметр и объема поры или частицы, ρ — истинная плотность, V_{Σ} — объем пор, D — диаметр глобул, γ — коэффициент доступной для адсорбции поверхности частиц.

Одно из положений модели заключает в независимости координационного числа от размера глобул. Это положение показывает, что объем пор зависит исключительно от плотности упаковки (координационного числа) частиц, а размер пор зависит как от размера глобул, так и плотности упаковки частиц. Зависимость между координационным числом и объемом пор выражается уравнением:

$$n = 3 + 22(1 - V_{\Sigma})^3.$$

где V_{Σ} — объем пор, выраженный в $\text{см}^3/\text{см}^3$. Было показано, что для глобулярной пористой системы фактор формы пор слабо зависит от координационного числа, в диапазоне $3 < n < 10$ и примерно равен 2,8. Допуская, что вся поверхность доступна для адсорбата, частицы имеют сферическую форму, а коэффициент формы поры постоянен и равен 2,8, используя правило обращения, мож-

но вывести формулу для расчета диаметра устья поры:

$$d = 0,467 \rho_r V_{\Sigma} D.$$

Важным плюсом материалов такого рода является возможность их одновременного смешения и гранулирования в высокоскоростных грануляторах лопастного типа. В настоящее время высокоскоростные грануляторы находят широкое применение в промышленности ввиду простоты конструкции и наличия математических моделей, способных описывать процессы гранулообразования [24, 25]. В качестве нанодисперсного порошка также может выступать фуллереновая сажа. Пористая структура фуллереновой сажи представлена мезопорами, образующимися между глобулами углерода, и развитым объемом микропор. Кроме того, наличие микрокластеров фуллерена в структуре фуллереновой сажи повышает ее сорбционные свойства по органическим растворителям [26]. Введение фуллерена в пористую углеродную матрицу благотворно влияет на процесс сорбции как паро- и газообразных веществ, так и растворенных в воде ионов металлов. Увеличение сорбционных характеристик обосновано повышением дисперсионного взаимодействия адсорбат-адсорбент, гидрофобизацией поверхности, а также качественным изменением поверхностных оксидов углеродной поверхности, что приводит к увеличению сорбционной емкости полярных соединений и повышению катионообменных свойств.

Возможность достаточно точного расчета параметров пористой структуры, узкое распределение пор по размерам, большой выбор типов наполнителей и связующих веществ делает сорбенты на основе НДПУ привлекательными материалами для различного практического применения, например для очистки жидкостей от высокомолекулярных соединений, для использования в качестве носителей хемосорбционных и каталитических добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты. В качестве исходных материалов были использованы: технический углерод, получаемый из отработанных автомобильных покрышек компанией ЗАО “Научно-производственное объединение Инноватех”, глинистый отход — отвал котлованных работ, отобранный в южной части Санкт-Петербурга, бентонитовая глина производства ООО “Бентонит Кургана”. Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 г. № 242 в Российской Федерации утвержден федеральный классификационный каталог отходов, включающий виды отходов,

находящиеся в обращении в Российской Федерации и систематизированные по совокупности классификационных признаков: происхождению, условиям образования (принадлежности к определенному производству, технологии), химическому и/или компонентному составу, агрегатному состоянию и физической форме [27]. По данному классификатору отработанные автомобильные покрышки относятся к 4 классу опасности (код 92111000000), глинистые отходы — к 5 классу опасности (код 20013001395).

Методика получения КСАМ. Получение мезопористого КСАМ проводили в соответствии со следующими стадиями: просеивание или истирание технического углерода, смешение технического углерода с суспензией глинистого связующего в лопастном z-образном смесителе, формирование полученной пасты в цилиндрические гранулы на лабораторном шнек-грануляторе, сушка гранул, спекание материала в электропечи в токе инертного газа.

Производители обычно гранулируют технический углерод, что позволяет повысить его насыпную плотность и, следовательно, упростить хранение и транспортировку продукта соответственно. Гранулирование технического углерода проводят простым окатыванием влажного ТУ, что не сказывается на его пористой структуре. В данной работе для анализа количественного и качественного состава КСАМ технический углерод просеивался через сито с размером ячейки 500 мкм, фракция меньше 500 мкм использовалась в качестве наполнителя КСАМ. Анализ температуры спекания проводился для КСАМ, наполнитель которого для удаления крупных гранул истирался в ступке с малой интенсивностью, остальные параметры получения были полностью идентичны.

В настоящей работе оценивалось влияние на свойства КСАМ условий получения материала на стадии смешения. Так, варьировался количественный состав композиции, качественный состав глинистого материала. Изменение качественного состава связующего производили смешением двух глинистых материалов — глинистого отхода и бентонитовой глины. Время смешения во всех случаях составляло 40 мин, длительность сушки гранул — 4 ч при 110 °С, длительность выдержки при конечной температуре на этапе спекания составила 1 ч при расходе инертного газа 0.1 дм³/мин. В табл. 1 показан состав КСАМ, полученных в данной работе.

Изменение количественного и качественного состава композиции сказывалось на консистенции формируемых паст. Так, увеличение массовой доли технического углерода в составе КСАМ приводит к развитию пористости, что сказывает-

ся на увеличении влагопоглощения, вследствие чего происходит сильное загущение пасты, обратная ситуация с уменьшением массовой доли технического углерода. Изменение консистенции формовочной пасты при введении в состав КСАМ бентонитовой глины обосновано ее набуханием в водной среде, что так же приводит загущению формовочной пасты. В связи с этим для поддержания одинаковой консистенции паст, пригодной для формования, их влажность корректировалась. За эталон принимали формуемую пасту материала 2, оптимальная влажность которой подбиралась в отдельном эксперименте и составила 39 мас.%. Консистенция качественно оценивалась по уровню погружения стержня с конусообразным наконечником в пасту при приложении заданного усилия [28].

Таблица 1. Состав КСАМ и влажность исходной формуемой пасты

Образцы	Содержание компонентов			Ф
	ГО	БТ	ТУ	
	мас. %			
1	75	—	25	32
2	50	—	50	39
3	25	—	75	46
4	—	50	50	42
5	25	25	50	40

Методы исследования. Пикнометрическую плотность ($\rho_{\text{пл}}$) определяли пикнометрическим методом с использованием в качестве пикнометрической жидкости бензола, кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) — волюмометрическим методом. Суммарный объем пор (V_{Σ}) вычисляли по разности обратных величин пикнометрической и кажущейся плотности, а также по ГОСТ 17219. Предельный объем адсорбционного пространства (W_0) пор вычисляли по величине адсорбции паров бензола при относительном давлении паров 0,175. Объем микропор рассчитывался по уравнению $V_{mi} = (W_0 - \alpha S_{\text{БЕТ}})u$, где α — поправка, рассчитываемая по эмпирическому уравнению типа Фрейндлиха, характерному для адсорбции на углеродных материалах:

$$\lg \alpha = - \left[2,038 + 0,384 \lg \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]$$

при относительном давлении паров бензола 0,175, равная 0,0047 ммоль/м², u — молярный объем бензола при 20 °С. За объем мезопор $V_{me} = (W_s - V_{mi})$ принималась разница значений предельного объема сорбционного пространства (W_s), определяемого эксикаторным методом и V_{mi} , объем макро-

пор (V_{ma}) рассчитывался как разница суммарного объема пор и предельного объема сорбционного пространства. Величину адсорбции метиленового голубого (M) определяли по ГОСТ 4453. Измерение проводилось при исходной концентрации раствора красителя 1,5 г/дм³, отношении объема раствора к массе навески 200, длине волны 400 нм. За значение параметра бралось среднее из двух значений, погрешности измерений не превышали 5%. Прочность на сжатие по образующей (P) исследовали на установке МП-2С путем регистрации приложенного в момент разрушения усилия. За значение прочности брали среднее из 10 параллельных измерений, погрешность измерения прочности не превышали 15%. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$) определяли на приборе sorbi-МС, погрешности измерений удельной площади поверхности не превышала 10%. Дериватографические исследования проводились на дериватографе DTG-60 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры исходных компонентов. По данным работы [29], пласты глин, залегающих на юге Санкт-Петербурга, относятся к нижнекембрийским глинам. В минеральном составе глинообразующей фракции преобладают высокощелочные гидрослюды, хлорит и глауконит [29]. В табл. 2 приведены параметры пористой структуры исходных материалов.

Таблица 2. Параметры пористой структуры исходных материалов

Материал	W _s	W ₀	V _{me}	V _{mi}	M, мг/г	S _{БЕТ} , м ² /г
	см ³ /г					
ТУ	0.70	0.04	0.70	0.00	44	97
ГО	0.13	0.02	—	—	3	12
БТ	0.12	0.02	—	—	17	11

Глины ГО и БТ предварительно спекались при температуре 630 °С. Из данных табл. 2 видно, что технический углерод имеет развитую пористость в основном за счет мезопористой структуры, которая образуется между соприкасающимися частицами технического углерода. Глины, в свою очередь, при схожей пористой структуре значительно отличаются по величине адсорбции красителя метиленового голубого. Это может быть объяснено более высокой концентрацией отрицательных центров на поверхности бентонитовой глины [30]. Так, рН водной вытяжки бентонитовой глины, обработанной при 600 °С, имеет значение 10.1, в то время как для глинистого отхода, обработанного в тех же условиях, значение рН

водной вытяжки равняется 6.7. Таким образом, глинистый отход можно считать индифферентным по отношению к адсорбции метиленового голубого, связующим, по сравнению с бентонитовой глиной.

Гранулирование и спекание глинистого отхода и бентонитовой глины показало, что бентонитовая глина обладает большей прочностью, по сравнению с глинистым отходом. Так, при конечной температуре спекания, равной 630 °С, прочность на сжатие бентонитовой глины составила 4,6 МПа, глинистого отхода — 2,4 МПа.

Влияние количественного соотношения компонентов. На первом этапе работы определялось влияние количественного соотношения компонентов и качественного состава связующего на характеристики получаемых КСАМ. В табл. 3 приведены параметры КСАМ в зависимости от условий их получения.

Из данных табл. 3 видно, что при достаточно большом объеме мезопор материалы не обладают микропористой структурой, а доля макропор в КСАМ не превышает 30% от суммарного объема пор. Вследствие этого, можно говорить, что все полученные материалы обладают преимущественно мезопористой структурой.

Увеличение количества технического углерода (образцы 1–3) ведет к росту пористости и снижению прочности КСАМ. Увеличение пористости и снижение прочности материала находятся в линейной зависимости от количественного состава композита. Можно сделать вывод, что пористость в композиционном материале развивается за счет наличия в составе технического углерода, в то время как глинистый материал образует минеральный каркас, при этом природная пористость глины не вносит вклад в общую пористость системы.

Очевидно некоторое несоответствие пористой структуры исходного технического углерода (табл. 1) и КСАМ с разной массовой долей технического углерода. Если сравнить теоретический предельный объем сорбционного пространства, например для образца 1, равный половине

значения соответствующего параметра чистого технического углерода с экспериментально полученным значением предельного объема сорбционного пространства, то окажется, что экспериментальное значение W_s на 39,7% больше теоретического. Для образцов 2 и 3 завышение экспериментального значения W_s составляет 20,5 и 9,5% соответственно. Кроме предельного объема сорбционного пространства значительно отличаются и величины удельной поверхности пор ($S_{\text{ВЕТ}}$). Это показывает, что при получении углеродминерального КСАМ образуется “дополнительная” пористость.

Интересна природа появления “дополнительной” пористости. Ранее было показано, что глинистый отход практически не адсорбирует метиленовый голубой, таким образом, можно считать, что величина адсорбции метиленового голубого для образцов № 1–3 обусловлена исключительно адсорбцией на поверхности технического углерода. Учитывая это, можно рассчитать доступную для адсорбции красителя удельную площадь поверхности технического углерода, содержащегося в КСАМ. Удельная площадь поверхности по величине адсорбции рассчитывается по классическому уравнению: $S = aNw$, где a — величина адсорбции красителя, моль/г; N — число Авогадро; w — молекулярная площадка молекулы метиленового голубого в плоской ориентации, $1,2 \times 10^{-18}$ м². Рассчитанные площади поверхности по метиленовому голубому составляют 18, 47,5, 72 м²/г для образцов 1–3 соответственно. Полученные значения для образцов 2 и 3 отлично совпадают с теоретическими значениями площадей поверхностей, однако полученные значения ниже полученных по методу БЭТ. Из приведенных выше микрофотографий пористой керамики на основе технического углерода (рис. 2) видно, что за счет гидрофобности технического углерода минеральный каркас спекается в меньшей степени, что приводит к некоторому развитию пористой структуры. Таким образом, при достаточно большом введении технического углерода, за счет

Таблица 3. Параметры пористой структуры КСАМ в зависимости от условий получения материалов на этапе смешения

Образцы	$\rho_{\text{рус}}$	$\rho_{\text{апп}}$	V_{Σ}	W_s	W_0	$V_{\text{ма}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ми}}$	$S_{\text{ВЕТ}}$	М, мг/г	Р, МПа
	г/см ³		см ³ /г						м ² /г		
1	2.32	1.23	0.36	0.29	0.00	0.07	0.29	0.00	41	8	1.2
2	2.29	0.97	0.59	0.44	0.02	0.15	0.44	0.00	67	21	0.8
3	2.21	0.81	0.80	0.58	0.03	0.22	0.58	0.00	92	32	0.4
4	2.14	1.02	0.51	0.43	0.02	0.08	0.43	0.00	56	33	2.5
5	2.47	1.03	0.57	0.44	0.02	0.14	0.44	0.00	58	24	1.7

его препятствия процессу спекания развивается дополнительная пористая структура. Однако для образца 1 значение удельной площади поверхности по метиленовому голубому занижено на 25%, что свидетельствует о блокировке поверхности технического углерода при большой доле глинистого материала.

Как известно, бентонитовые глины подвержены сильной усадке в процессе спекания. Это связано с большим содержанием воды между пакетами глинистых частиц. Введение в состав КСАМ бентонитовой глины приводит к появлению усадки гранул, для образца 4 диаметр гранул после процесса спекания уменьшился на 7%. Вследствие усадки материалов, за счет сближения частиц технического углерода, имеющих в своем составе бентонитовую глину, для образца 4 уменьшается объем макропор.

Пикнометрическая плотность для образца 4 составляет 2.14 г/см^3 , в то время как для образца 2, минеральный каркас которого представлен глинистыми отходами, пикнометрическая плотность составляет 2.29 г/см^3 , при этом прочность для материала № 4 превышает значение прочности для материала № 2 в 3 раза. Это говорит о том, что бентонитовые глины имеют меньшую плотность, по сравнению с глиной — отходом, а также обладают лучшей спекаемостью, вследствие этого прочность материал 4 имеет более высокое значение. При совместном наличии глинистого отхода и бентонитовой глины (образец 5) пикнометрическая плотность и прочность материала возрастает. Увеличение прочности обосновывается лучшей, по сравнению с глиной — отходом, спекаемостью, а также увеличением пластичности формуемой пасты. Более высокая пластичность пасты сказывается на внешнем виде получаемых гранул. Гранулы обладают более гладкой поверхностью и характеризуются значительно

меньшим пылением. В соответствии с изложенной выше моделью пористой структуры исследуемых КСАМ, лучшей спекаемостью бентонитовой глины обосновывается и некоторое снижение удельной площади поверхности КСАМ.

Сорбционная емкость по метиленовому голубому, который представляет собой катионный краситель, ожидаемо увеличивается для материалов, содержащих в своем составе бентонитовую глину. Это обусловлено более выраженной адсорбцией красителя на поверхности бентонитовой глины.

Таким образом, введение бентонитовой глины в состав формуемой массы благотворно влияет на прочность КСАМ за счет лучшей спекаемости бентонитовых глины и возможности интенсификации процесса спекания.

Влияние температуры спекания. Для анализа процесса термообработки исходных смесей с позиции тепловых и гравиметрических изменений были сняты дериватограммы исходных индивидуальных компонентов и образцы 1–3. Все материалы перед дериватографическим анализом выдерживались на воздухе в течение суток. Нагрев материалов осуществлялся в инертной атмосфере со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 800°C . На рис. 3 и 4 представлены дифференциальные термические (ДТ) кривые исходных компонентов и композиционных материалов соответственно, в табл. 4 приведены изменения массы образцов в процессе нагрева, рассчитанные из интегральных термогравиметрических (ИТГ) кривых.

Из данных ИТГ кривой технического углерода (табл. 4) видно, что в температурном интервале $26\text{--}103^\circ\text{C}$ из структуры технического углерода удаляется адсорбированная вода, на ДТ кривой виден небольшой эндотермический эффект. На втором температурном участке наб-

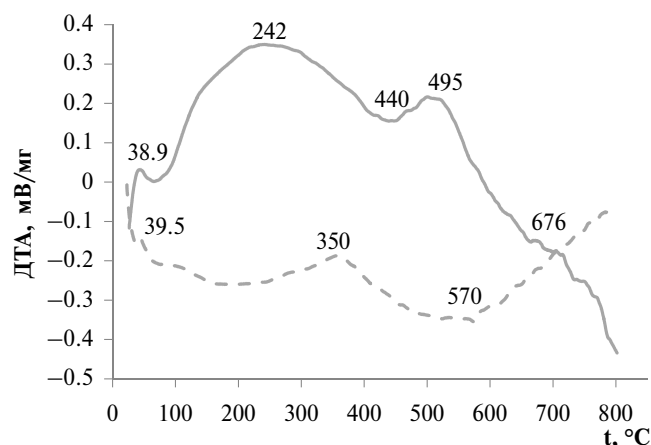


Рис. 3. Дифференциальные термические кривые исходных компонентов. Сплошная линия — технический углерод, пунктир — глинистый отход.

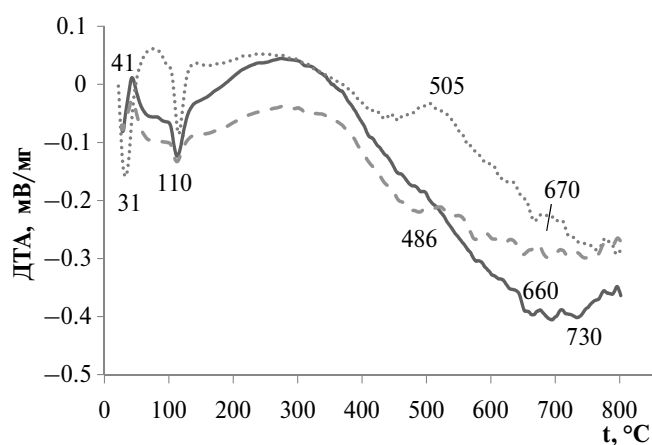


Рис. 4. Дифференциальные термические кривые исследуемых КСАМ. Пунктир — КСАМ № 1, сплошная линия — КСАМ № 2, точки — КСАМ № 3.

людается более значительное изменение массы, а также экзотермический эффект. Причиной этого могут служить реакции окисления или разложения остаточных органических соединений в техническом углероде под действием зольного остатка, который для данного ТУ составляет 12 мас.%. На третьем температурном участке наблюдается небольшой экзотермический эффект с максимумом при 512 °С, который может быть связан с началом разложения органических веществ. На четвертом участке температур начинается активный процесс терморазложения с убылью массы, который замедляется при 790 °С, при этом уменьшение массы на данном участке составило 13.3 мас.%. Данный процесс обусловлен выходом летучих органических веществ, оставшихся в материале после получения, что подтверждается сильным эндотермическим эффектом реакции на ДТ кривой.

Таблица 4. Данные термогравиметрического анализа

Материал	Номер участка	Интервал температур, °С	Потеря массы по участкам, мас. %	Полная потеря массы, мас. %
ТУ	1	26–103	0.35	16.01
	2	103–435	2.36	
	3	435–512	1.10	
	4	512–800	12.2	
ГО	1	22–132	0.65	4.96
	2	132–434	1.95	
	3	434–612	1.73	
	4	612–800	0.73	
Образец 1	1	27–131	0.84	8.88
	2	131–464	2.08	
	3	464–641	2.57	
	4	641–800	3.39	
Образец 2	1	27–149	0.97	10.27
	2	149–464	1.99	
	3	464–642	3.12	
	4	642–800	4.19	
Образец 3	1	22–131	2.63	13.98
	2	131–506	2.23	
	3	506–670	3.93	

Первый участок ИТГ кривой глинисто отхода, с минимумом при 63 °С, отвечает за удаление адсорбированной воды и воды, оставшейся после формирования материалов. Второй, третий и четвертый участки отвечают за потерю конституционной воды. Ввиду довольно широкого интервала температур удаления конституционной воды можно предположить, что глинистый материал обладает сложным полиминеральным составом. Общая убыль массы составила 4.96 мас.%.

На ДТ кривой (рис. 3) для глинистого материала наблюдается повышение теплового эффекта после температуры 600 °С, однако при этом продолжается эндотермический процесс удаления конституционной воды, что видно по убыли массы на четвертом участке температур составила 0,73 мас.%. Скорее всего, повышение теплового эффекта обусловлено началом процесса спекания материала, при котором происходит сближение частиц, что сказывается на деградации пористой структуры и уменьшении свободной энергии. Анализ влияния конечной температуры спекания на пористую структуру и прочностные свойства глинистого материала показал, что при увеличении температуры спекания от 630 до 900 °С удельная площадь поверхности материала и предельный объем сорбционного пространства уменьшаются, а прочностные характеристики возрастают.

Дериватограммы КСАМ можно разбить на четыре температурных участка. Для материала 3 на первом температурном участке наблюдается два эндотермических эффекта на ДТ кривой. Первый эндотермический эффект отвечает за удаление формовочной воды, убыль массы составила 1,51 мас.%. Второй эндотермический эффект объясняется удалением адсорбционно связанной воды и характерен для всех исследованных КСАМ, убыль массы на данном участке для КСАМ № 3 составила 1,12 мас.%. Для образцов 1–2 на первом температурном участке на ДТ кривой наблюдается небольшой экзотермический эффект с максимумом при 40 °С, который так же присутствует и на ДТ кривой глинисто отхода, но выражен значительно слабее. Скорее всего, наблюдаемый экзотермический эффект связан с кристаллизацией солей, входящих в состав глинистого отхода. Сравнение данных дериватограмм первого температурного участка для материала 3 с данными для образцов 1–2 показывает, что увеличение массовой доли технического углерода приводит к увеличению влагоудерживающей способности КСАМ за счет развития пористой структуры.

Характер ДТ кривой на втором температурном интервале для всех исследованных КСАМ

идентичен — эндотермический эффект, присущий глинистому отходу, нивелируется экзотермическим эффектом технического углерода. Третий температурный участок для образца 3 имеет размытый пик с максимумом при температуре 505 °С, что практически полностью соответствует чистому техническому углероду. На третьем температурном участке для образцов 1–2 соответствующие пики размыты за счет большей массойой доли глинистого отхода.

На четвертом участке на ДТ кривой наблюдается “плато” теплового эффекта, более или менее выраженное для различных составов КСАМ. Причиной такого явления можно считать компенсацию эндотермической реакции деструкции органических соединений технического углерода экзотермическим эффектом спекания глинистого отхода. При этом потери массы, найденные из ИТГ кривых, показывают, что массы удаляемых веществ практически полностью соответствуют потерям массы изначальным компонентам в тех же температурных диапазонах. Можно сделать вывод, что глинистый отход и технический углерод не влияют на процессы дегидратации и пиролиза друг друга. Однако при этом технический углерод несколько затрудняет процессы спекания глинистого отхода, что видно из ДТ кривых для всех КСАМ. Также подтверждением данного предположения являются приведенные выше микрофотографии пористой керамики (рис. 2), полученной при введении порообразователя технического углерода.

На основании дериватографических данных был выбран ряд конечных температур спекания КСАМ и проанализированы параметры пористой структуры образца 2, спеченного при данных температурах. В качестве конечных температур спекания были выбраны следующие температуры: 530, 630, 770, 900 °С. Выбор данных температур обосновывается тем, что при температуре 530 °С не происходит спекания глинистого отхода, а содержание конституционной воды велико и равняется 1,56 мас.%. При температуре 630 °С в глинистом материале процесс спекания развивается, а содержание конституционной воды уменьшается. При температуре 770 °С процесс спекания

прогрессирует, а конституционная вода практически целиком удалена. Температура 900 °С была выбрана как нижняя температура спекания глинистых материалов в производстве керамических изделий. В табл. 5 приведены параметры материалов, полученных при разных температурах спекания.

При температуре спекания 530 °С не удастся достичь водоустойчивой формы композита, что подтверждается дериватографическими исследованиями глинистого материала.

Как было указано выше, в данном случае для разрушения крупных агломератов, образовавшихся при транспортировке и хранении, производилось механическое малоинтенсивное истирание технического углерода в ступке. Сравнение КСАМ с просеянным (материал № 2, табл. 3) и перетертым (табл. 4) техническим углеродом показывает, что истирание приводит к некоторому росту удельной площади поверхности материала с 67 до 81 м²/г соответственно. При истирании технического углерода повышается его дисперсность за счет разрушения крупных гранул, образовавшихся на стадии гранулирования технического углерода. Однако малоинтенсивное непродолжительное истирание не способно разрушить первичную структуру технического углерода и привести к его механической активации, так при 5-минутной механической активации в планетарной мельнице при ускорении мелющих тел 300 м/с² наблюдается снижение удельной поверхности технического углерода на 3,5%, что свидетельствует о разрушении первичной структуры углерода [31]. Можно предполагать, что непродолжительное малоинтенсивное истирание технического углерода в ступке никак не сказывается на его первичной структуре. Верность данного предположения подтверждает сравнение величины адсорбции метиленового голубого, так, величина адсорбции практически не отличается для материала 2 с разной обработкой технического углерода. В результате разрушения крупных агломератов удастся более равномерно распределить технический углерод в глинистом материале. Более равномерное распределение, скорее всего, в большей степени препятствует спеканию гли-

Таблица 5. Влияние конечной температуры спекания на характеристики КСАМ

$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	V_{Σ}	W_s	W_0	$V_{\text{ма}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ми}}$	M, мг/г	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	P, МПа
	см ³ /г								
110	—	0.44	0.02	—	0.44	0.00	—	46	0.45
530	—	0.47	0.02	—	0.47	0.00	—	64	0.5
630	0.53	0.46	0.03	0.07	0.46	0.00	23	81	0.5
770	0.55	0.46	0.02	0.09	0.46	0.00	17	70	0.8
900	0.56	0.44	0.02	0.12	0.44	0.00	16	65	0.6

нистого материала, что свидетельствует о снижении прочности КСАМ.

Предельный объем сорбционного пространства W_s практически не изменяется от температуры спекания, обнаруживая незначительный максимум при 530°C. При этом в зависимости от температуры спекания изменяется удельная площадь поверхности материала, максимальная площадь наблюдается для КСАМ, спеченных при 630°C, затем наблюдается снижение удельной площади поверхности. Величина адсорбции метиленового голубого также с ростом температуры спекания от 630 до 900°C снижается. Снижение площади удельной поверхности, скорее всего, вызвано срастанием частиц технического углерода и уменьшением их площади поверхности, что подтверждается уменьшением величины адсорбции метиленового голубого.

Из данных табл. 5 видно, что с ростом температуры спекания прочность материалов увеличивается, однако не столь значительно, как для исходного глинистого материала. Более низкая прочность, скорее всего, объясняется развитием пористости, уменьшенным содержанием глины в объеме материала, а также затруднением процесса спекания глинистого отхода ввиду наличия в составе технического углерода.

Так как предельный объем сорбционного пространства при изменении температуры практически не меняется, можно говорить о том, что природная пористость глинистого материала не вносит вклада в общую пористость композита. Однако при изменении температуры спекания меняется площадь удельной поверхности материалов. Уменьшение удельной площади поверхности, как указывалось выше, вызвано снижением удельной площади поверхности технического углерода. При постоянстве объема пор изменение параметра $S_{\text{ВЕТ}}$ характеризуется изменением среднего радиуса пор.

Таким образом, изменяя температуру спекания материала в интервалах 600–900°C можно определенным образом варьировать средний радиус пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что варьирование количественного соотношения компонентов в диапазоне 25–75 мас.% приводит к линейному изменению прочностных свойств и параметров пористой структуры КСАМ. Количественные параметры пористой структуры КСАМ отличаются от параметров пористой структуры исходных компонентов, что обусловлено влиянием технического углерода на процесс спекания глинистого материала.

Изменение типа глинистого связующего приводит к изменению прочности КСАМ, при этом параметры пористой структуры материала практически не изменяются. Так, использование бенитоновой глины позволяет получить КСАМ с прочностью на раздавливание 2,5 МПа.

Варьирование конечной температуры спекания КСАМ в диапазоне 530–900°C приводит к изменению удельной площади поверхности от 65 до 81 м²/г, при этом объем пор материала остается постоянным. Это дает возможность посредством изменения конечной температуры спекания в некоторой степени варьировать средний радиус пор КСАМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21–79–30029).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$K_{\text{пар}}$	фактор формы частицы
K_p	фактор формы поры
D	диаметр глобулы, см
d	диаметр устья поры
n	координационное число
γ	коэффициент доступной поверхности для адсорбата
M	величина адсорбции метиленового голубого, мг/г
P	прочность на сжатие по образующей, МПа
$S_{\text{ВЕТ}}$	удельная площадь поверхности, м ² /г
t	температура, °C
V	объем пор, см ³ /г
W_s	предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г
W_0	предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г
u	молярный объем бензола, см ³ /ммоль
α	поправка для расчета объема микропор, ммоль/м ²
ρ	плотность, г/см ³
ϕ	влажность формовочной пасты, мас. %

ИНДЕКСЫ

si	спекание
ma	макропоры
me	мезопоры
mi	микропоры
Σ	суммы объемов пор
tr	истинная
pus	пикнометрическая
app	кажущаяся

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Мас-сообменные процессы химической технологии. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2020.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983.
3. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующие материалы, изделия и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009.
4. Aristov Y.I., Gordeeva L.G. "Salt in porous matrix" adsorbents: Design of the phase composition and sorption properties // Kinetics and catalysis. 2009. V. 50. № 1. P. 65. [Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г. Адсорбенты "соль в пористой матрице": дизайн фазового состава и сорбционных свойств // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 72.]
5. Tella J.O., Adekoya J.A., Ajanaku K.O. Mesoporous silicananocarriers as drug delivery systems for anti-tubercular agents: a review // Royal Society open science. 2022. V. 6. № 9.
6. Bauer R.A., Qiu M., Schillo-Armstrong M.C., Snider M.T., Yang Z., Zhou Y., Verweij H. Ultra-Stable inorganic mesoporous Membranes for water purification // Membranes. 2024. V. 14. № 34.
7. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O., Neris J.B., Figueiredo R.T., Paranhos C.M. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 3.
8. Gao W., Tang X., Yi H., Jiang S., Yu Q., Xie X., Zhuang R. Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review // J. Environ. Sci. 2023. V. 125. P. 112.
9. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D. et al. A new family mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 27. P. 10834.
10. Zienkiewicz-Strzałka M., Pikus S., Skibinska M., Blachnio M., Derylo-Marczewska A. The structure of ordered mesoporous materials synthesized from aluminum phyllosilicate clay // Molecules. 2023. V. 28. № 6.
11. Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis of nanostructured materials based on aluminum oxide with preset texture properties // Protection of metals and physical chemistry of surface. 2010. V. 46. № 5. P. 582.
12. Иванова И.И., Князева Е.Е., Маерле А.А., Касьянов И.А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 556.
13. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Хохлачев С.П., Гарабаджису А.В. Получение композиционных сорбционно-активных материалов состава "технический углерод – глинистый материал" из техногенных отходов // Российский химический журнал. 2022. Т. 66. № 3. С. 61.
14. Koshelev M.M., Ulyanov V.V., Kharchuk S.E. Study of the fractional composition of liquid products of pyrolysis of solid organic waste in liquid lead // Theoretical foundation of chemical engineering. 2021. V. 55. № 4. P. 671. [Кошелев М.М., Ульянов В.В., Харчук С.Е. Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в жидком свинце. Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 489.]
15. Alekseev N.I., Arapov O.V., Bodyagin B.O., et al. Activation of the carbon component of shungite-III and the sorption capacity of the material for hydrogen. Russian journal of applied chemistry // Russian journal of applied chemistry. 2006. V. 79. № 9. P. 1423. [Алексеев Н.И., Арапов О.В., Бодягин Б.О. и др. Активизация углеродной составляющей шунгита-III и сорбционная емкость материала по водороду // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1439.]
16. Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2013. № 19. С. 39.
17. Plaksin G.V., Baklanova A.V., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. Carbon materials from the sibunit family and methods for controlling their properties // Solid fuel chemistry. 2014. V. 48. № 6. P. 349 [Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Углеродные материалы семейства СИБУНИТ и некоторые методы регулирования их свойств // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26.]
18. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 609.
19. Rat'ko A.I., Ivanets A.I., Azarov S.M. Effect of additives on the pore structure of ceramics based on crystalline SiO_2 // Inorganic materials. 2008. V. 44. № 7. P. 778. [Рат'ко А.И., Иванец А.И., Азаров С.М. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO_2 // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 883.]
20. Кузатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 98.
21. Самонин В.В., Федоров Н.Ф. К вопросу обоснования подбора исходных компонентов для получения композиционных сорбирующих материалов по технологии наполненных полимеров // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 1. С. 51.
22. Kugatov P.V., Ivashkina E.A., Zhirnov B.S. Granular carbon adsorbent based on carbon black and synthetic pitch // Solid fuel chemistry. 2023. V. 57. № 6. P. 423. [Кугатов П.В., Ивашкина Е.А., Жирнов Б.С. Гранулированный углеродный адсорбент на основе сажи и синтетического пека // Химия твердого топлива. 2023. № 6. С. 61.]
23. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН. 1999.
24. Flisyuk O.M., Martsulevich N.A., Shininov T.N. Granulation of powder materials in a high-speed granulator // Russian journal of applied chemistry. 2016. V. 89.

- № 4. Р. 603. [Флисюк О.М., Марицлевич Н.А., Шининов Т.Н. Гранулирование порошкообразных материалов в скоростном грануляторе // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 489.]
25. Flisyuk O.M., Frolov V.F., Sidorenko Y.S. Theoretical analysis of the enlargement of particles in flow apparatuses with a fluidized bed // Theoretical foundations of chemical engineering. 2010. V. 44. № 1. P. 116. [Флисюк О.М., Фролов В.Ф., Сидоренко Ю.С. Теоретический анализ процессов укрупнения частиц в проточных аппаратах со взвешенным слоем // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 118.]
26. Samonin V.V., Slutsker E.M. Adsorption properties of fullerene blacks // Russian journal of physical chemistry. 2003. [Самонин В.В., Слуцкер Е.М. Адсорбционные свойства фуллереновых саж // Журн. Физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1287.]
27. Электронный ресурс: <https://rpn.gov.ru/activity/regulation/kadastr/fkko/>
28. Khaidapova D.D., Pestonova E.A. Strength of interparticle bonds in soil pastes and aggregates // Eurasian soil science. 2007. V. 40. № 11. P. 1187. [Хайдапова Д.Д., Пестонова Е.А. Прочность межчастичных связей в почвенных пастах и агрегатах // Почвоведение. 2007. № 11. С. 1330.]
29. Дашко Р.Э., Александрова О.Ю., Котюков П.В., Шидловская А.В. Особенности инженерно-геологических условий Санкт-Петербурга // Развитие городов и геотехническое строительство. 2011. № 1. С. 1.
30. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kapinos A.N., Belozarov A.G., Kochkina N.E. Adsorption of anion and cation dyes onto pillared montmorillonite // Protection of materials and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. № 4. P. 632. [Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С., Капинос А.П., Белозеров А.Г., Кочкина Н.Е. Адсорбция анионных и катионных красителей на пилларном монтмориллоните // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 361–367.]
31. Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Muromtsev I.V., Trenikhin M.V., Mitryaeva N.S., Russkih G.S. Changes in the morphology and size of carbon black agglomerates upon mechanical activation // Russian journal of applied chemistry. 2017. V. 90. № 12. P. 1953. [Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Муромец И.В., Тренихин М.В., Митряева Н.С., Русских Г.С. Изменение морфологии и размеров агломератов технического углерода при механической активации // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 12. С. 1623.]

УДК 504.062.4

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВ

© 2024 г. В. П. Мешалкин^а, Н. С. Шулаев^{б, *}, В. В. Пряничникова^б, Р. Р. Кадыров^б

^а *Международный институт логистики ресурсосбережения и технологической инноватики,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

^б *Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «УГНТУ», Стерлитамак, Россия*

** e-mail: nshulayev@rambler.ru*

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Образование сложных и разнообразных по составу нефтесодержащих отходов является одной из актуальных экологических проблем нефтяного комплекса, а также следствием возрастающих объемов транспортирования и использования нефти и продуктов ее переработки. К подобным отходам относится и грунт, загрязненный нефтью и нефтепродуктами, который нередко содержит также растворы минеральных солей (в составе попутно добываемых вод), тяжелые металлы и другие компоненты. Перерабатывать и обезвреживать отходы такого рода крайне трудно и затратно, когда речь идет о вывозе и обработке на специализированных полигонах. Более экономичным является физико-химическое воздействие на грунт в полевых условиях, к которому относится и электрохимическая очистка посредством пропускания токов малой величины через загрязненную породу. Несмотря на то, что метод обладает рядом неоспоримых преимуществ, наиболее важными из которых являются возможность создания электрических полей в толще грунта на большой глубине и компактность технических систем, есть ряд факторов, осложняющих процесс. Прежде всего это неоднородность структуры почвы и распределения загрязняющих химических компонентов в очищаемой среде и динамичность влагосодержания (в виду поступления влаги атмосферных осадков). Сложность представляют геохимическое разнообразие и рельеф загрязненной территории. Данная работа посвящена особенностям моделирования процесса физико-химической очистки загрязненных грунтов для последующего проектирования установок с учетом вышеуказанных факторов, определению ключевых параметров их эксплуатации с целью достижения максимальной энергоэффективности и экологичности.

Ключевые слова: электрохимическая обработка, нефтесодержащий грунт, нефть, нефтепродукты, рельеф, неравномерность, установка

DOI: 10.31857/S0040357124020076, **EDN:** CTYDGV

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с официальными данными общая площадь нефтезагрязненных территорий в России превышает 2.5 млн гектаров [1]. Источниками такого массового загрязнения являются объекты нефтедобычи, производства, специализирующиеся на подготовке и переработке нефти, узлы транспортирования и хранения и даже отдельные транспортные средства в режиме безаварийной эксплуатации. Итогом является образование огромных объемов нефтесодержащих отходов, состав которых варьируется в широких пределах. Наибольшую сложность с точки зрения переработки и снижения токсичности представляют со-

бой нефтеотходы со сложным составом, высоким содержанием механических примесей (в частности, почвенных фракций) или, иными словами, — грунты, загрязненные нефтью или продуктами ее переработки на различную глубину.

Существующие технологии обработки таких отходов подразумевают либо изъятие загрязненного массива с перемещением к месту обработки (полигону или установке) [2], либо осуществление воздействия (химического, биологического, физико-химического) непосредственно в условиях загрязнения (очистка *in situ* — в поле). К последним относятся разновидности методов на основе пропускания электрических токов через почву — электрокинетическая очист-

ка [3, 4], электрохимическая очистка [5, 6], электрокомбинированные технологии [7, 8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Технологии электроочистки пригодны для удаления нефтяных углеводородов, соединений тяжелых металлов, хлорорганики, минеральных солей [9, 10].

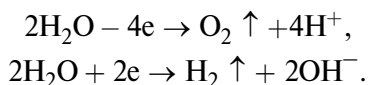
В общем случае обработка нефтезагрязненного грунта осуществляется за счет установки геометрически разнообразных электродов (анодов и катодов) на глубину проникновения поллютантов и подачи электрического напряжения разной величины (как правило, рациональнее является обработка малыми токами).

Механизм очистки почв в результате электрообработки сложен и основан на нескольких процессах. Это электрокинетические процессы, т. е. перемещение частиц загрязнителя под действием электрического тока, электроразогрев, электролиз, окисление, электрофлотация, а также биологическое окисление за счет активизации почвенных нефтеокисляющих микроорганизмов [11]. Электроразогрев может использоваться для удаления более легких фракций нефти, дизельного топлива, летучих углеводородов, а также хлорированных органических растворителей за счет испарения [12].

Перенос веществ в почве под действием электрического поля происходит по нескольким механизмам: диффузии, миграции ионов, электроосмоса и электрофореза. Понятие “электрокинетические явления” включает в себя четыре составляющие: электроосмос, электрофорез, потенциал течения и потенциал седиментации [13]. Особую важность имеют первые два процесса, определяющие характер перемещения загрязняющих веществ вместе с жидкостью, находящейся в почвенных порах [14].

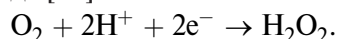
Электроокислительные процессы идут по нескольким направлениям.

При пропускании электрического тока через почву прежде всего происходит окисление воды на аноде с образованием кислой среды и восстановление до водорода на катоде с образованием основного фронта:

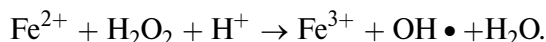


Кислый фронт постепенно перемещается к катоду.

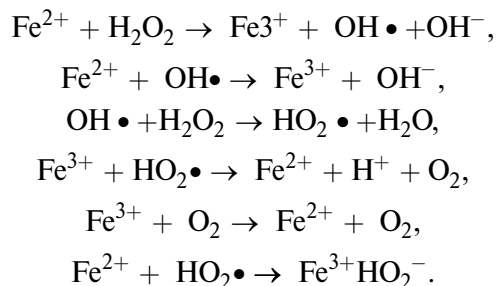
Электрохимически индуцированные процессы окисления включают прямое анодное окисление и косвенное окисление с образованием перекиси водорода [15]:



Косвенное окисление является преобладающим процессом, т. к. прямое окисление может быть эффективно для подвижных загрязнителей, но малоэффективно для неподвижных органических загрязнителей из-за их высоких энергий активации реакций. Косвенное окисление более эффективно и менее энергозатратно, по сравнению с прямым [16]. Поскольку почвы обычно содержат значительное количество железа, как только перекись водорода образуется, в соответствии с реакцией Фентона может быть получен гидроксильный радикал ($\text{OH}^\bullet$):



В данном случае следует говорить о возникновении системы Фентона, которая включает целый ряд химических реакций с образованием радикалов [17]:



Таким образом, при пропускании электрического тока через загрязненный грунт нефтяные углеводороды будут вовлекаться сразу в несколько процессов, среди которых: перемещение вместе с электрофоретическим потоком по направлению от анода к катоду, частичное окисление озоном, молекулярным кислородом и хлором, образующимися в прианодной области, а также окисление гидроксильными радикалами. Гидроксильный радикал способен окислять практически все известные органические соединения, является типичным электрофилом. Он легко вступает в реакцию и с молекулами, содержащими ароматическое кольцо, с замещением -R-групп в боковой цепи на гидроксил и последующим образованием карбоновых и гидрокси-карбоновых кислот.

Протекание электрокинетических и в особенности электрохимических процессов в почвенной среде характеризуется сложностью и вариативностью, т. к. зависит от природно-климатических, геохимических параметров окружающей среды, а также особенностей состава и распределения поллютантов как по горизонтали, так и по вертикали в пределах различных профилей. Поиск оптимальных технологических решений с точки зрения наиболее эффективного массопереноса остается одной из наиболее практически значимых задач при инжиниринге в области электро-

химической обработки нефтесодержащих отходов [18]. Целью данной работы является моделирование процесса физико-химической очистки нефтезагрязненных территорий для последующего проектирования энергоэкономичных и эффективных установок и расчет их параметров с учетом всех указанных особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами данной работы проводились комплексные многолетние исследования в области электрохимической очистки грунтов, загрязненных нефтью и попутно-добываемыми водами (растворами минеральных солей). Исследования включали определение вольт-амперных характеристик и особенности электрохимической очистки на разновидностях суглинка, глины и песка, изучение особенностей очистки грунта с различным содержанием нефтепродуктов (от 1 до 10% загрязнения) при вариациях значений пропускаемых электрических зарядов через массив, определение эффективности очистки, величины удельного предельного электрического заряда, анализ химического состава и токсикологических характеристик [19].

Обобщенная методика проведения экспериментов подразумевала использование лабораторных установок с ячейкой открытого типа и электродами, подключаемыми к источнику постоянного тока. Для различных серий опытов применялось несколько видов ячеек: ячейка из оргстекла в форме параллелепипеда вместимостью 161 см³; удлиненная ячейка из оргстекла общим объемом 2088 см³ и цилиндрическая ячейка из стекла объемом 10603 см³. В ячейку помещался модельный грунт, загрязненный нефтью, а также в некоторых вариациях опытов пластовыми водами с высоким содержанием солей. Грунт увлажнялся до величины 40%, тщательно перемешивался. Пластовые воды включали NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, NaHCO₃, их содержание первоначально варьировалось от 20 до 408.9 г/кг (впоследствии для большинства экспериментов использовалось максимальное значение) [20].

Пропускаемый электрический заряд составлял до 20000 Кл [20]. Время обработки в разных сериях опытов составляло от 60 до 1440 мин.

Определение содержания нефтепродуктов производилось методом инфракрасной спектроскопии. Для определения прочих параметров использовались также стандартные методики.

К фиксируемым параметрам относились значения силы тока или напряжения, влажность, кислотность, температура среды, удельная электрическая проводимость.

Анализ всего массива полученных в результате экспериментов данных позволил разработать ряд схем размещения электродов и установок для проведения эффективной электрохимической очистки с учетом специфичных условий на их основе [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варианты энергоэффективных конструкций установок. Проведенные эксперименты позволили прежде всего установить, что концентрация нефтепродуктов в образцах очищаемого грунта снижается при увеличении количества пропускаемого электрического заряда, при этом для каждого типа грунта характерно предельное значение заряда, превышение которого не приводит к изменению концентрации нефтепродуктов. Была выявлена тенденция экспоненциального уменьшения концентрации нефтепродуктов. Степень очистки по нефтепродуктам составляла для глин порядка 84%, для суглинков – 76%, для песка – 69% [22].

Повышение эффективности очистки возможно за счет обеспечения однородности электрического поля между электродами. Это достижимо за счет применения пластинчатых электродов, однако их монтаж в грунте в реальных условиях, особенно при значительной глубине загрязнения, является проблематичным. Рациональнее использование цилиндрических электродов, гораздо более доступных в плане установки и при этом обеспечивающих создание электрических полей, близких к однородным, при соответствующем размещении в пространстве. Оптимальной в данном случае является установка катодов и анодов в шахматном порядке при соединении их отдельными шинами, приведенная на рис. 1.

Плотность электрического тока в междуэлектродном пространстве можно найти по формуле:

$$j = \frac{U}{\rho r \ln \frac{L}{R}},$$

где U – напряжение между электродами;
 ρ – удельное сопротивление;
 R – радиус электрода;
 L – расстояние между катодом и анодом;
 r – расстояние от электрода.

Электрический ток от одного анода будет равен:

$$I = \int j dS \approx \frac{2\pi H}{\rho \ln \frac{L}{R}} U,$$

где H – глубина погружения электродов.

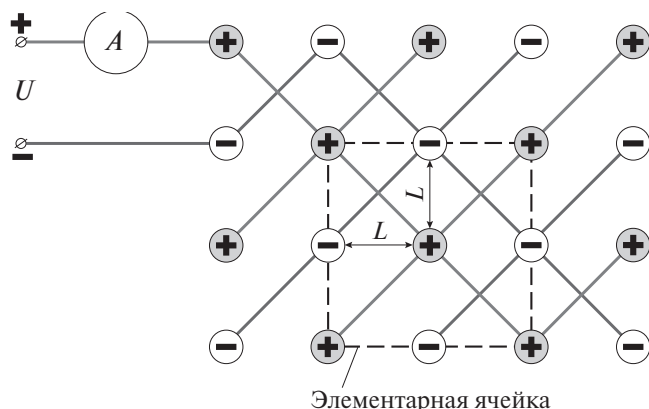


Рис. 1. Шахматная схема расположения электродов.

Суммарный ток между электродами можно рассчитать по выражению:

$$I_{\text{sum}} = \frac{\pi S H}{L^2 \rho \ln \frac{L}{R}} U,$$

где S — площадь загрязненного участка.

Величина энергопотребления составит:

$$W_{\text{sum}} = I_{\text{sum}} U_t.$$

Количество элементарных ячеек определяется соотношением $S/4L^2$, а количество анодов — $S/2L^2$.

Время проведения электрообработки можно определить по формуле:

$$t = \frac{1}{aI} \ln \left[\frac{C_0 - C_1}{C(t) - C_1} \right],$$

где $C(t)$ — концентрация нефтепродуктов в момент времени t ;

a, b — коэффициенты, зависящие от типа почвы.

Практика показывает, что в полевых условиях загрязняющие вещества чаще всего распределяются неравномерно в пределах очищаемой территории, т. е. можно выделить участки, загрязненные в большей или меньшей степени. В этом случае обеспечить одинаково эффективную очистку можно использованием отдельных источников питания для каждой зоны. Однако более экономичным и менее энергозатратным является применение единого источника питания с варьированием размеров электродов или расстояния между ними в пределах зон с определенной концентрацией поллютантов. При этом будет действовать условие:

$$\frac{R_{hp}}{R_{lp}} \approx \frac{C_{hp}}{C_{lp}},$$

где R_{hp} — радиус электродов для зоны с более высокой концентрацией поллютантов;

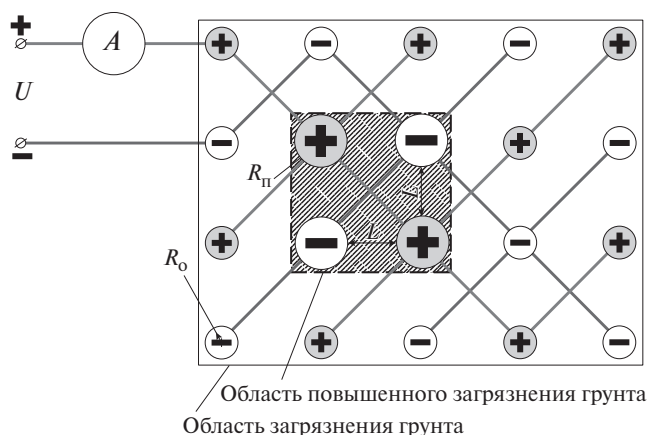


Рис. 2. Схема установки с разноразмерными электродами.

R_{lp} — радиус электродов для менее загрязненной зоны;

C_{hp} — концентрация нефтепродуктов в более загрязненной зоне;

C_{lp} — концентрация нефтепродуктов в менее загрязненной зоне.

Схема, представленная на рис. 2, предполагает использование разноразмерных электродов. При этом ток между электродами, размещенными на расстоянии l , составит:

$$I_1 = \frac{2\pi H U}{\rho \ln \frac{L}{R}}.$$

Суммарный ток между электродами на участке площадью S составит:

$$I = 2 \frac{S}{l^2} I_1.$$

Длительность очистки определенной зоны будет определяться в зависимости от начальной концентрации C нефтепродуктов и объема очищаемого грунта V :

$$t = \frac{C q_{sp} l^2 V}{4\pi S H U \rho \ln \frac{l}{R}}.$$

Тогда радиус для зоны с повышенным загрязнением составит:

$$R_{hp} = l \left(\frac{R_{lp}}{l} \right)^{C_{lp}/C_{hp}}.$$

Второй вариант энергоэффективной установки подразумевает изменение расстояния между электродами в зонах с различным уровнем загрязнения, как показано на рис. 3.

Расстояние между электродами в зонах с большим уровнем загрязнения можно определить по формуле:

$$l_1 = R \left(\frac{l}{R} \right)^{C/C_{hp}}.$$

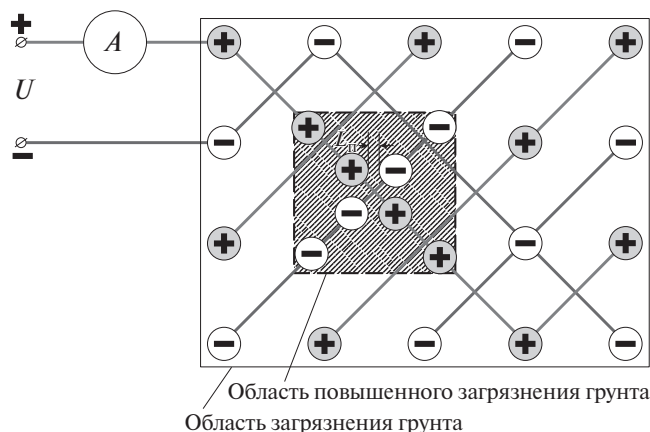


Рис. 3. Схема установки с разноудаленными электродами.

Характерным явлением при электрохимической очистке является перемещение электрофоретического потока по направлению к катоду, где, соответственно, будут скапливаться нефтепродукты. Для удаления загрязняющих веществ целесообразно использовать перфорированные металлические катоды в центре окружности из цилиндрических анодов. Это позволит контролировать направление движения потока и откачивать загрязненную жидкость из более широкой области. Конструкция подходит для местности с выраженными возвышенностями и низменностями в рельефе. Кроме того, данный вид установки при необходимости позволит производить дополнительное осушение территории.

Подобное расположение электродов создаст на загрязненном участке электрическое поле, позволяющее осуществить равномерную очистку от нефтепродуктов по всему почвенному массиву. Электрический ток между противо-

положно заряженными электродами будет определяться как:

$$I = \sum \frac{U_i S_i N_i}{\rho_i l_i},$$

где U_i – напряжение между анодами и i катодом;
 ρ_i – удельное сопротивление грунта вокруг i катода;
 N_i – число анодов вокруг i катода;

$S_i = \frac{d_k + d_a}{2} H$ – эффективная площадь канала электрического тока между анодом и i катодом;

$l_i = R_{ak} - \frac{d_k + d_a}{2}$ – межэлектродное расстояние между i катодом и анодами;

R_{ak} – расстояние между центрами анодов и катода;

d_k, d_a – диаметры катода и анодов.

Время обработки, в зависимости от объема загрязненного грунта, определяется по формуле:

$$t = \frac{q_{sp} C \pi R_{ak}^2 H \rho l}{U S N}.$$

Таким образом, длительность очистки будет определяться геометрическими размерами электродов (d_k, d_a, R_{ak}) и глубиной просачивания нефтепродуктов. Сила тока I и напряжения U при заданных размерах катода и анодов устанавливаются, исходя из требуемой степени очистки и времени обработки грунта.

Комплекс из двух подобных электрохимических ячеек приведен на рис. 4. При этом обозначение K_i соответствует ситуации, когда на очищаемой местности используется одна элементарная электродная ячейка (с единственным катодом), а K_i – ситуации, когда на территории монтируется комплекс из i -го числа элементарных ячеек (с количеством катодов, равным i).

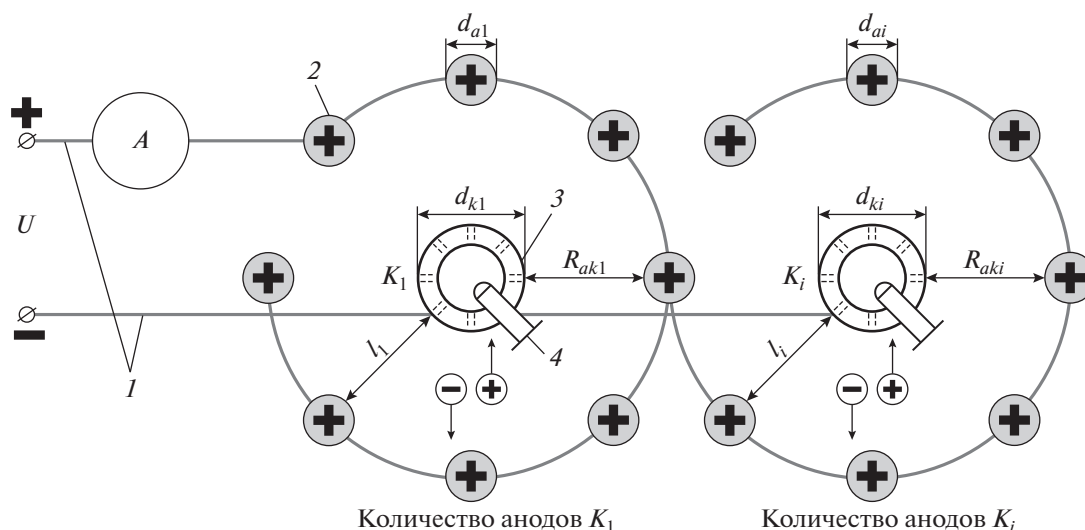


Рис. 4. Схема размещения электродов: 1 – источник питания; 2 – цилиндрические аноды; 3 – катод с перфорацией; 4 – арматура для удаления загрязненной жидкости.

Проведенные исследования показали, что для очистки одинакового по размерам и загрязнению участка грунта затраты энергии при использовании предложенной схемы значительно меньше, чем при установке катода и анода в виде пластин на границах очищаемой области.

Для создания условий, оптимальных для сбора загрязняющих веществ и удаления из околокатодной зоны, предложена модификация конструкции катода. Катод перфорируется на длину, соответствующую глубине проникновения загрязнения в грунт, а ниже труба оставляется цельной, при этом нижняя торцевая часть герметично закрывается (рис. 5).

К основным преимуществам предлагаемой конструкции устройства электрохимической очистки нефтезагрязненного грунта относятся локализация загрязненной жидкости внутри катодной трубы и более легкое вынимание ка-

тодной трубы из-за предотвращения попадания грунта в ее внутреннюю нижнюю часть.

Предусматривается, что любой из видов приведенных установок может быть оснащен системой точечного отвода и сбора газов непосредственно от электродов. Такая система является необходимостью в случае сильного загрязнения грунта нефтепродуктами и, как следствие, при опасности выделения значительного объема газообразных продуктов неполного окисления углеводородов в атмосферный воздух. В последствии газы, собранные в баллон, могут направляться на разделение или утилизацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные конструкции установок, предназначенных для обработки нефтезагрязненного грунта, позволяют обеспечивать эффективную очистку техногенно загрязненных территорий с учетом специфических особенностей рельефа местности, характера горизонтального и вертикального распространения поллютантов, обводненности среды.

Сочетание энергоэкономичности и эффективности, а также простота сборки и транспортировки элементов установок обеспечивают применимость как для очистки значительных территорий, так и для точечного удаления органических загрязнителей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

b	безразмерный коэффициент, определяемый отношением остаточного и начального содержания нефтепродуктов в почве
C	концентрация нефтепродуктов, мг/м ³
d	диаметр электрода, м
H	глубина погружения электрода, м
i	число катодов на участке, шт.
j	плотность тока, А/м ²
l	расстояние между парой электродов при неравномерном загрязнении, м
L	расстояние между катодом и анодом, м
N	число катодов вокруг центрального анода, шт.
q	электрический заряд, Кл
r	расстояние от электрода, м
R	радиус электрода, м
S	площадь загрязненного участка, м ²
t	время проведения обработки, с
U	напряжение между электродами, В
V	объем грунта, м ³
W	энергопотребление, Дж
ρ	удельное сопротивление, Ом м

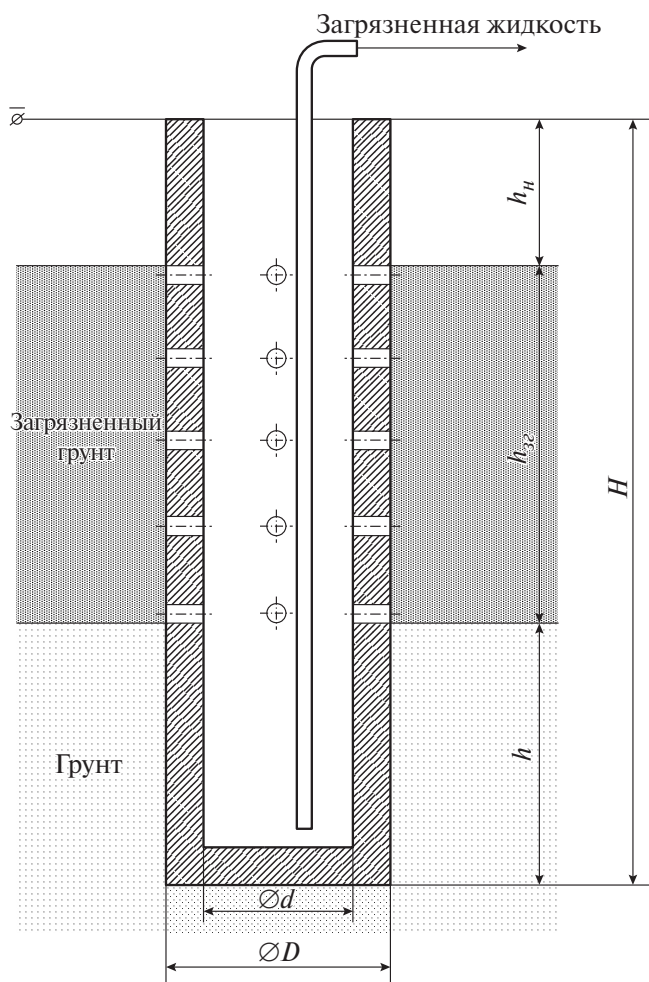


Рис. 5. Модификация катода: H – общая длина катода; h_H – длина надземной части катода; $h_{зв}$ – длина части катода, соответствующая глубине проникновения загрязняющего вещества; h – длина части катода, расположенной ниже уровня проникновения загрязняющего вещества; d – внутренний диаметр катода; D – внешний диаметр катода.

- α коэффициент, определяемый величиной предельного удельного электрического заряда, Кл⁻¹
- π число Пи

ИНДЕКСЫ

- a, k соответственно анод и катод
- hp, lp соответственно более загрязненный участок и менее загрязненный участок
- i номер электрода
- sp удельный
- sum суммарная для всей площади
- t момент времени

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022.
- Dos santos E., Saez C., Canizares P., Silva D., Martinez-Huitle C., Rodrigo M.* Treatment of ex-situ soil-washing fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches // *Chem. Eng. J.* 2016. № 310. P. 581.
- Korolev V.A.* Electrokinetic remediation of oil-contaminated soils // *J. of Environ. Sci. and Health. Part A: Toxic / Hazardous Subst. and Environ. Eng.* 2008. № 43. P. 876.
- Asadollahfardi G., Rezaee M.* Electrokinetic remediation of diesel-contaminated silty sand under continuous and periodic voltage application // *Environm. Eng. Research.* 2019. V. 24. № 3. P. 456.
- Cocarta D.M., Istrate I.A., Streche C., Dumitru D.M.* Removal of Total Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils by Electrochemical Method // *World Academy of Sci., Eng. and Technol. Int. J. of Environ. and Ecol. Eng.* 2017. V. 11. P. 469.
- Ganiyu S.O., Martinez-Huitle C.A., Rodrigo M.A.* Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. № 270. P. 15.
- Zheng W., Cui T., Li H.* Combined technologies for the remediation of soils contaminated by organic pollutants. A review // *Environ. Chem. Lett.* 2022. № 20. P. 2047.
- Crognale S., Cocarta D., Streche C., D'Annibale A.* Development of laboratory-scale sequential electrokinetic and biological treatment of chronically hydrocarbon-impacted soils // *New Biotech.* 2020. № 58. P. 101.
- Yan X., Yangjie L., Chang T., Jianqiang Y.* Application of combined remediation in heavy metal polluted soil // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. № 300. P. 4.
- Mamirova A., Baubekova A., Pidlisnyuk V., Shadenova E., Djansugurova L., Jurjanz S.* Phytoremediation of Soil Contaminated by Organochlorine Pesticides and Toxic Trace Elements: Prospects and Limitations of *Paulownia tomentosa* // *Toxics.* 2022. Vol. 465. P. 2.
- Королев В.А.* Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК Наука / интерпериодика, 2001.
- Романков П.Г., Фролов В.Ф.* Теплообменные процессы химической технологии. Ленинград: Химия: Ленингр. отд-ние, 1982.
- Ступин Д.Ю.* Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления. СПб.: Лань, 2009.
- Романков П.Г., Курочкина М.И.* Гидромеханические процессы химической технологии. Ленинград: Химия, 1974.
- Ferrarese E., Andreottola G.* Application of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants // *Proceed. of the Annual Int. Conf. on Soils, Sediments, Water and Energy.* 2010. № 13. P. 343.
- Ganiyu S.O., Gamal El-Din M.* Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: A case study of oil sands process water treatment // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. № 270. P. 2.
- Zhou W., Rajic L., Chen L.* Activated carbon as effective cathode material in iron-free Electro-Fenton process: Integrated H₂O₂ electrogeneration, activation, and pollutants adsorption // *Electrochim. Acta.* 2018. № 296. P. 317.
- Романков П.Г., Раишкова Н.Б., Фролов В.Ф.* Мас-сообменные процессы химической технологии. Ленинград: Химия, 1975.
- Мешалкин В.П., Шулаев Н.С., Пряничникова В.В.* Экспериментально-теоретический инжиниринг энергоэффективного электрохимического процесса очистки почвы от нефтяных загрязнений // Доклады РАН. 2020. Т. 491. С. 15. [*Meshalkin V.P., Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V.* Experimental and theoretical engineering of an energy-efficient electrochemical process for cleaning soil from oil pollution // *Doklady Chemistry.* 2020. V. 491. P. 15–19.]
- Meshalkin V.P., Shulaev N.S., Chelnokov V.V., Pryanichnikova V.V., Kadyrov R.R.* Determination of electrical parameters for the electrochemical treatment of soils contaminated with oil // *IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Eng.* 2019. № 537 P. 62.
- Шулаев Н.С., Мешалкин В.П., Пряничникова В.В., Кадыров Р.Р., Быковский Н.А.* Электрохимическая очистка нефтезагрязненных грунтов с учетом рельефа местности // Экол. и промышл. России. 2022. Т. 26. № 2. С. 9. [*Shulaev N.S., Meshalkin V.P., Pryanichnikova V.V., Kadyrov R.R., Bykovsky N.A.* Electrochemical Cleaning of Oil-Contaminated Soils, Taking into Account the Terrain // *Ecology and Industry of Russia.* 2022. V. 26(2). P. 9–13.]
- Шулаев Н.С., Пряничникова В.В., Кадыров Р.Р.* Закономерности электрохимической очистки нефтезагрязненных грунтов // Записки Горного инст. 2021. Т. 252. С. 937. Regularities of electrochemical cleaning of oil-contaminated soils [*Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V., Kadyrov R.R.* *J. of Mining Inst.* 2021. V. 252 (6), P. 937–946.]

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ Li(I), Al(III) И Fe(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОФОБНЫМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ТБФС/МЕНТОЛ

© 2024 г. И. В. Зиновьева^a, А. М. Саломатин^{a, b}, Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^b Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

* e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 20.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Предложен новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида (ТБФС) и ментола, изучены его основные физико-химические свойства, и проведена оценка его экстракционной способности по отношению к ионам Fe(III), Al(III) и Li(I). Для системы ТБФС/ментол построена диаграмма состояния “твердое тело — жидкость”, и установлено взаимодействие между компонентами в эвтектическом растворителе с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии. Установлены температурные зависимости динамической вязкости, плотности и показателя преломления предложенного растворителя. Изучена экстракция ионов Fe(III), Al(III) и Li(I) из солянокислых растворов ТБФС/ментол в зависимости от концентрации HCl и NaCl, объемного соотношения фаз, исходной концентрации металла. Получены температурные зависимости степени извлечения ионов металлов, и проведена оценка термодинамических параметров экстракции. Определены показатели реэкстракции ионов Fe(III) из органической фазы дистиллированной водой, установлена его степень извлечения при многократном использовании эвтектического растворителя. Показана перспективность использования предложенного гидрофобного эвтектического растворителя для выделения металлов из водных растворов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, эвтектический растворитель, металлы, катод, литий-железо-фосфатные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0040357124020081, **EDN:** CTXLAJ

ВВЕДЕНИЕ

Литий-железо-фосфатные аккумуляторы (LiFePO₄, LFP) были синтезированы в 1996 г. и нашли свое применение в системах хранения электроэнергии, электронном оборудовании и электромобилях благодаря таким характеристикам, как низкая стоимость сырья, длительный срок службы, термическая и химическая стабильность, нетоксичность, пониженная пожароопасность и превосходные электрохимические характеристики [1–4]. Для аккумуляторов типа LFP основными элементами являются Li и Fe, содержащиеся в катодном порошке, и Al и Cu, выступающие в роли подложки для катодного и анодного материалов, соответственно. Переработка использованных LFP аккумуляторов поможет восполнить нехватку ценных элементов, сократить эксплуатацию природных ресурсов, снизить негативное влияние на окружающую среду и обеспечить устойчивое развитие человеческого общества.

На сегодняшний день исследований по переработке отработанных LFP аккумуляторов существует ограниченное количество [5–7], а разработанные технологии все еще находятся на начальной стадии. Подавляющее большинство промышленных процессов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов предусматривает применение гидрометаллургических методов, таких как: выщелачивание, осаждение, жидкостная экстракция и др. Жидкостная экстракция является наиболее предпочтительным методом выделения металлов из водных сред [8]. За последние годы предложен ряд экстракционных систем, которые могут заменить классические для жидкостной экстракции органические растворители (керосин, гексан, толуол и т. п.) [9–13]. Поиск новых и эффективных растворителей и экстрагентов, которые удовлетворяли бы с научной и практической точек зрения, привел к разработке гидрофобных глубоких эвтектических растворителей (HDES), обеспечивающие

новые степени свободы в управлении селективностью экстракционного разделения благодаря своим, зачастую уникальным, физико-химическим свойствам [14–17].

В 2016 г. появилось первое упоминание об использовании HDES для экстракции металлов из водных растворов [18]. HDES на основе хлорида четвертичного аммония основания и жирных кислот, а именно декановой и олеиновой, обеспечивают очень быстрое и эффективное извлечение In(III) даже при высоких концентрациях кислоты в водной фазе [19]. Позднее [20] были проведены исследования возможности экстракции различных ионов металлов (Fe, Mn, Ni, Co, K и др.) из водных сред, где было показано, что все ионы переходных металлов извлекаются с высокими коэффициентами распределения даже при соотношении фаз HDES/вода равному 0.1. В работе [21] показана возможность высокоселективного извлечения Li(I) по сравнению с Na(I) и K(I) из рассола с использованием DES на основе теноилтрифторацетона и триоктилфосфин оксида.

В настоящей работе разработан новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида (ТБФС) и ментола и использован в качестве экстрагента для Fe(III), Al(III) и Li(I). ТБФС представляет из себя нейтральный фосфор- и серосодержащий экстрагент, который извлекает с высокими показателями ряд металлов – Hg(II), Au(III) из солянокислых растворов [22, 23] и используется в данной работе как акцептор водородной связи. Ментол выступает в качестве донора водородной связи, по аналогии с уже существующими эвтектическими растворителями [24, 25]. Основной целью работы было изучить экстракцию ионов металлов, которые составляют основу состава катодного материала LFP аккумуляторов, при различных условиях водной фазы, близких к раствору выщелачивания, и параметров процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены реактивы, используемые в работе. Все реактивы были использованы без дополнительной очистки.

^3P ЯМР-спектры были получены на приборе Agilent 400-MR (США) с использованием CDCl_3 в качестве растворителя. ИК-спектры гидрофобного эвтектического растворителя и его компонентов регистрировались в области 4000–600 см^{-1} на спектрометре IRTTracer-100 (Shimadzu, Япония). Плотность гидрофобного эвтектического растворителя была определена на приборе DMA 1001 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления измеря-

ли на рефрактометре Abbemat 3200 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения ± 0.0001 . Вязкость полученного эвтектического растворителя определялась с использованием реометра Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с постоянной скоростью сдвига 10 с^{-1} . Термические свойства гидрофобного эвтектического растворителя были определены на дифференциальном сканирующем калориметре Instruments DSC3 (Mettler Toledo, Швейцария). Измерения проводились в течение трех циклов нагревания / охлаждения в температурном диапазоне от 183 до 323 К.

Таблица 1. Реактивы

Вещество	Производитель	CAS	Чистота
ТБФС	СУТЕС	3982–87–4	> 99%
Ментол	Русхим	2216–51–5	“х.ч.”
LiCl	Русхим	7447–41–8	“х.ч.”
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Химмед	10025–77–1	“ч.”
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Химмед	7784–13–6	“х.ч.”
HCl	Aldosa	7647–01–0	“х.ч.”
NaCl	Химмед	7647–14–5	“х.ч.”

Для получения гидрофобного эвтектического растворителя ТБФС и ментол в мольном соотношении 3: 7 взвешивали на аналитических весах HR-100AZ (AND, Япония). Полученные навески были количественно перенесены в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 мл, после смеси перемешивали в термостатирующем шейкере Enviro-Genie SI-1202 (Scientific Industries, США) при 333 К в течение 30 мин до образования гомогенной прозрачной жидкости, после чего смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых градуированных пробирках объемом 15 мл при комнатной температуре и атмосферном давлении. Равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение 15 мин до достижения термодинамического равновесия со скоростью 45 об/мин. Затем смесь центрифугировали на скорости 2500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге CM-6MT (SIA ELMI, Латвия) и разделяли на фазы. Реэкстракцию ионов Fe(III) из органической фазы проводили путем добавления к органической фазе дистиллированной воды при объемном соотношении фаз 1: 1.

Концентрацию ионов Li(I) в водной фазе до и после экстракции определяли с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-О-ЭС) на приборе ICAP PRO XP (Thermo Scientific,

США). Относительная погрешность определения не превышала 1%. Концентрацию ионов Fe(III) и Al(III) в водной фазе до и после экстракции определяли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Экротим, Россия) на длине волны 420 и 555 нм с использованием сульфосалициловой кислоты и ксиленолового оранжевого в качестве индикаторов, соответственно. Относительная погрешность спектрофотометрического измерения составила менее 5%. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по материальному балансу. Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

В качестве основных количественных характеристик экстракции использовали коэффициент распределения (D) и степень извлечения (E, %), рассчитанные по следующим формулам:

$$D = \frac{[Me]_{орг}}{[Me]_{водн}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{n_{исх} - n_{водн}}{n_{исх}} \times 100\%, \quad (2)$$

где

$[Me]_{орг}$ — равновесная концентрация ионов металла в органической фазе после экстракции,

$[Me]_{водн}$ — равновесная концентрация ионов металла в водной фазе после экстракции, $n_{исх}$ и $n_{водн}$ — количество металла в исходном растворе и водной фазе после экстракции соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация эвтектического растворителя ТБФС/ментол. Диаграмма состояния “твердое тело — жидкость” (“тв — ж”) была изучена экспериментально с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Определение эвтектического состава является основополагающей характеристикой при изучении эвтектических растворителей. В табл. 2 приведены значения температур плавления и энтальпии чистых ТБФС и ментола. Экспериментальные значения хорошо согласуются с литературными данными [26, 27].

Таблица 2. Температуры плавления чистых ТБФС и ментола

Вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}, kJ/mol$
ТБФС	335.45	12.04
ментол	315.51	12.73

На рис. 1 представлена диаграмма состояния “тв — ж”, построенная по полученным экспериментальным данным температур плавления смесей. Эвтектический растворитель может называться “глубоким” только в том случае, если температура плавления эвтектического состава смеси двух компонентов ниже, чем при расчете идеального термодинамического поведения [28]. Поэтому нами было проведено сравнение расчетных данных идеального поведения смеси ТБФС/ментол, установленных по уравнению (3), где u_i приравнивали к 1, с полученной экспериментальной диаграммой:

$$\ln(x_i \cdot y_i) = \frac{\Delta H_{пл,i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{пл,i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

где x_i и y_i — мольная доля и коэффициент активности i -го компонента в смеси; $\Delta H_{пл,i}$ и $T_{пл,i}$ — энтальпия и температура плавления i -го компонента, T — температура фазового перехода смеси, $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная.

Исходя из полученных результатов видно, что смесь ТБФС и ментола не является “глубоким” эвтектическим растворителем, так как на диаграмме состояния для изученной смеси наблюдается положительное отклонение от идеальности. В дальнейшем мы будем использовать формулировку “гидрофобный эвтектический растворитель” (hydrophobic eutectic solvent, HES) [29–31]. Установлен эвтектический состав системы, который соответствует мольному соотношению ТБФС/ментол 3: 7.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров индивидуальных компонентов и HES ТБФС/ментол эвтектического состава. В ИК-спектре

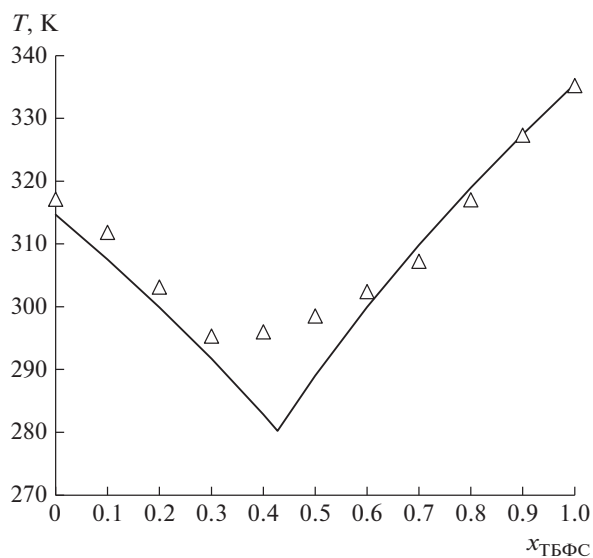


Рис. 1. Диаграмма состояния “твердое тело — жидкость” системы ТБФС/ментол: маркеры — эксперимент, линия — расчет (идеальное поведение).

ТБФС присутствуют характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям группы $P=S$ ($705\text{--}728\text{ см}^{-1}$) [22, 32]. При этом на спектре НЕС наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения $P=S$ (727 см^{-1}), что свидетельствует об участии этой группы в образовании НЕС (рис. 2). Полученные результаты ИК-спектроскопии также подтверждают образование НЕС ввиду наличия сдвига ОН-группы ментола (3383 см^{-1}), вызванное смещением электронной плотности в сторону предполагаемой связи между водородом гидроксильной группы ментола и серой в молекуле ТБФС, относительно исходного ментола (3242 см^{-1}) (рис. 2).

Изучены ^{31}P ЯМР-спектры смеси ТБФС/ментол эвтектического состава и индивидуального ТБФС (рис. 3). Предполагаемый механизм образования НЕС подтверждается характерным сдвигом сигнала атома фосфора в двойной связи $P=S$ в ТБФС с 45.90 до 46.17 ppm . Сдвиг этого сигнала в сильном поле при образовании НЕС подтверждает смещение электронной плотности в сторону двойной связи $P=S$, поскольку она выступает в качестве акцептора водородной связи.

Изучены зависимости динамической вязкости, плотности и показателя преломления НЕС эвтектического состава от температуры (рис. 4). Эти свойства играют важную роль в процессах

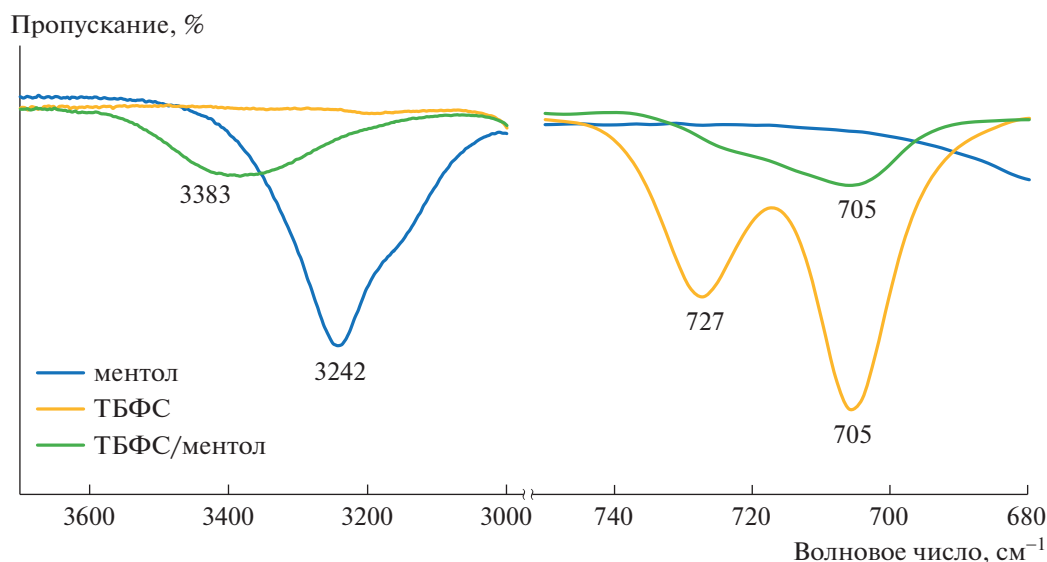


Рис. 2. ИК-спектры ментола, ТБФС и НЕС ТБФС/ментол эвтектического состава.

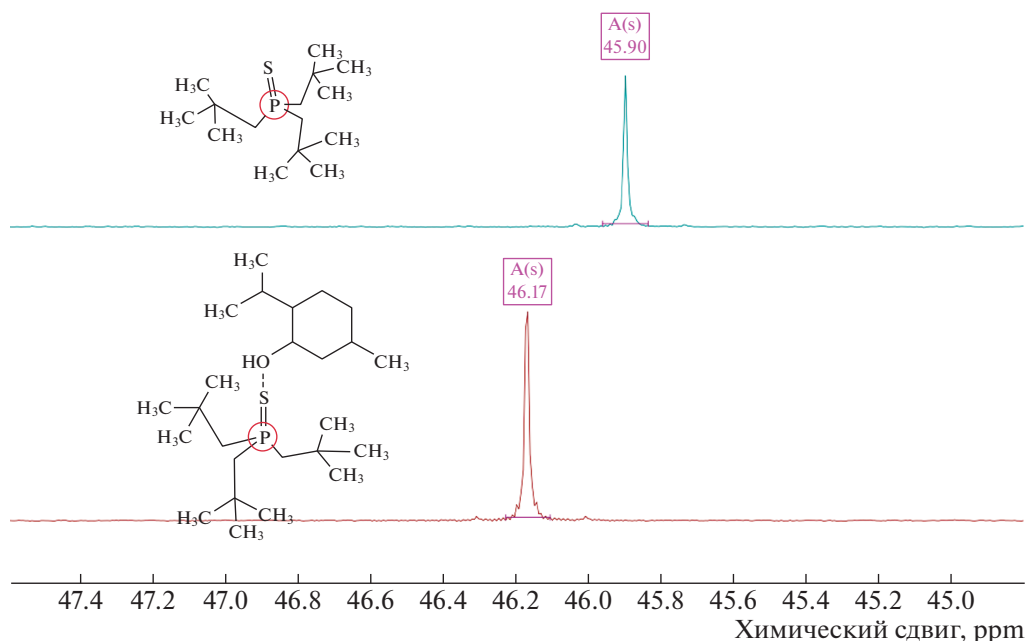


Рис. 3. ^{31}P ЯМР-спектры ТБФС и НЕС ТБФС/ментол эвтектического состава.

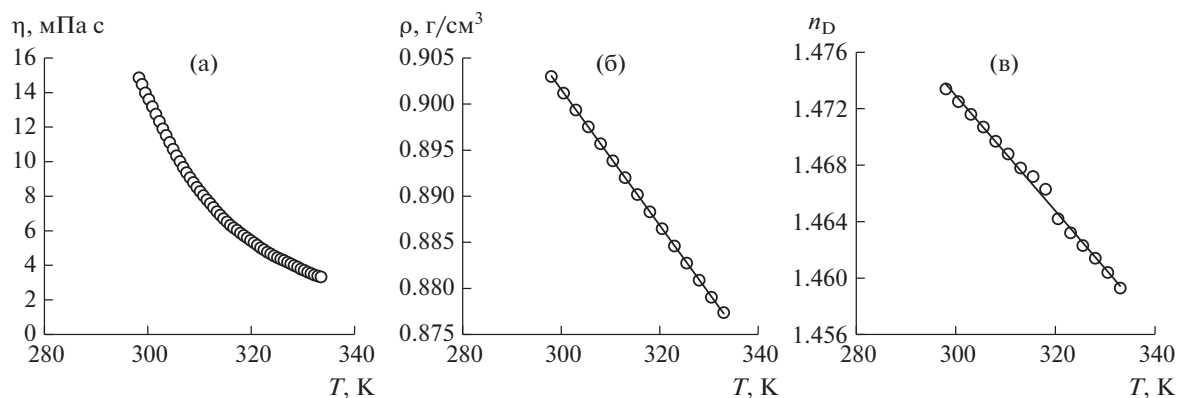


Рис. 4. Температурные зависимости динамической вязкости — а, плотности — б и показателя преломления — в HES ТБФС/ментол эвтектического состава.

массопереноса, оказывая влияние на эмульгирование и легкость разделения фаз в процессе экстракции. Вязкость полученного HES, как и ожидалось, уменьшалась с повышением температуры. Исследуемый HES обладает достаточно низкой вязкостью и составляет 14.86 мПа·с при 298.15 К. Плотность и показатель преломления исследуемого HES, уменьшались с повышением температуры, что согласуется с литературными данными [33]. По экспериментальным данным плотности полученного HES рассчитана молярная концентрация ТБФС в HES, которая составила 1.5 моль/л.

Экстракция Fe(III), Cu(II), Al(III) и Li(I) эвтектическим растворителем ТБФС/ментол. Проведено экспериментальное исследование экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) из индивидуальных солянокислых растворов гидрофобным эвтектическим растворителем ТБФС/ментол (3:7).

При гидрометаллургической переработке активных материалов отработанных LFP аккумуляторов зачастую используют минеральные кислоты в качестве выщелачивающих агентов, в том числе соляную кислоту. В солянокислых растворах выщелачивания концентрация HCl может варьироваться в зависимости от условий процесса. Более того, концентрация хлорид-анионов является ключевым фактором в образовании преобладающих форм анионных хлорокомплексов металлов. Изучено влияние исходной концентрации соляной кислоты в диапазоне от 0 до 6 моль/л на степень извлечения исследуемых ионов металлов (рис. 5). Видно, что степень извлечения Fe(III) увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты, что связано с образованием анионных комплексов FeCl_4^- . Экстракция Li(I) увеличивается с ростом концентрации кислоты в растворе и достигает максимального значения 28.6% при 4 М HCl. Предположительно, экстракция лития предложенным HES связана с проявлением электронодонорных свойств ТБФС, по аналогии

с экстракцией триоктилфосфин оксидом [34, 35]. Экстракция Al(III) практически не изменяется во всем диапазоне концентрации HCl и составляет 0.6%.

Для установления влияния содержания хлорид-ионов на эффективность экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) был проведен эксперимент с добавлением NaCl в водную фазу. Получена зависимость коэффициента распределения ионов металлов от концентрации хлорида натрия в диапазоне от 0 до 2.25 моль/л (рис. 6). Введение NaCl в систему оказало существенное влияние на экстракцию Fe(III), что также подтверждает возможное распределение ионов металла в органическую фазу в форме анионных хлоридных комплексов. Распределение ионов лития(I) увеличивается при возрастании концентрации NaCl в водной фазе с 0.38 до 1.64 при соотношении фаз 1: 1 за счет эффекта высаливания. Al(III) при варьировании данных условий не извлекается предложенным HES.

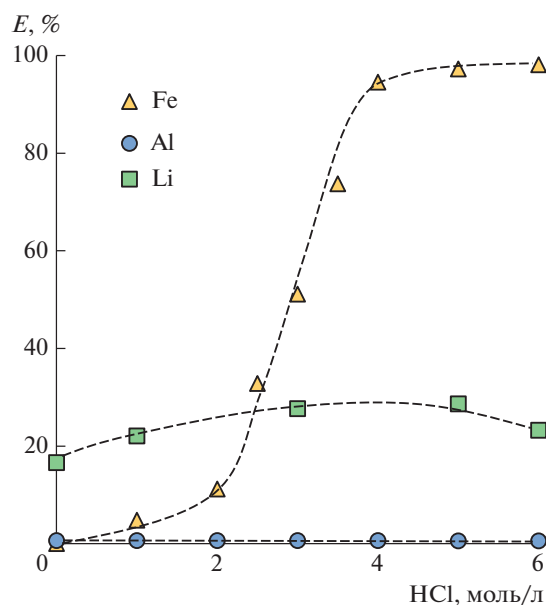


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации соляной кислоты.

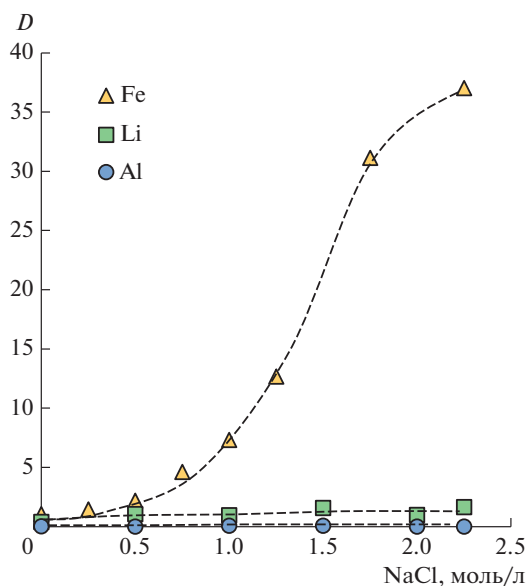


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения ионов металлов от концентрации NaCl из 3 М раствора HCl.

Для подтверждения образования анионных комплексов железа были получены и проанализированы электронные спектры поглощения фазы HES до и после экстракции (рис. 7). На электронном спектре HES после экстракции наблюдается два максимума поглощения, относящиеся к анионному комплексу FeCl_4^- [36], что подтверждает его участие в механизме извлечения Fe(III).

Для оценки влияния исходной концентрации металла в водной фазе была изучена зависимость эффективности экстракции металлов от данного параметра (рис. 8). Концентрация ионов металлов в растворах выщелачивания может достигать высоких значений, поэтому был выбран диапазон концентраций от 0.01 до 1.5 моль/л. Al(III) практически не извлекается во всем исследуемом диапазоне концентраций предложенным HES. Эффективность экстракции Li(I) и Fe(III) уменьшается с увеличением концентрации металла в водной фазе и, как следствие, уменьшением доли экстрагируемых комплексов металлов.

Установлена зависимость степени извлечения отдельных ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз (рис. 9). Варьирование соотношения $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ было проведено в диапазоне от 0.1 до 3. В случае Fe(III) увеличение объема эвтектического растворителя приводит к возрастанию степени извлечения, что связано с повышением количества экстрагента относительно иона металла. Напротив, экстракция ионов лития ухудшается, и при $V_{\text{HES}}/V_{\text{вод}} = 3$ коэффициент разделения Fe/Li равен 45.6.

В ходе экспериментального исследования были получены зависимости степени извлечения

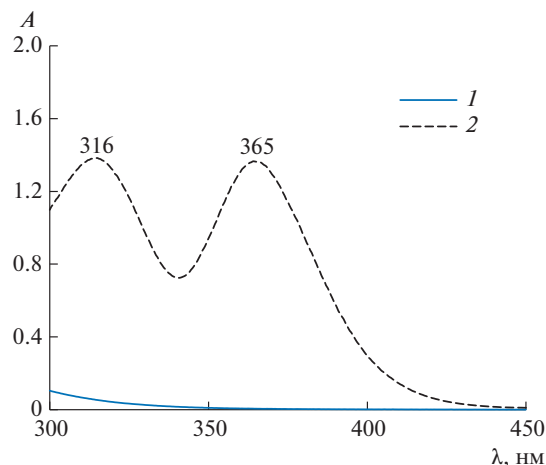


Рис. 7. Электронные спектры поглощения органической фазы до – 1 и после – 2 экстракции ионов Fe(III) из 3 М раствора HCl.

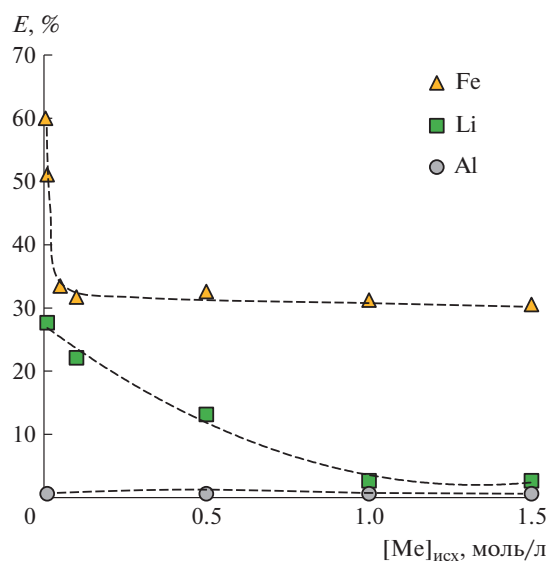


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов металлов от их исходной концентрации металла.

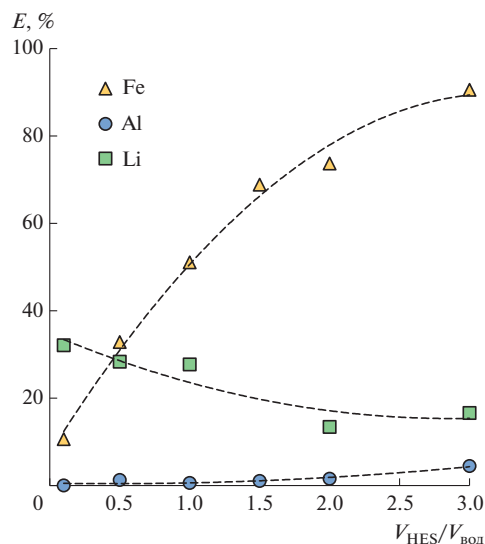


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения фаз.

Fe(III), Al(III) и Li(I) от температуры (рис. 10). Все кривые имеют общую тенденцию к увеличению степени извлечения при повышении температуры процесса, что соответствует эндотермическому протеканию процесса экстракции металлов в предложенной системе. Из результатов видно, при повышении температуры увеличивается эффективность извлечения Fe(III) с 44.4 до 58.6% и Al(III) с 0.6 до 8.2%. Извлечения Li(I) практически не менялось и достигало ~ 30%.

Разработка химико-технологических процессов, изучение и их практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа. Поэтому нами были рассчитаны термодинамические параметры экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) в исследуемой системе. Изменение энтальпии экстракции (ΔH) рассчитано по наклону зависимости $\lg D$ от $1000/T$ (рис. 11) согласно уравнению Вант – Гоффа:

$$\lg D_{Me} = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C, \quad (4)$$

где C — постоянная для системы.

Изменение энтальпии при массопереносе в процессе экстракции ионов металлов растворителем обусловлено рядом факторов, в том числе перегруппировкой органической фазы для достижения стабильной конфигурации [37]. В процессе экстракции металлов гидрофобным эвтектическим растворителем при образовании экстрагируемого соединения комплексу металла требуется пространство в органической фазе для растворения и стабилизации. Это значит, что прежнее молекулярное расположение органической фазы изменяется. Исходя из температурной зависимости (рис. 10) видно, что с увеличением температуры ионы металлов лучше распределяются в органическую фазу, что можно связать с ослаблением межмолекулярных связей между компонентами в HES под действием повышенной температуры.

Расчет значений свободной энергии Гиббса и энтропии проводили по уравнению (5):

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{экстр}} = \Delta H - T\Delta S. \quad (5)$$

Значения рассчитанных термодинамических параметров приведены в табл. 3. Положительные значения ΔS для экстракции ионов металлов свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса [38].

Таблица 3. Термодинамические параметры экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) в системе с ТБФС/ментол.

	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
Fe(III)	7,56	-0,24	24,97
Al(III)	22,31	7,63	46,91
Li(I)	2,23	2,19	0,11

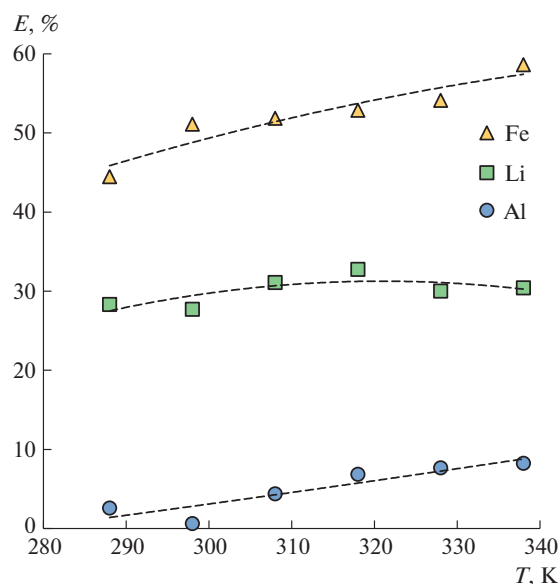


Рис. 10. Зависимость степени извлечения ионов металлов из 3М раствора HCl от температуры.

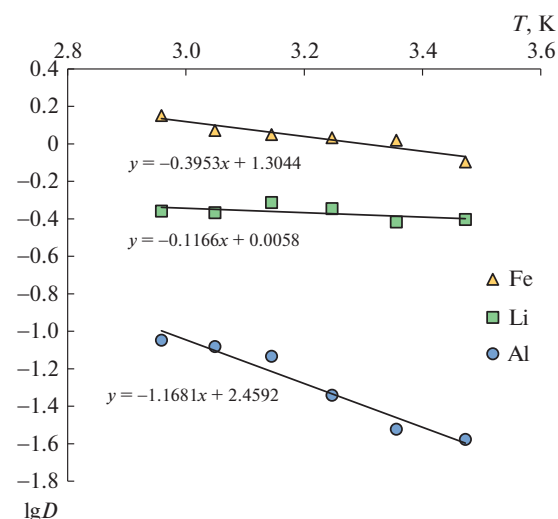


Рис. 11. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов металлов от температуры.

Проведено исследование регенерации и возможности повторного использования HES в экстракции исследуемых ионов металлов на примере Fe(III) (рис. 12). Установлено, что за одну стадию реэкстракции дистиллированной водой достигается количественное извлечение металла в водную фазу, что является безусловным преимуществом предложенного HES как возобновляемого экстрагента. Стоит отметить, что нет необходимости введения дополнительных комплекссообразователей, чье присутствие в системе потребует дополнительного этапа очистки, чтобы восстановить металлы. Эффективность экстракции железа(III) с использованием HES спустя 4 стадии экстракции снижается с 56 до 38%. В связи с гидрофобностью HES вероятность его потери в водной фазе ожидается незначительной.

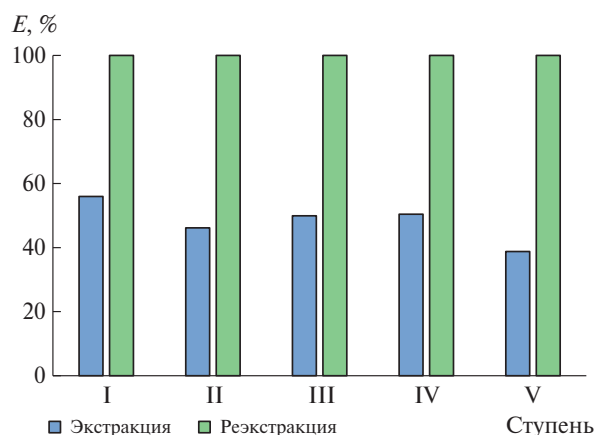


Рис. 12. Результаты последовательной экстракции Fe(III) из 3М солянокислого раствора ТБФС/ментол после его регенерации (объемное соотношение фаз 1:1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) из солянокислых растворов был предложен новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида и ментола. Получена диаграмма состояния “твердое тело – жидкость”, установлен эвтектический состав смеси ТБФС/ментол, равный 3: 7, с температурой плавления 295.3 К. Эвтектический состав обладает достаточно низкой вязкостью и при 298.15 К имеет значение 14.86 мПа·с, что положительно сказывается на скорости массообменного процесса. Присутствие высаливающего агента оказывает значительное влияние на коэффициенты распределения Fe(III). Используя экстракционную систему на основе предложенного эвтектического растворителя возможно селективное выделение Fe(III) из его смеси с Al(III) и Li(I). Количественное извлечение Fe(III) из органической фазы в процессе реэкстракции возможно в мягких условиях водой. Предложенная экстракционная система может быть регенерирована и использована для повторной экстракции с незначительной потерей ее эффективности. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционного этапа выделения ионов металлов из растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке LFP-аккумуляторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–79–10275, <https://rscf.ru/project/23–79–10275/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saju D., Ebenezer J., Chandran N., Chandrasekaran N. Recycling of lithium iron phosphate cathode materials from spent lithium-ion batteries: a mini-review // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 11768–11783.

2. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188–1194.
3. Miao Y., Hynan P., von Jouanne A., Yokochi A. Current Li-Ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements // Energies (Basel). 2019. V. 12. P. 1074.
4. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R. et al. Recycling Lithium-Ion batteries from electric vehicles // Nature. 2019. V. 575. P. 75–86.
5. Ordoñez J., Gago E.J., Girard A. Processes and Technologies for the recycling and recovery of spent Lithium-Ion batteries // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 60. P. 195–205.
6. Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Puzone M., Fontana D. Lithium Iron Phosphate batteries recycling: an assessment of current status // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2021. V. 51. P. 2232–2259.
7. Wang W., Wu Y. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 127. P. 233–243.
8. Narbutt, J. Fundamentals of Solvent Extraction of Metal Ions. In Liquid-Phase Extraction; Elsevier, 2020; P. 121–155.
9. Liu, C.; Cao, Y.; Sun, W.; Zhang, T.; Wu, H.; Liu, Q.; Rao, Z.; Gu, Y. Highly Efficient Lithium-Ion Battery Cathode Material Recycling Using Deep Eutectic Solvent Based Nanofluids. RSC Sustainability 2023, 1, 270–281, doi:10.1039/D2SU00047D.
10. Zheng Q., Zeng L., Cao Z., Wu S., Li Q., Wang M. et al. A green and efficient process for the stepwise extraction of Cu, Ni, Co, Mn, and Li from Hazardous waste with a novel solvent extraction system of D2EHPA–NMPA // Green Chemistry. 2023. V. 25. P. 10020–10032.
11. Wang K., Adidharma H., Radosz M., Wan P., Xu X., Russell C.K. et al. Recovery of rare earth elements with Ionic liquids // Green Chemistry. 2017. V. 19. P. 4469–4493.
12. Qiao W., Zhang R., Wen Y., Wang X., Wang Z., Tang G. et al. Green solvents in battery recycling: status and challenges // J. Mater. Chem. A Mater. 2024.
13. Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V. Extraction of Pt(IV) and Pd(II) from hydrochloric acid solutions using polypropylene glycol 425 // Theoret. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. P. 282–289.
14. Gilmore M., McCourt E.N., Connolly F., Nockemann P., Swadźba-Kwaśny M., Holbrey J.D. Hydrophobic deep eutectic solvents incorporating trioctylphosphine oxide: advanced liquid extractants // ACS Sustain Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 17323–17332.
15. Wazeer I., Hizaddin H.F., Hashim M.A., Hadj-Kali M.K. An overview about the extraction of heavy metals and other critical pollutants from contaminated water via hydrophobic deep eutectic solvents // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 108574.
16. Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A. application of hydrophobic deep eutectic solvents in extraction of metals from real solutions obtained by leaching cathodes from end-of-life Li-Ion batteries // Processes. 2022. V. 10. P. 2671.

17. *Drogobuzhskaya S., Frolova M., Shishov A., Tsvetov N.* Comparison of extraction abilities of deep eutectic solvents and aqueous acid solutions for extraction of rare earths and transition metals // *J. Rare Earths*. 2023.
18. *van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C.* Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants // *Green Chemistry*. 2015. V. 7. P. 4518–4521.
19. *Tereshatov E.E., Boltoeva M. Yu., Folden C.M.* First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids // *Green Chemistry*. 2016. V. 18. P. 4616–4622.
20. *van Osch D.J.G.P., Parmentier D., Dietz C.H.J.T., van den Bruinhorst A., Tuinier R., Kroon M.C.* Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents // *Chemical Communications*. 2016. V. 52. P. 11987–11990.
21. *Hanada T., Goto M.* Synergistic deep eutectic solvents for lithium extraction // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 2152–2160.
22. *Francis T., Prasada Rao T., Reddy M.L.P.* Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 57. P. 263–268.
23. *Martínez S., Navarro P., Sastre A.M., Alguacil F.J.* The solvent extraction system Au(III) – HCl-Cyanex 471X // *Hydrometallurgy*. 1996. V. 43. P. 1–12.
24. *Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* A flow-chart for processing of a lithium-manganese battery using hdes aliquat 336/menthol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 650–654.
25. *Kozhevnikova A.V., Uvarova E.S., Lobovich D.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Ti(IV) ions from chloride solutions with the aliquat 336–menthol hydrophobic deep eutectic solvent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 1261–1267.
26. *White A.H., Bishop W.S.* Dielectric evidence of molecular rotation in the crystals of certain non-aromatic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. P. 8–16.
27. *Olushola S.A., Folahan A.A., Alafara A.B., Bhekumusa J.X., Olalekan S.F.* Application of cyanex extractant in cobalt/nickel separation process by solvent extraction // *Int. J. Phys. Sci.* 2013. V. 8. P. 89–97.
28. *Abranches D.O., Coutinho J.A.P.* everything you wanted to know about deep eutectic solvents but were afraid to be told // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2023. V. 14. P. 141–163.
29. *Schaeffer N., Martins M.A.R., Neves C.M.S.S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chemical Communications* 2018, 54, 8104–8107, doi:10.1039/C8CC04152K.
30. *Lemaoui T., Darwish A.S., Attoui, A., Abu Hatab F., Hammoudi N.E.H., Benguerba Y., Vega L.F., Alhashef I.M.* Predicting the Density and Viscosity of Hydrophobic Eutectic Solvents: Towards the Development of Sustainable Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 8511–8530, doi:10.1039/D0GC03077E.
31. *Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* New Hydrophobic Eutectic Solvent Based on Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid and Menthol: Properties and Application. In *Proceedings of the ECP 2023*; MDPI: Basel Switzerland, May 17 2023; p. 68.
32. *Bishimbayeva G.K., Gusarova N.K., Nalibayeva A.M., Verkhoturova S.I., Bold A., Chernysheva N.A. et al.* Synthesis and properties of sulfur-containing organophosphorus extractants based on red phosphorus, alkyl bromides, and elemental sulfur // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3394.
33. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Sm/Co magnetic materials: a recycling strategy using modifiable hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 14032.
34. *Sahu S., Mohanty A., Devi N.* Application of various extractants for liquid-liquid extraction of lithium // *Mater. Today Proc.* 2023. V. 76. P. 190–193.
35. *Bezdomnikov A.A., Kostikova G.V., Baulin D.V., Tsivadze A. Yu.* Liquid extraction of lithium using a mixture of alkyl salicylate and tri-n-octylphosphine oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 320. P. 124137.
36. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 207. P. 105777.
37. *Rout A., Binnemans K.* Liquid–Liquid extraction of europium(III) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 1862–1872.
38. *Cueva Sola A.B., Parhi P.K., Lee J.-Y., Kang H.N., Jyothi R.K.* Environmentally friendly approach to recover vanadium and tungsten from spent SCR catalyst leach liquors using aliquat 336 // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 19736–19746.

УДК: 66.048.625

СРАВНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ АГЕНТОВ ПРИ РЕКТИФИКАЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ МЕТАНОЛ – ЭТАНОЛ – ВОДА

© 2024 г. Д. А. Рыжкин^а, В. М. Раева^{а, *}

^а МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

Представлены результаты расчета схем разной структуры для ректификационного разделения смеси метанол – этанол – вода с агентами, проявляющими различное селективное действие: моноэтаноламин, морфолин, N-метилпирролидон, пирролидин. Рабочее давление колонн в схемах 101.32 кПа. Для пирролидина рассмотрены варианты ввода агента выше и ниже уровня подачи смеси метанол – этанол – вода. По критерию суммарных энергозатрат на разделение рекомендовано использовать экстрактивную ректификацию с моноэтаноламином.

Ключевые слова: схема разделения, экстрактивная ректификация, селективный агент, моноэтаноламин, морфолин, N-метилпирролидон, пирролидин

DOI: 10.31857/S0040357124020094, **EDN:** CTWRBF

ВВЕДЕНИЕ

В различных технологиях получения органических продуктов необходимо разделять многокомпонентные водные смеси [1–10]. Системы, содержащие воду и органические вещества, в большинстве случаев являются азеотропными, поэтому для разделения водных смесей органических веществ используют специальные приемы ректификации, выбор которых определяется особенностями фазового поведения систем и принадлежностью состава базовой (разделяемой) смеси конкретной области ректификации [1, 3, 9]. Для разделения многокомпонентных гомогенных водных систем используют схемы экстрактивной ректификации (ЭР) разной структуры [1, 7–9].

Структуры схем ЭР трехкомпонентных азеотропных смесей являются структурными единицами схем разделения многокомпонентных систем [10, 11]. Наиболее часто ЭР базовой трехкомпонентной смеси проводится в первой колонне схемы (рис. 1). Обязательное условие организации работы колонны ЭР (колонна I) – разновысотный ввод базовой смеси F и экстрактивного агента.

Принципиальным вопросом при разработке вариантов организации ЭР является выбор агента, избирательно влияющего на относительные

летучести разделяемых веществ. Относительную летучесть компонентов $\alpha_{i/j}$ рассчитывают по данным парожидкостного равновесия:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}, \quad (1)$$

где i, j – компоненты, y, x – равновесные составы паровой и жидкой фаз соответственно. При наличии в трехкомпонентной системе одного азеотропа введение селективного вещества должно повышать относительную летучесть любого из компонентов, образующих бинарный азеотроп.

Избирательное селективное действие разных ЭА определяет состав дистиллатного потока колонны ЭР тройной смеси: компонент, образующий бинарный азеотроп (рис. 1 а, б, г, е) или бинарная азеотропная смесь (рис. 1 в, д). Полная структура схемы ЭР зависит от выбора заданного разделения в колонне II: прямая последовательность выделения компонентов в трехколонном комплексе (рис. 1 а, б) или непрякая последовательность выделения веществ (рис. 1 г, д). Выбор лучшего варианта среди схем ЭР разной структуры проводится по результатам расчета по выбранному критерию (суммарные энергозатраты на ректификационное разделение или общие годовые затраты).

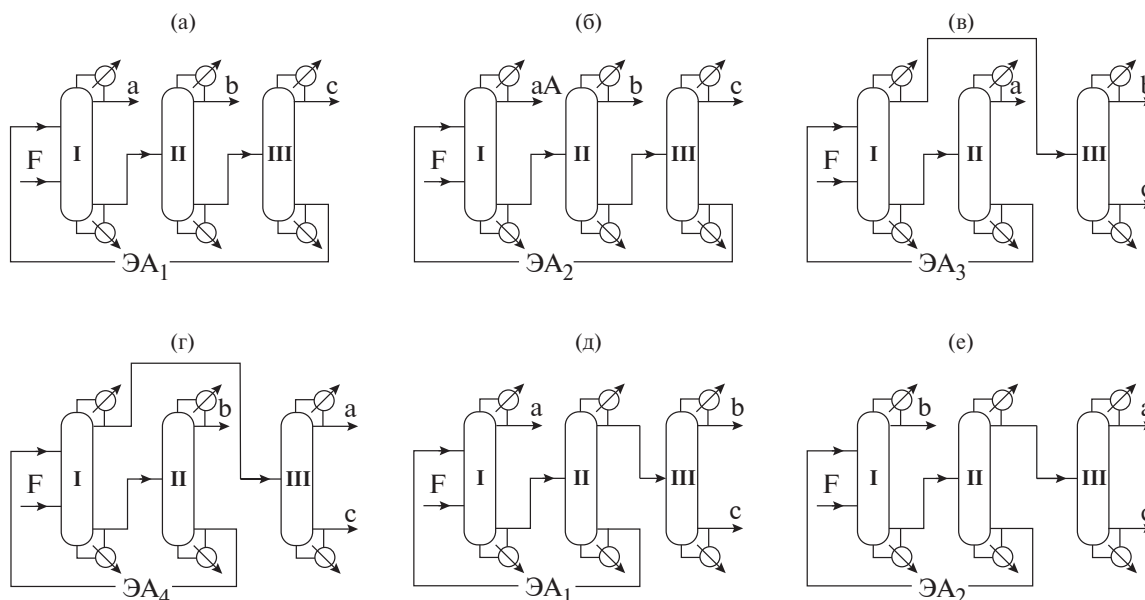


Рис. 1. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси с агентами, проявляющими различное селективное влияние. *ab* – бинарный азеотроп; *F* – разделяемая смесь; ЭА_1 – ЭА_4 – агенты с разным селективным действием; I–III – ректификационные колонны.

Обычно рассматривается разделение базовой смеси с единственным экстрактивным агентом (ЭА): метанол – пропилацетат – толуол, ЭА – анилин [12, 13], ацетон – хлороформ – 1-бутанол, ЭА – диметилформамид [14], ацетон – толуол – 1-бутанол, ЭА – диметилформамид [15]. Реже сравнивают несколько агентов, одинаковым образом влияющих на парожидкостное равновесие производных систем [16–19]. Например, в дистиллатном потоке колонны ЭР смесей циклогексан (а) – бензол (b) – толуол (с) при введении N-метилпирролидона (МП), диметилформамида, анилина или сульфолана выделяют циклогексан (рис. 1а, г) [17–20].

Насколько нам известно, единственный случай разного влияния агентов на парожидкостное равновесие рассмотрен для смеси циклогексан (а) – бензол (b) – циклогексен (с). В присутствии МП (ЭА_1) в дистиллатном потоке колонны ЭР концентрируется циклогексан (А) (рис. 1 а), а при использовании моноэтаноламина (ЭА_2) – бензол (В) (рис. 1 б), т. е. на стадии ЭР достигается цель разделения азеотропобразующих компонентов [21].

Для разделения бинарных азеотропных смесей также предложено использовать агенты с промежуточной температурой кипения [22–26]. Принято считать, что введение селективных веществ с меньшими температурами кипения и молярными энтальпиями парообразования может обеспечивать снижение энергозатрат при ректификационном разделении. Поэтому целесообразно дополнительно рассматривать возможность использования среднекипящих агентов для раз-

деления трехкомпонентных азеотропных смесей. В литературе не обсуждается вопрос об уровне ввода среднекипящего агента: выше уровня ввода базовой смеси как при ЭР или ниже уровня подачи разделяемой смеси как при реэкстрактивной ректификации.

При выборе и сравнении разделяющих агентов для трехкомпонентных смесей обычно оценивают относительную летучесть пар компонентов в присутствии разных количеств дополнительных вводимых веществ (производные 4-компонентные системы) [27], что позволяет более точно прогнозировать качественный результат разделения при ЭР и уточнять расходы агентов [8, 28–30].

При выборе ЭА для исходных смесей, содержащих воду, имеется дополнительное требование. Поскольку вода во многих системах увеличивает относительные летучести органических растворителей, то избирательное влияние дополнительно вводимого агента и воды в производных системах должно быть одинаковым, чтобы исключить снижение селективности и, соответственно, повышение расхода агента.

Смеси метанол (М) – этанол (Э) – вода (В) необходимо разделять в разных технологиях получения органических продуктов [31, 32]. Ранее были предложены схемы ЭР разной структуры для разделения смеси растворителей М – Э – ацетонитрил (АЦН) – В [7]. Расчеты схем ЭР показали, что можно проводить ЭР базовой смеси с глицерином, а выделение АЦН из безводной смеси растворителей – с диметилсульфоксидом. Альтернативным является вариант разделения с использованием агента, селективно повышающего

относительную летучесть АЦН, после отделения которого разделению подлежит смесь $M - Э - В$.

На основании экспериментальных данных парожидкостного равновесия систем $M - Э - В$ – ионная жидкость при атмосферном давлении сделан вывод о принципиальной возможности использования ионных жидкостей или этиленгликоля в качестве селективных агентов. При разделении смеси $M - Э - В$ с 1-этил-3-метилимидазолия ацетатом, 1-этил-3-метилимидазолия дицианамидом или этиленгликолем, согласно расчетным данным, в дистиллатном потоке колонны ЭР содержатся спирты, а в кубовом потоке – вода и селективный агент [31, 32].

Селективное действие этиленгликоля обусловлено образованием прочных водородных связей между молекулами агента и воды [33]. Экстрактивными агентами могут быть и другие диолы или глицерин, при применении которых результат разделения будет аналогичным: концентрирование спиртов – в дистиллате колонны ЭР, разделение ЭА и воды проводят в колонне II (рис. 1 в, д).

Для крупнотоннажных технологий с непрерывным производственным циклом использование ионных жидкостей ограничено, в первую очередь их стоимостью. Другими лимитирующими условиями являются отсутствие в литературе результатов экспериментальных исследований, посвященных разным аспектам выделения ионных жидкостей из водных смесей, а также методов количественной оценки уровня вредного воздействия ионных жидкостей на окружающую среду [34].

Целью работы является сравнение вариантов ректификации смеси метанол – этанол – вода при введении разделяющих агентов с разным селективным действием и для разных отборов дистиллатного потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрактивных агентов тестируются вещества, молекулы которых содержат атом азота (табл. 1) и удовлетворяют основным физико-химическим требованиям: оказывают избирательное влияние на относительные летучести разделяемых веществ, не образуют азеотропы с компонентами, не приводят к появлению новых жидких фаз, имеют наибольшие в производной системе (исходная смесь + агент) температуры кипения и молярные энтальпии парообразования.

Дополнительно рассмотрен пирролидин, который является среднекипящим веществом с наименьшей молярной энтальпией парообразования в производной системе, поэтому можно рассматривать организацию его ввода в колонну I как при реэкстрактивной ректификации (ниже уровня ввода базовой смеси).

Таблица 1. Свойства веществ [35]

Вещество	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}, K$	$H_v, \text{кДж/моль}$
Метанол	32.04	337.67	35.26
Этанол	46.07	351.43	39.18
Вода	18.02	373.15	40.69
Моноэтаноламин	61.08	443.33	50.23
Морфолин	87.12	401.28	37.97
Пирролидин	71.12	359.69	33.45
N-Метилпирролидон	99.13	477.38	44.65

Фазовые равновесия жидкость – пар моделировали по уравнению NRTL, неидеальное поведение паровой фазы учитывали уравнением состояния Редлиха – Квонга [36]. Параметры бинарного взаимодействия взяты в базе данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0.

По данным парожидкостного равновесия производных систем $M - Э - В$ – агент при 101.32 кПа были рассчитаны относительные летучести компонентов (1) для пар $Э - В$, $M - Э$, $M - В$.

В многокомпонентных системах возможны инверсии относительных летучестей веществ. При ЭР бинарной азеотропной смеси $i - j$ под инверсией обычно понимают изменение относительной летучести азеотропобразующих компонентов при увеличении содержания конкретного ЭА в производной смеси: $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} < 1$; $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$, $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} > 1$ или $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} > 1$; $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$, $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} < 1$ [28, 37]. Составы производных смесей, для которых наблюдается инверсия $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}}$, расположены на изолиниях $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$ [30, 37, 38]. При ЭР бинарной смеси (состав базовой смеси и количество агента закреплены) может реализоваться инверсия $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}}$ при изменении давления [39].

В трех- и многокомпонентных системах присутствуют инверсии относительной летучести разных пар компонентов (инверсии в рядах относительной летучести) [27]. Выявление инверсий в рядах относительной летучести веществ уточняет прогноз результатов ректификационного разделения и требуемые расходы агентов [8, 28].

Для производных систем $M - Э - В - ЭА$ инверсии относительной летучести компонентов в рядах зафиксированы в присутствии морфолина (МФ) и моноэтаноламина (МЭА) при 101.32 кПа (рис. 2). Условие инверсии $\alpha_{Э/М} = \alpha_{М/В}$ соответствует содержанию МФ в производной системе $x_{\text{МФ}} = 0.44$ мол. д., $F_{\text{МФ}}: F = 0.8:1$ кмоль/кмоль (2.2 : 1 кг/кг) (рис. 2а). При меньших расходах

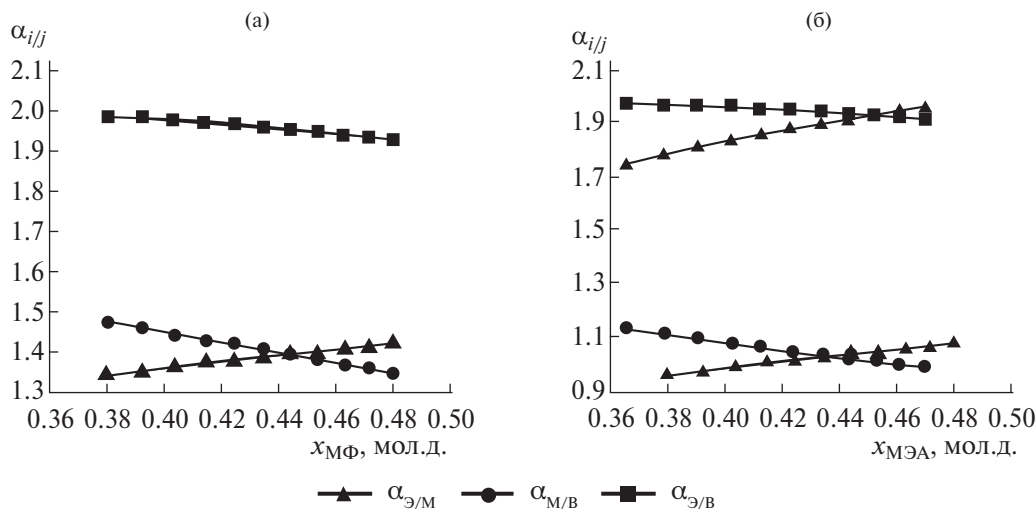


Рис. 2. Ряды относительной летучести компонентов при 101.32 кПа в производных системах, содержащих: а) морфоллин; б) моноэтаноламин.

выделение только этанола в дистиллате колонны ЭР невозможно. В случае МЭА инверсия $\alpha_{Э/В} = \alpha_{Э/М}$ наблюдается при $x_{МЭА} = 0.55$ мол. д., расход $F_{МЭА}$: $F = 1.2:1$ кмоль/кмоль (2.3: 1 кг/кг). Согласно данным $\alpha_{i/j}^{ЭА}(x_{МЭА})$, инверсия не влияет на качественный результат ЭР: при любых расходах МЭА прогнозируется концентрирование этанола в дистиллате (рис. 2б).

В производных системах, содержащих МП и пирролидина (ПР), инверсии в рядах относительной летучести отсутствуют. В случае МП $\alpha_{М/Э} \geq \alpha_{М/В} \approx \alpha_{Э/В}$, при содержании МП в производной смеси $x_{МП} \approx 0.877 \div 0.881$ мол. д. $\alpha_{М/Э} = 5.2 \div 5.3$, $\alpha_{М/В} \approx 2.3$, $\alpha_{Э/В} \approx 0.45$. Для $x_{ПР} = 0.53 \div 0.6$ мол. д. в производных смесях имеем соотношение $\alpha_{М/Э} > \alpha_{В/Э} > \alpha_{М/В}$, $\alpha_{М/Э} = 1.95 \div 2$, $\alpha_{В/Э} = 1.45 \div 1.58$, $\alpha_{М/В} = 1.35 \div 1.27$.

Для сравнения избирательного влияния агентов на парожидкостное равновесие производных многокомпонентных систем удобно оценивать селективность веществ, добавляемых к базовой смеси. Для разделяемой бинарной смеси значе-

ния селективности ЭА (2) должны отвечать эмпирическому условию $S_{i/j} \geq 2$ [40].

$$S_{i/j} = \frac{\alpha_{i/j}^{ЭА}}{\alpha_{i/j}}. \tag{2}$$

Условие (2) анализируют также при оценке селективного действия агентов для пар веществ, образующих азеотропы или имеющих близкие относительные летучести, в 4-компонентных системах [29, 41].

Относительные летучести веществ в базовой трехкомпонентной смеси при 101.32 кПа составляют для пары $\alpha_{Э/В} = 1.75$, для спиртов $\alpha_{М/Э} = 1.42$. Значения S (2) приведены в табл. 2. Селективность МФ для всех пар, содержащих этанол, недостаточна, поэтому при меньшем расходе МФ прогнозируется выделение в дистиллате смеси спиртов. При увеличении расхода агента можно прогнозировать концентрирование этанола. Для МЭА результат прогноза ЭР аналогичен, но поскольку селективность для пары Э – М значительно выше, в сравнении с МФ (табл. 2), то требуется меньший расход МЭА для выделения этанола в дистиллатном потоке колонны ЭР.

Таблица 2. Оценка селективности агентов при 101.32 кПа

ЭА	МФ*	МФ	МЭА*	МЭА	ЭА	МП	МП*	ПР*	ПР*	ПР	ПР
$F_{ЭА}: F$	1.8:1	20.5:1	2.1:1	6.1:1	$F_{ЭА}: F$	6.3:1	22.5:1	0.03:1	0.3:1	0.5:1	3:1
$\alpha_{Э/М}$	1.36	1.48	2.46	2.60	$\alpha_{М/Э}$	4.23	5.26	1.44	1.56	1.63	1.58
$\alpha_{М/В}$	0.69	1.19	1.23	1.35	$\alpha_{М/В}$	2.62	2.33	2.44	2.13	1.98	2.08
$\alpha_{Э/В}$	1.97	1.25	2.00	1.93	$\alpha_{В/Э}$	1.62	2.25	0.59	0.73	0.82	0.76
$S_{Э/М}$	1.93	2.10	3.49	3.69	$S_{М/Э}$	2.99	3.71	1.01	1.10	1.15	1.11
$S_{М/В}$	1.71	2.95	3.06	3.35	$S_{М/В}$	1.06	0.94	0.98	0.86	0.80	0.84
$S_{Э/В}$	1.13	0.71	1.14	1.10	$S_{В/Э}$	2.83	3.95	1.03	1.29	1.44	1.33

Примечания: $F_{ЭА}: F$ – кг/кг.

МП оказывает другое влияние на относительные летучести веществ в производной 4-компонентной системе: при меньшем расходе агента при ЭР прогнозируется концентрирование в дистиллатном потоке метанола, при высоком расходе — метанола и воды, поскольку возрастают $S_{M/\varepsilon}$ и $S_{B/\varepsilon}$ (табл. 2).

Для подтверждения прогноза селективного действия ЭА проведены расчеты колонн ЭР при 101.32 кПа (табл. 3). Количество базовой смеси 2403 кг/ч (75 кмоль/ч) состава (масс.%): М — 33.33, Э — 47.93, В — 18.74 (эквимольный состав).

Расчеты ректификации проводили на платформе программного комплекса Aspen Plus V.10.0. по стандартным методикам. Для определения расхода агентов и статических параметров ректификационных колонн (флегмовое число R , число теоретических тарелок N , уровни ввода агента $N_{\text{ЭА}}$ и базовой смеси $N_{\text{Б}}$) использовали модуль Sensitivity Analysis. Расходы агентов (кг/кг) варьировали в диапазонах $F_{\text{МФ}}: F = (1.5:1) \div (2.5:1)$, $F_{\text{МЭА}}: F = (1.5:1) \div (3:1)$ кг/кг. Агенты вводили при 313.15 К, базовую смесь — при температуре кипения.

Результатом ЭР смеси М — Э — В является отделение одного их компонентов. Расчеты колонн ЭР подтвердили прогноз разделения по значениям селективности агентов. В табл. 3 указаны наи-

меньшие количества агентов, обеспечивающие результат ЭР. В табл. 3–5 дополнительно приведены количества отбора дистиллата (кмоль/ч) и расходы агентов (кмоль/кмоль) (указаны в скобках). Расчеты режимов ректификационного разделения проводили для отборов дистиллата 25 и 50* кмоль/ч.

Результат разделения в первой колонне схемы определяет ее полную структуру (рис. 3, 4).

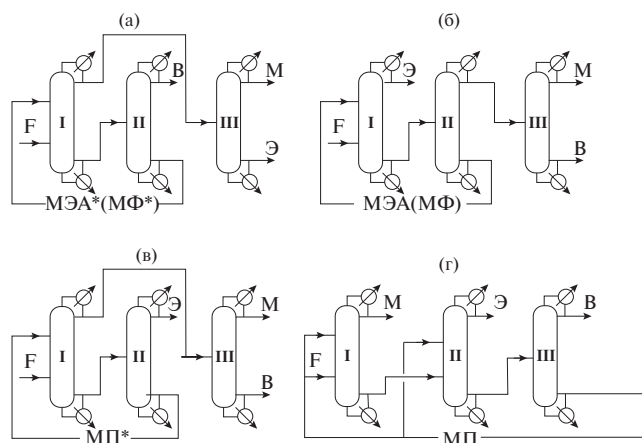


Рис. 3. Варианты разделения смеси метанол (М) — этанол (Э) — вода (В) при экстрактивной ректификации с разными агентами и отборами дистиллата в колонне I: *50 кмоль/ч; 25 кмоль/ч. I–III — ректификационные колонны.

Таблица 3. Результаты разделения и статические параметры колонны экстрактивной ректификации I смеси метанол — этанол — вода при 101.32 кПа

Агент	МЭА*	МЭА	МП	МП*	МФ*	МФ
$F_{\text{ЭА}}: F$	2.1:1 (1.1:1)	6:1 (2.4:1)	6.3:1 (2:1)	22.5:1 (7.3:1)	1.8:1 (0.7:1)	20.5:1 (7.6:1)
$F_{\text{ЭА}}$	5070	14538	15167	54126	4269	49485
N	30	30	30	30	30	50
$N_{\text{ЭА}}/N_{\text{Б}}$	3/23	5/19	4/15	6/17	5/18	8/35
R	4.1	0.7	1.4	0.4	4	9.4
D	1948 (50)	1143 (25)	801 (25)	1256 (50)	1944 (50)	1143 (25)
Состав М	40.55	0	99.99	63.77	40.15	0.7
Э	59.13	99.51	0	0.63	59.25	99.01
В	0.32	0.49	0.01	35.6	0.6	0.29
W	5525	15798	16769	55273	4728	50745
Состав М	0.2	5.07	0	0	0.44	1.56
Э	0	0.09	6.86	2.06	0	0.04
В	8.04	2.82	2.69	0.01	9.28	0.88
ЭА	91.76	92.02	90.45	97.93	90.28	97.52
Q_{C}	−2.66	−0.46	−0.59	−0.76	−2.61	−2.83
$Q_{\text{Г}}$	3.11	1.69	1.44	5.38	2.81	5.47

Примечание: составы потоков — масс. %.

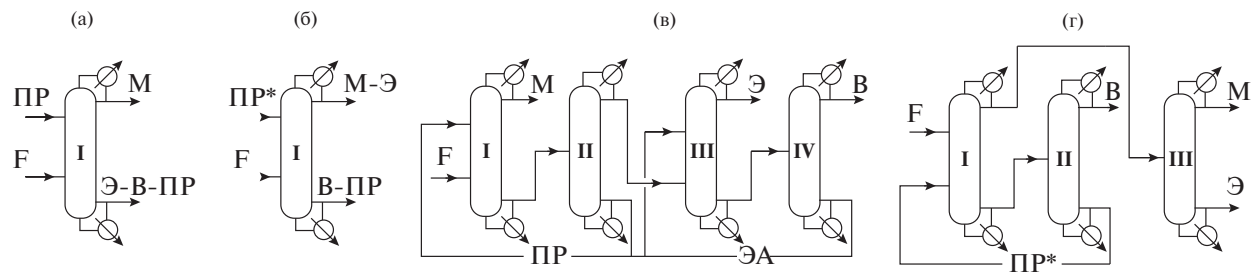


Рис. 4. Варианты разделения смеси метанол (М) – этанол (Э) – вода (В) с пирролидином. Отбор дистиллата в колонне I: *50 кмоль/ч; 25 кмоль/ч. I–IV – ректификационные колонны.

МФ и МЭА проявляют одинаковое избирательное влияние на относительные летучести компонентов в производных 4-компонентных смесях, поэтому при меньших расходах ЭА возможно отделение спиртов от воды, а при больших – практически чистый этанол (рис. 3а, б). При введении МП в дистиллатном потоке колонны ЭР можно выделить водно-метанольную смесь или метанол (рис. 3в, г). В последнем случае не решается задача выделения одного их азеотропобразующих компонентов, поэтому в схеме предусмотрена автоэкстрактивная ректификация с МП в колонне II (рис. 3г).

Для ПР, который является среднекипящим компонентом, рассмотрены разные варианты его ввода в колонну I. При введении ПР выше уровня подачи базовой смеси (рис. 4а, б) в дистиллате прогнозировали выделение метанола (рис. 4а) или смеси спиртов (рис. 4б). Результаты расчетов приведены в табл. 4. Результат разделения, представленный на рис. 4б, не достигнут: в режиме 2* этанол присутствует в дистиллатном и кубовом потоках.

Режимы 3 и 4* относятся к вводу ПР ниже уровня подачи смеси М – Э – В. Они показывают, что увеличение расхода ПР не влияет на результат разделения при отборах дистиллата (25/50 кмоль/ч или 826/1890 кг/ч), а именно: в дистиллатном потоке концентрируются спирты. При этом увеличение расхода ПР приводит к снижению энергозатрат на разделение (режим 3, табл. 4).

ПР неселективен в отношении азеотропной пары Э – В, наибольшие значения относительной летучести зафиксированы для пар, содержащих метанол (табл. 2). Поэтому предложена регенерация ПР в колонне II и дальнейшее разделение водно-этанольной смеси с другим селективным ЭА (рис. 4в). Однако наличие двух колонн регенерации агентов неизбежно увеличит суммарные энергозатраты на ректификационное разделение и капитальные затраты схемы.

Выбор итогового варианта разделения необходимо проводить по результатам расчета полной схемы ЭР. Расчеты ректификационных колонн проводили при 101.32 кПа, ориентируясь на до-

Таблица 4. Результаты разделения и статические параметры колонны I для разных режимов ввода пирролидина при 101.32 кПа

Режим	1	2*	3	4*
Схема	Рис. 4а	Рис. 4б	Рис. 4г	Рис. 4г
$F_{\text{ПР}}: F$	0.5:1 (0.2:1)	0.3:1 (0.13:1)	3:1 (1.4:1)	0.03:1 (0.01:1)
$F_{\text{ПР}}$	1138	711	7183	71
N	40	30	30	30
$N_{\text{ПР}}/N_F$	11/17	8/20	28/13	28/20
R	6	4.4	4.5	7
D	803 (25)	1827 (50)	826 (25)	1890 (50)
Состав М	99.03	43.78	89.56	42.34
Э	0.97	51.76	10.28	55.54
В	0	4.46	0.15	2.12
W	2738	1287	8760	584
Состав М	0.2	0.1	0.7	0.09
Э	41.78	16.01	12.17	17.4
В	16.45	28.66	5.13	70.32
ПР	41.57	55.23	82	12.19
Q_c	–1.72	–2.87	–1.36	–4.17
Q_r	1.75	2.89	1.56	4.17
T_D, K	337.75	343.89	338.48	343.69
T_W, K	358.94	360.90	361.07	361.13

Примечание: составы потоков – масс. %.

стижение товарного качества спиртов, соответствующих требованиям: ГОСТ № 6995–77 1997 г. “Реактивы. Метанол-яд. Технические условия”, чистый (ч), содержание метанола не менее 99 масс.%; ГОСТ № 5962–2013 2014 г. “Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия”, “Экстра”, содержание этанола не менее 94.27 масс. %.

Проведены расчеты вариантов разделения, представленных на рис. 3а–г. При введении МП не удалось получить этанол товарного ка-

чества в колонне II (рис. 3г). Чистота этанола (масс.%) в других режимах отвечает требованиям ГОСТ № 5962–2013: 98.96 (МФ*), 99.0 (МФ), 99.39 (МЭА*), 99.51 (МЭА), 99.72 (МП*).

Согласно собственным результатам и данным [31, 32], содержание органических примесей в воде (масс.%) меняется следующим образом: 6.2 (ЭГ) > 4.5 (МФ*) > 3.0 (1-этил-3-метил имидазолия дицианамид) = 3.0 (МЭА) > 2.5 (МЭА*) > 1.9 (МФ) > 1.7 (МП*) > 0.4 (1-этил-3-метилимидазолия ацетат).

Товарное качество метанола достигается только при выделении спирта из его бинарных смесей с водой (колонна III, рис. 3б, в). Отсутствие примесей этанола достигается при использовании более селективных агентов: 99.9 (МП) и 99.8 (МЭА) масс.%. При введении менее селективного МФ этанол присутствует в дистиллатном потоке колонны II (рис. 3б). При разделении спиртовых смесей чистота метанола составляет 96.3–98.55 масс.% (рис. 3а, б). В вариантах разделения с МЭА спирт товарного качества выделен из водно-метанольной смеси (колонна III, схема на рис. 3б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вариант разделения, предусматривающий выделение метанола в присутствии МП, дискриминирован из-за значительных энергозатрат колонн автоэкстрактивной ректификации и регенерации агента, которые обусловлены сильным разбавлением агентом водно-этанольной смеси (рис. 3г).

В схеме, представленной на рис. 3а, проводится ректификационное разделение смеси спиртов, характеризующейся относительной летучестью, близкой к 1, поэтому даже при высоких значениях R и N в колонне III не удалось выделить метанол товарного качества. Лучший результат разделения – чистота метанола 97.88 масс.% достигнут при использовании более селективного МЭА*. При ЭР с МФ* метанол дополнительно содержит примеси воды, качество спирта ниже – 96.3 масс.%.

Товарное качество спиртов достигнуто при использовании моноэтаноламина, морфолина (рис. 3а, б), N-метилпирролидона (рис. 3в).

Суммарное число теоретических тарелок в ректификационных колоннах схем составляет, соответственно: МФ – 126 (рис. 3б); МП* – 90

Таблица 5. Статические параметры ректификационных колонн и результаты разделения смеси метанол – этанол – вода с моноэтаноламином

Схема	Рис. 3а			Рис. 3б		
Колонна	I	II	III	I	II	III
N	30	21	30	30	23	30
$N_{MЭА}/N_F$	3/23	–/7	–/13	5/19	–/7	–/13
R	4.1	1.2	7	0.7	1.8	6.1
$F_{MЭА}$	5070	–	–	14538	–	–
$F_{ЭА}: F$	2.1:1	–	–	6:1	–	–
	(1.1:1)	–	–	(2.4:1)	–	–
D	1948	455	806	1143	1260	802
	(50)	(25)	(25)	(25)	(50)	(25)
Состав М	40.55	2.47	97.88	0	63.56	99.8
Э	59.13	0.01	2.12	99.51	1.14	0.2
В	0.32	97.51	0	0.49	35.29	0
W	5525	5070	1142	15798	14538	458
Состав М	0.2	0	0.06	5.07	0	0.25
Э	0	0	99.39	0.09	0	2.78
В	8.04	0.01	0.55	2.82	0.01	96.97
МЭА	91.76	99.99	0	92.02	99.99	0
T_D, K	343.64	370.77	337.83	351.43	346.46	337.7
T_W, K	416.04	442.84	351.41	420.96	442.84	369.84
Qc	–2.66	–0.62	–1.96	–0.46	–1.51	–1.74
Qr	3.11	0.74	1.97	1.69	1.88	1.75

Примечание: составы потоков – масс. %.

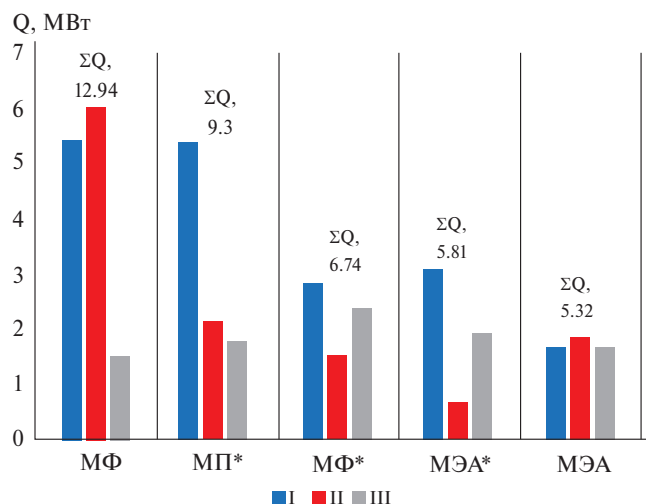


Рис. 5. Сравнение суммарных энергозатрат на разделение вариантов экстрактивной ректификации смеси метанол – этанол – вода. I–III – ректификационные колонны.

(рис. 3в); МФ* – 90 (рис. 3а); МЭА* – 81 (рис. 3а); МЭА – 83 (рис. 3б).

Сравнение суммарных энергозатрат на ректификационное разделение в схемах представлено на рис. 5. Меньшие энергозатраты получены при использовании моноэтаноамина, что обусловлено высокой селективностью агента и, соответственно, его меньшим расходом.

Выбор итогового варианта разделения проводили для режимов с использованием моноэтаноамина, в которых достигнуто товарное качество спиртов (МЭА*, МЭА).

При введении разных количеств экстрактивного агента зафиксированы качественно разные результаты разделения: МЭА* – отбор дистиллата 50 кмоль/ч (1948 кг/ч), расход 2.1: 1 проводится обезвоживание базовой смеси; МЭА – отбор дистиллата 25 кмоль/ч (1143 кг/ч), расход 6.1: 1, отделяется этанол (табл. 5).

В работах [31, 32] представлены результаты расчетов схемы разделения с использованием ионных жидкостей. Корректное сравнение с собственными данными невозможно, т. к. рассмотрены разные составы смесей метанол – этанол – вода (масс. д.): (0.1729; 0.7519; 0.0752) [31, 32] и (0.3333, 0.4793, 0.1874) в представляемой работе. Авторы [31, 32] не привели оценку ТАС (total annual cost) с учетом стоимости ионных жидкостей.

Рекомендована ЭР базовой смеси с введением МЭА, когда в дистиллатном потоке выделен этанол (рис. 3б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разделения водной смеси метанола и этанола рассмотрены селективные агенты, в при-

сутствии которых при 101.32 кПа не наблюдаются инверсии относительной летучести веществ в производных четырехкомпонентных системах или наличие инверсии не влияет на качественный результат разделения.

Рассмотрены разные режимы организации ввода среднекипящего агента (пирролидина) в ректификационную колонну разделения базовой смеси. Качественные результаты разделения в режимах экстрактивной и реэкстрактивной ректификации не совпадают.

Селективное действие дополнительно вводимого при ректификации агента определяет структуру принципиальной технологической схемы разделения. Одинаковая структура схемы разделения возможна при экстрактивной ректификации с моноэтаноламином или морфолином, а также при введении среднекипящего агента пирролидина (ввод в колонну ниже уровня подачи базовой смеси). Количества агентов для данных случаев составляют: МЭА* – 5070, МФ* – 4269, ПР* – 71 кг/ч.

При ЭР смеси метанол – этанол – вода состава (0.333, 0.4793, 0.1874) масс. д. целесообразно использование агента, позволяющего отделить в колонне ЭР базовой смеси азеотропобразующий компонент (этанол). По результатам оценки суммарных энергозатрат на разделение предложена принципиальная схема экстрактивной ректификации с моноэтаноламином.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 19–19–00620–п)

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	поток дистиллата, кг/ч
F	поток смеси, кг/ч
H_v	молярная энтальпия парообразования, кДж/моль
N	число теоретических тарелок
T	температура, К
Q	тепловые нагрузки колонн, МВт
R	флегмовое число
S	селективности экстрактивных агентов
W	кубовый поток, кг/ч
x	состав жидкой фазы, мол. д.
y	состав паровой фазы, мол. д.
α	относительная летучесть компонентов
B	вода
M	метанол
МП	N-метилпирролидон
МФ	морфолин

МЭА	моноэтаноламин
ПР	пирролидин
Э	этанол
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

<i>i, j</i>	номера компонентов
кип	кипение
с	конденсатор
г	кипятильник

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frolkova A.K.* Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods. Moscow.: Gumanit. Centr VLADOS, 2010. [*Фролкова А.К.* Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография. М.: Гуманитар. Центр ВЛАДОС, 2010.]
2. *Krupinova O.N., Zhuchkov V.I., Frolkova A.K.* Synthesis and discrimination of process flow sheets for the separation of a reaction mixture of methyl tert-butyl ether production. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 3. P. 280. [*Крупинова О.Н., Жучков В.И., Фролкова А.К.* Синтез и дискриминация технологических схем разделения реакционной смеси производства метилтретбутилового эфира // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 3. С. 295.] <https://doi.org/10.1134/s0040579515030069>
3. *Sebyakin A.Y., Frolkova A.K.* Separation of ethanol–propan-1-ol–butan-1-ol–water azeotropic mixture. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. P. 750. [*Себякин А.Ю., Фролкова А.К.* Разделение азеотропной четырехкомпонентной смеси этанол – пропан-1-ол – бутан-1-ол – вода // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 15. № 10. С. 591.] <https://doi.org/10.1134/S0040579515050139>
4. *Okhlopkova E.A., Frolkova A.V.* Comparative analysis of separation schemes of reaction mixtures of epichlorohydrin production in the presence of various solvents. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 6. P. 1028. [*Охлопкова Е.А., Фролкова А.В.* Сравнительный анализ схем разделения реакционных смесей получения эпихлоргидрина в присутствии различных растворителей // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 6. С. 681.] <https://doi.org/10.1134/S0040579519060101>
5. *Mayevskiy M.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K.* Separation and purification of methyl isobutyl ketone from acetone + isopropanol + water + methyl isobutyl ketone + methyl isobutyl carbinol + diisobutyl ketone mixture. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 25365. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03718>
6. *Anokhina E.A., Rudakov D.G., Afaunov A.A., Timoshenko A.V.* Energy-saving distillation flowsheets for crude isopropanol separation with different solvents. // Chem. Technol. Organic Substances. 2021. V. 18. № 2. P. 19. [*Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Афаунов А.А., Тимошенко А.В.* Энергосберегающие схемы ректификации изопропанола-сырца с применением разделяющих агентов // Химия и технология органических веществ. 2021. Т. 18. № 2. С. 19.] https://doi.org/10.54468/25876724_2021_2_19
7. *Ryzhkin D.A., Raeva V.M.* Analysis of energy consumption of extractive distillation flowsheets of four-component solvent mixture. // Chem ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. № 6. P. 47. [*Рыжкин Д.А., Раева В.М.* Анализ энергопотребления схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 6. С. 47.] <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6326>
8. *Ryzhkin D.A., Raeva V.M., Frolkova A.K.* Закономерности экстрактивной ректификации смеси метанол – ацетонитрил – тетрагидрофуран – вода. // Химическая технология. 2023. Т. 24. № 4. С. 151. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-4-151-159>
9. *Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I.* Features of distillation separation of multicomponent mixtures. // Fine Chemical Technologies. 2022. V. 17. № 2. P. 87. [*Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И.* Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 87.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
10. *Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova A.V., Frolkova A.K.* Development of flowsheet of separation of a phenol production mixture based on the analysis of phase equilibrium diagrams. // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. P. 35. [*Гаганов И.С., Белим С.С., Фролкова А.В., Фролкова А.К.* Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 38.] <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049>
11. *Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S.* Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures. // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. № 1. P. 16. [*Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С.* Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 19.] <https://doi.org/10.1007/s11236-005-0022-7>
12. *Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Mayevskiy M.A.* Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. // Fine Chemical Technologies. 2019. V. 14. № 5. P. 51. [*Фролкова А.В., Шашкова Ю.И., Фролкова А.К., Маевский М.А.* Сравнение альтернативных методов разделения смеси метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 5. С. 51.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
13. *Dolmatov B.B., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Isocritical manifolds during extractive distillation of a mixture of methanol-n-propyl acetate-toluene with aniline. // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 2. P. 143. <https://doi.org/10.1134/s0040579509020031>

14. Anokhina E.A., Gracheva I.M., Akishin A. Yu., Timoshenko A.V. Acetone-chloroform-n-butanol mixture separation by the extractive distillation in schemes of two-outlet columns // *Fine Chemical Technologies*. 2017. V. 12. № 5. P. 34. [Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю., Тимошенко А.В. Разделение смеси ацетон – хлороформ – н-бутанол с применением экстрактивной ректификации в схемах из двухотборных колонн // *Тонкие химические технологии*. 2017. Т. 12. № 5 С. 34.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-34-46>
15. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone-toluene-n-butanol mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2023. V. 18. № 2. P. 83. [Клаузер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон–толуол–н-бутанол. // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 2. С. 83.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-9>
16. Guo Ch., Wang F., Xing J., Cui P. Thermodynamic and economic comparison of extractive distillation sequences for separating methanol/dimethyl carbonate/water azeotropic mixtures // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 282. P. 120150. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120150>
17. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Ребровская А.Е., Федюшина А.В. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси бензол-циклогексан-толуол с N-метилпирролидоном. Часть 1. Схемы из двухотборных колонн // *Хим. пром-сть сегодня*. 2015. № 2. С. 47.
18. Yang A., Su Y., Chien I.-L., Jin S., Yan C., Wei Shun, Shen W. Investigation of an energy-saving double-thermally coupled extractive distillation for separating ternary system benzene/toluene/cyclohexane // *Energy*. 2019. V. 186. P. 115756. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.086>
19. Стоякина И.Е., Новрузова А.Н., Раева В.М. Разделение смеси бензол – циклогексан – толуол экстрактивной ректификацией // *Тез. докл. II Всероссийской научно-практической конф. студентов и молодых ученых (Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности)*. СПб: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики. 2021. С. 125.
20. Новрузова А.Н., Стоякина И.Е., Раева В.М. Оценка селективных свойств сульфолана // *Тез. докл. II Междунар. научно-практической конф. студентов и молодых ученых (Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения)*. Стерлитамак: Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2022. С. 657.
21. Suppino R. S., Cobo A.J.G. Influence of solvent nature on extractive distillation of the benzene hydrogenation products // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 42. P. 16397. <https://doi.org/10.1021/ie501753n>
22. Rév E., Lelkes Z., Varga V., Stéger C., Fonyó Z. Separation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive rectifier with an intermediate-boiling entrainer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1021/ie020080a>
23. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. Thermodynamic Insights on the Feasibility of Homogeneous Batch Extractive Distillation. 4. Azeotropic Mixtures with Intermediate Boiling Entrainer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 18. P. 6489. <https://doi.org/10.1021/ie2019432>
24. Luyben W.L. Improved design of an extractive distillation system with an intermediate-boiling solvent // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 156. № 2. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.020>
25. Ma J., Li W., Ni Ch., Li Y., Huang Sh., Shen Ch., Xu Ch. Investigation of distillation systems using heavy or intermediate entrainers for separating toluene – methanol: process economics and control // *J. Chem. Technol. Biotechnology*. 2016. V. 91. № 7. P. 2111. <https://doi.org/10.1002/jctb.4809>
26. Yue R., Lu K., Xu L., Yuan X. Design and control of a novel single-column extractive distillation with internally circulated intermediate boiling entrainer // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 309. P. 123041. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123041>
27. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of Multicomponent Mixture Separation in the Presence of Selective Solvents // *Chem. Eng. Communications*. 2010. V. 197. P. 901. <https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
28. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform – methanol – tetrahydrofuran mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2018 V. 13. № 3. P. 30. [Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 3. С. 30.] <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
29. Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane // *Fine Chemical Technologies*. 2019. V. 14. № 4. P. 24. [Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. № 4. С. 24.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
30. Raeva V.M., Dubrovsky A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol – tetrahydrofuran – water mixtures // *Fine Chemical Technologies*. 2020. V. 15. № 3. P. 21. [Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол – тетрагидрофуран – вода // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 21.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>
31. Dong Y., Dai C., Lei Z. separation of the methanol–ethanol–water mixture using ionic liquid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 32. P. 11167. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01617>
32. Liu S., Wang Z., Zhu R., Le Z., Zhu J. [EMIM][DCA] as an entrainer for the extractive distillation of methanol – ethanol – water system // *Green Energy Environment*. 2021. V. 6. № 3. P. 363. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.022>

33. *Thirumaran S., George Gene, Vijay S., Prakash N.* Acoustical and thermodynamical studies of molecular interactions in aqueous ethylene glycol at 303.15, 308.15 and 313.15K // *Int. J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 2013. V. 3. № 3. P. 488. URL: <https://www.ijpcbs.com/archive/ijpcbs-volume-3-issue-3-year-2013.html> (дата обращения 15.08.2023).
34. *Kostikova N.A., Glukhan E.N., Kazakov P.V., Antonova M.M., Klimov D.I.* Assessment of resource-saving technologies in low-tonnage chemical industries for compliance with best available technologies principles // *Fine Chemical Technologies*. 2023. V. 18. № 3. P. 187. [*Костикова Н.А., Глухан Е.Н., Казаков П.В., Антонова М.М., Климов Д.И.* Оценка ресурсосберегающих технологий малотоннажных химических производств на соответствие принципам наилучших доступных технологий // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 3. С. 187.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-187-218> <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-187-218>
35. Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology (NIST). 2022. № 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
36. *Walas S.* Phase Equilibria in Chemical Engineering Butterworth-Heinemann. 1985. [*Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989.]
37. *Луначев Е.В., Полковниченко А.В.* Влияние экстрактивных агентов на разделение смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол // Сб. тр. Концепции современного образования: вопросы теории и практики. Казань: ООО “СитИвент”. 2020. С. 214.
38. *Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В.* Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ // *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. 2013. Т. 8. № 2. С. 18.
39. *Polkovnichenko A.V., Chelyuskina T.V.* Mutual transformations of $\alpha = 1$ lines diagrams of butyl butyrate – butyric acid – separating agent systems // *Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2021. V. 17. № 1. P. 21. https://doi.org/10.54468/25876724_2021_1_21
40. *Momoh S.O.* Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes // *Sep. Sci. Technol.* 1991. V. 26. № 5. P. 729. <https://doi.org/10.1080/01496399108049911>
41. *Raeva V.M., Sazonova A. Yu.* Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Design*. 2015. V. 99. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>

УДК 66. 015. 23

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МАССООБМЕНА В ГАЗОЖИДКОСТНОМ АППАРАТЕ С МЕШАЛКОЙ

© 2024 г. Н. А. Войнов^а *, А. С. Фролов^а, А. В. Богаткова^а, О. П. Жукова^а

^а Сибирский государственный университет науки и технологий
им. академика М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия

*e-mail: n. a.voinov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 14.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

Исследован новый способ диспергирования газа из открытой полости вихря в локальные зоны с пониженным давлением в жидкости за вращающимися лопатками мешалки. Установлено оптимальное расстояние между лопастными мешалками на валу, обеспечивающие интенсификацию массообмена при меньшей мощности на перемешивание. Показаны условия, позволившие увеличить значения коэффициента массоотдачи, которые подтверждены численным моделированием. Представлены экспериментальные значения мощности, газосодержания, диаметра пузырьков газа и величины коэффициента массоотдачи в аппарате с мешалкой, реализующем предложенный способ диспергирования.

Ключевые слова: мощность на перемешивание, диссипация энергии, лопастная мешалка, численное моделирование, газосодержание, межфазная поверхность, коэффициент массоотдачи

DOI: 10.31857/S0040357124020108, **EDN:** CTSVRU

ВВЕДЕНИЕ

Аппараты с перемешивающими устройствами широко используются в качестве химических реакторов, биореакторов, аэротенков, флотаторов, а также применяются в различных установках для насыщения жидкости газом. [1–9]. Подвод газа в жидкость в указанных аппаратах осуществляется различного типа барботерами [9], а также через поверхностные вихри, вызванные вращением среды [5, 10–13], инжектирующими устройствами, циркуляционными системами [5, 14–16] или самовсасывающими мешалками [5, 6, 13, 17–20].

Следующим шагом в процессе совершенствования путей подвода газа в жидкость в аппарате с мешалкой стал способ диспергирования газа [21], разработанный авторами представленной статьи. Способ заключается в обеспечении условий для подвода газа через открытую полость вихря в зоны с пониженным давлением, образующиеся в жидкости за вращающимися лопатками мешалки (рис. 16).

Согласно ранее полученным данным [22], такое взаимодействие фаз позволило без принудительной подачи газа интенсифицировать процесс массообмена, упростить конструкцию мешалки, увеличить высоту столба жидкости в аппарате, в сравнении с самовсасывающей мешалкой. Ста-

бильная работа аппарата в этом случае не зависит от глубины погружения мешалки в жидкость, ее температуры.

Численное моделирование [21, 22] позволило установить величину разрежения в локальных зонах в жидкости за лопатками мешалки, которая при числе оборотов 600 об/мин составила 1000 Па и более, что оказалось достаточным для диспергирования газа в жидкость. Также установлено, что с увеличением высоты лопаток мешалки и числа ее оборотов, газосодержание в аппарате возрастает и составляет 0.15–0.35, тогда как величина газосодержания в аппарате при подводе газа через полый вихрь [6], циркуляционные трубы [5, 15] или самовсасывающую мешалку [6] не превышает 0.1.

Увеличение длины лопатки мешалки приводит к большему количеству локальных зон с пониженным давлением, способствует росту газосодержания и увеличению диссипации энергии.

Диспергирование газа в жидкость предложенным способом позволило развивать межфазную поверхность до 1000 м^{-1} и увеличить величину коэффициента массоотдачи в аппарате, в сравнении с перечисленными выше способами диспергирования [6, 14, 17, 23–25].

Согласно [22], коэффициент массоотдачи может быть представлен в виде:

$$\beta = 30[\varepsilon^{0.6} a^{0.8}]^{0.455}, \quad (1)$$

где β — коэффициент массоотдачи, ч^{-1} , a — межфазная поверхность, м^{-1} ; ε — диссипация энергии, Вт/кг .

Согласно (1), интенсивность массоотдачи в аппарате с мешалкой зависит как от диссипации энергии, так и от величины межфазной поверхности.

При установке на валу нескольких мешалок с короткими лопастями удалось добиться снижения мощности на перемешивание, в отличие от установки мешалки с длиной лопатки, соответствующей столбу жидкости в аппарате. Помимо этого, установка нескольких мешалок позволяет интенсифицировать процесс массопереноса.

Целью данной работы является определение оптимального расстояния между мешалками на валу, обеспечивающего снижение мощности на перемешивание и интенсификацию массообмена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид аппарата с лопастной мешалкой представлен на рис. 1а. Диаметр аппарата составил 280 мм и 540 мм, а его длина варьировалась от 300 до 1500 мм. На внутренней поверхности аппарата закреплялась отражательная перегородка шириной 30 мм, равная высоте аппарата. На валу устанавливались от одной до пяти лопастных мешалок с двумя лопатками высотой по $h = 50$ мм или одна мешалка при $h = 700$ мм. Ширина лопатки составила 30 мм, а диаметр мешалки — 78 мм. Расстояние между плоским днищем аппарата и нижней мешалкой составило 100 мм. Эксперименты проводились при числе оборотов мешалки 600–2400 об/мин. Высота жидкости в аппарате составляла $H_l = 675$ мм.

Величина газосодержания φ в жидкости определялась объемным методом согласно формуле:

$$\varphi = (H_{g-l} - H_l) / H_{g-l}, \quad (2)$$

где H_l — высота столба жидкости в аппарате, м; H_{g-l} — высота газо-жидкостного столба, м.

Межфазная поверхность a определялась как:

$$a = 6\varphi / d_b, \quad (3)$$

где φ — газосодержание; d_b — среднеповерхностный диаметр пузыря, м.

Рабочими средами являлись вода и воздух при их температуре 14–50 °С.

Массообмен на ступени изучался на примере абсорбции водой кислорода из воздуха.

Интенсивность массоотдачи определялась по зависимостям, полученным на основе модели идеального перемешивания [26].

Диссипация энергии ε (Вт/кг) рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = N / M, \quad (4)$$

где N — мощность на перемешивание, Вт; M — масса жидкости в аппарате, кг.

Мощность на перемешивание определялась исходя из измеренных величин тока, напряжения и мощности холостого хода.

Для изучения гидродинамических параметров аппарата с мешалкой, расчета полей скоростей и давлений был применен метод численного моделирования в программе Comsol Multiphysics [28], которая является интерактивной средой, основанной на обобщенной версии уравнений Навье — Стокса [27].

Программное обеспечение пакета поддерживает конечно-элементную технологию вместе с адаптивным построением сетки и контролем ошибок в процессе расчета модели.

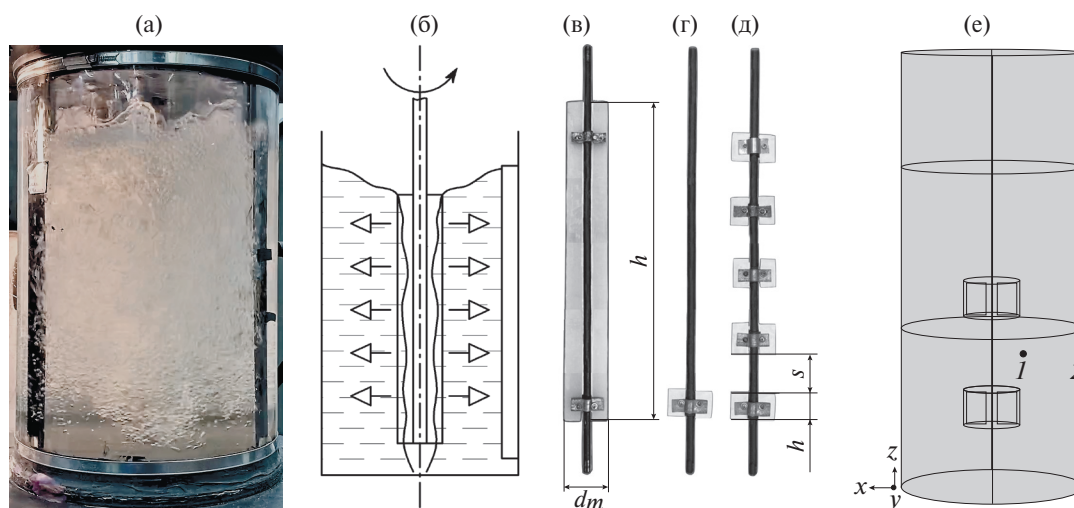


Рис. 1. Аппарат с лопастной мешалкой (а), схемы диспергирования газа в жидкость (б), размещения мешалок на валу (в, г, д), геометрия численной модели (е).

Первоначально для подготовки аппарата с мешалкой к гидродинамическому анализу была создана твердотельная модель его внутреннего пространства, то есть его рабочая полость с лопастями. Полученная таким образом геометрия импортировалась в программное обеспечение Comsol Multiphysics и была подвержена разбиению на элементы расчетной сетки.

Для повышения точности результатов расчета, улучшения сходимости и оптимизации времени расчета была сгенерирована сетка, состоящая из элементов различной формы. Построенная расчетная сетка имела значительное сгущение элементов в местах наибольшего градиента скорости, что значительно отличает ее от равномерно построенной сетки. Проведенный тест на сеточную сходимость выявил оптимальную расчетную сетку, состоящую из 1 000 000 элементов различной формы.

При моделировании в качестве рабочей среды задавалась среда с физико-химическими свойствами, соответствующими натурным испытаниям. В процессе расчета была выбрана турбулентная k - ϵ -модель, широко применяемая в вычислительной практике. Искомые величины являются давление и скорость.

Как показали исследования, при размещении на валу четырех мешалок (на расстоянии друг от друга $s = 120$ мм) образование полого вихря в верхней части аппарата, а затем и диспергирование газа в жидкость за лопатками начиналось через 1–2 сек (рис. 2). Диспергирование газа по всему объему жидкости достигалось за 6–8 сек при числе оборотов 1200–1800 об/мин. Установка на валу одной мешалки с длиной лопаток равной высоте столба жидкости в аппарате приводило к диспергированию всего объема жидкости за 3–4 сек.

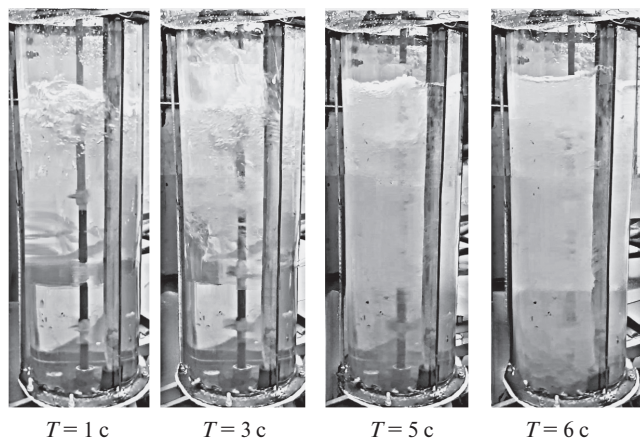


Рис. 2. Формирование газо-жидкостного слоя в аппарате с четырьмя мешалками $h = 50$ мм от времени T , $n = 1200$ об/мин, $\mu = 0.001005$ Па $\cdot$ с.

Согласно результатам численного моделирования (рис. 3), стабилизация скорости жидкости в аппарате достигается за 3–4 сек. Причем скорость жидкости между двумя мешалками (рис. 3а) оказалась примерно в 1.7 раза выше, чем при размещении одной мешалки на валу (рис. 3б) при прочих равных условиях.

Экспериментальные значения мощности на перемешивание при изменении расстояния между мешалками представлены на рис. 4. Наибольшая мощность достигалась при установке одной мешалки с длиной лопатки $h = 700$ мм (рис. 4, точки б), а наименьшая — при установке одной мешалки $h = 50$ мм в нижней части вала.

Согласно данным (рис. 4б), при расстоянии между мешалками $s = 120$ мм достигнуто максимальное снижение мощности, по сравнению с другими вариантами размещения устройств на валу. Это обусловлено повышением газосодержания в жидкости, значения представлены на рис. 5. Согласно данным, наибольшее газосодержание достигнуто при $s = 110$ – 120 мм.

Фотофиксация газо-жидкостной среды и анализ размеров пузырьков газа показали, что при установке одной мешалки с лопатками высотой $h = 700$ мм наибольшая доля пузырьков в жидкости имеет диаметр 1.7–2.2 мм (рис. 6а). Для мешалок с лопатками высотой 50 мм, установленных с шагом $s = 125$ мм, наибольшая доля пузырьков (рис. 6б) приходится на диаметр 1–2 мм, что, по-видимому, обусловлено достижением большей скорости жидкости между двумя мешалками.

Величина коэффициента массоотдачи в жидкости, в зависимости от диссипации энергии и расстояния между мешалками, представлены на рис. 7. Согласно полученным данным, при размещении мешалок $s = 110$ – 125 мм достигается наибольший коэффициент массоотдачи как в аппарате диаметром 280 мм (рис. 7а, точки 1–3), так и в аппарате диаметром 540 мм (точка 4).

Выявлены как минимум три причины, способствующие интенсификации массообмена при размещении мешалок на расстоянии $s = 100$ – 125 мм от друга: накопление пузырьков газа в циркуляционных контурах, увеличение скорости жидкости между мешалками и уменьшение локальных зон в жидкости с низкой скоростью.

Результаты численного моделирования движения жидкости в аппарате с двумя мешалками, размещенными на валу на расстоянии друг от друга $s = 120$ мм, представлены на рис. 8. Наличие циркуляционных контуров в объеме жидкости (линии на рис. 8), скорость которых составила 2–4 м/с, оказывает влияние на распределение газовых пузырьков в жидкости между мешалками

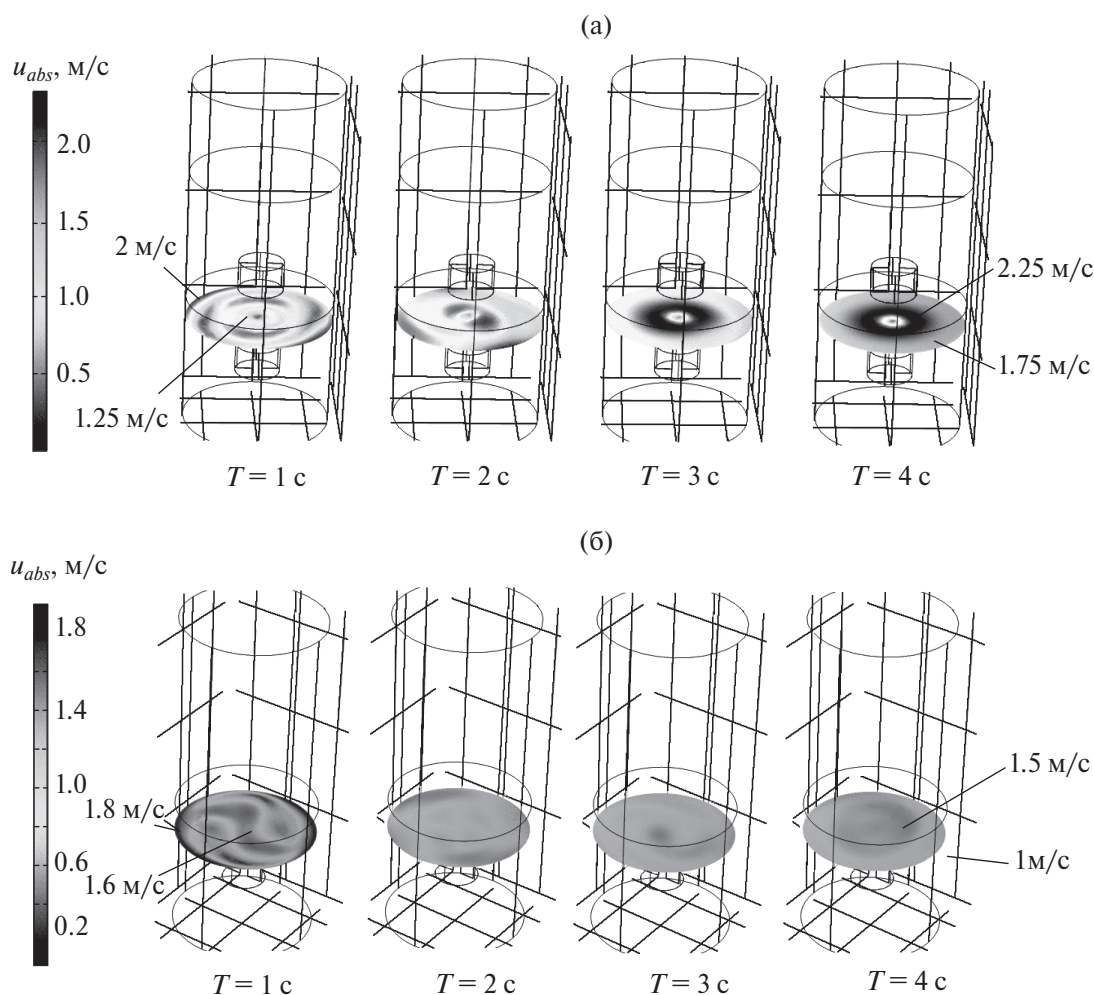


Рис. 3. Изменение абсолютной скорости жидкости в аппарате в зависимости от расчетного времени с двумя мешалками на валу при $s = 125 \text{ мм}$ (а) и одной мешалки (б) при $h = 50 \text{ мм}$, $n = 1500 \text{ об/мин}$.

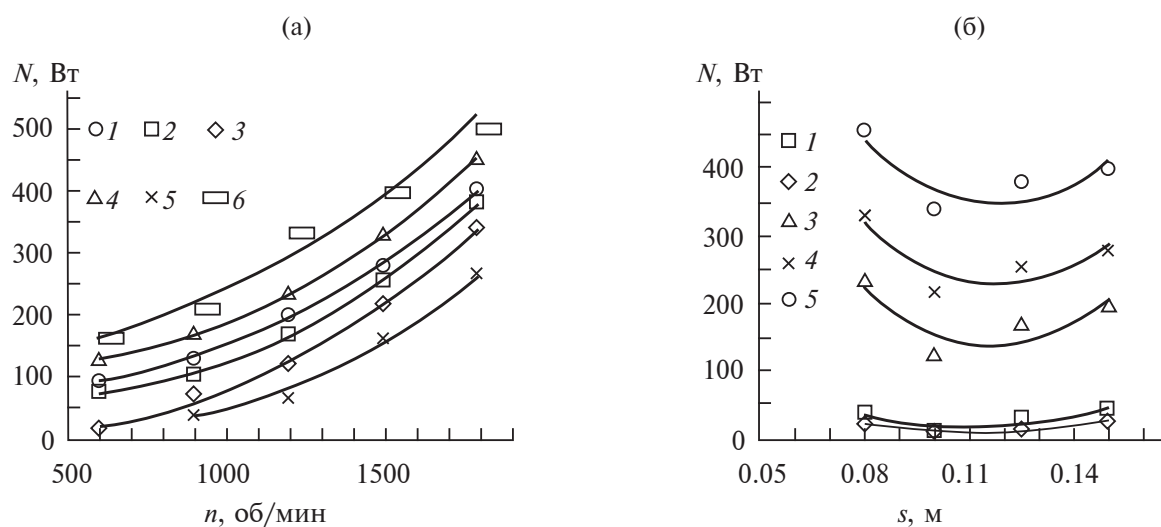


Рис. 4. Зависимость мощности на перемешивание от числа оборотов (а) и расстояния между мешалками (б): (а) экспериментальные точки (1–4) расстояние между четырьмя мешалками: 1 – $s = 150 \text{ мм}$; 2 – $s = 125 \text{ мм}$; 3 – $s = 100 \text{ мм}$; 4 – $s = 80 \text{ мм}$; экспериментальные точки (5–6) одна мешалка: 5 – $h = 50 \text{ мм}$, 6 – $h = 700 \text{ мм}$; (б) экспериментальные точки (1–5): 1 – 600 об/мин; 2 – 900 об/мин; 3 – 1200 об/мин; 4 – 1500 об/мин; 5 – 1800 об/мин.

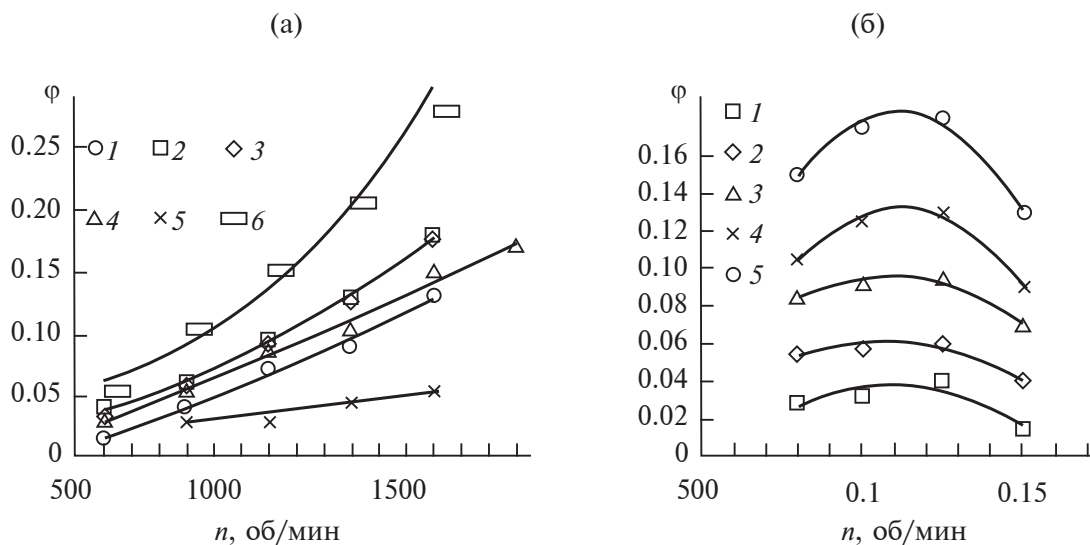


Рис. 5. Изменение газосодержания от расстояния между мешалками (а) и от числа оборотов (б): экспериментальные точки, согласно данным рис. 4.

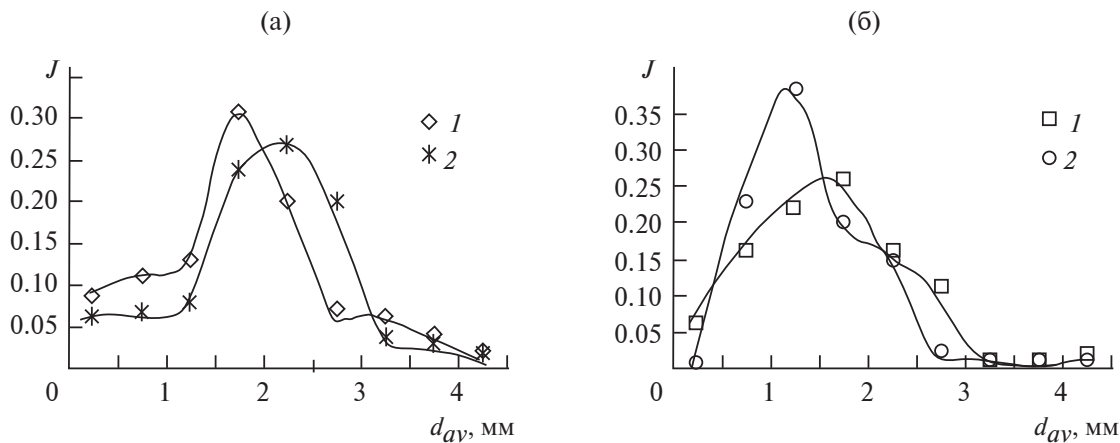


Рис. 6. Распределение пузырьков в жидкости при установке одной мешалки $h = 700$ мм (а) и двух мешалок $h = 50$ мм, $s = 125$ мм (б) при $n = 1200$ об/м: (а) экспериментальные точки (1–2): 1 – температура воды $t = 50$ °С, 2 – $t = 14$ °С; (б) экспериментальные точки при $t = 25$ °С (1–2): 1 – в верхней части аппарата, 2 – нижней.

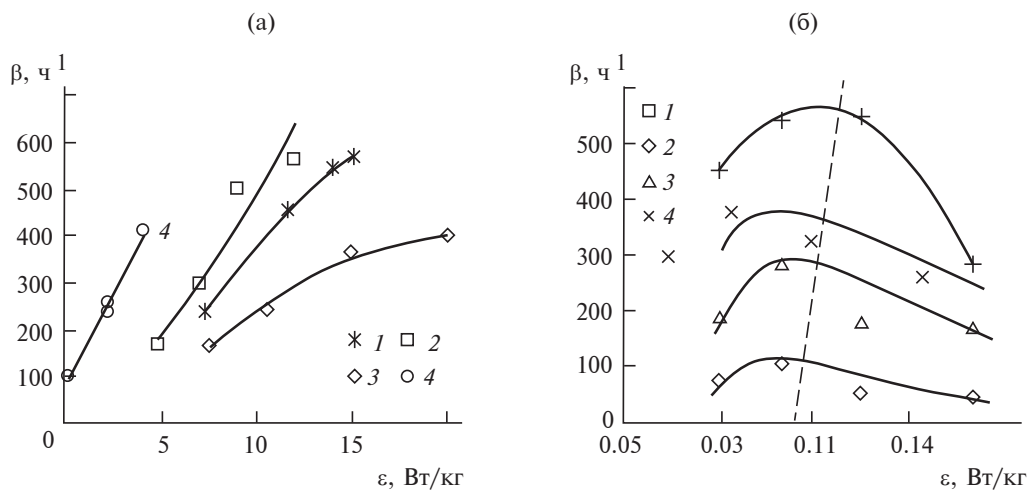


Рис. 7. Зависимость коэффициента массоотдачи от диссипации энергии (а) и от расстояния между мешалками (б): (а) экспериментальные точки (1–4): 1 – одна мешалка при $h = 700$ мм; 2 – расстояние между мешалками $s = 125$ мм, количество мешалок 4 шт.; 3 – $s = 80$ мм, 5 шт.; 4 – $s = 120$ мм, 4 шт, $d_m = 84$ мм.; (б) экспериментальные точки (1–4): 1 – число оборотов 900 об/мин; 2 – 1200 об/мин; 3 – 1500 об/мин; 4 – 2100 об/мин.

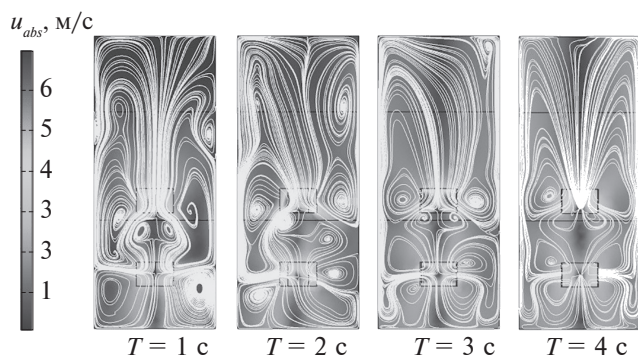


Рис. 8. Результаты численного расчета распределения абсолютной скорости жидкости от времени расчета при установке двух мешалок при $s = 120$ мм, $n = 1500$ об/мин.

и способствуют их накоплению, что интенсифицирует массоотдачу.

Расчетное распределение скоростей жидкости в аппарате в фиксированных точках 1 и 2 (согласно рис. 1е) при разном расстоянии между мешалками показаны на рис. 9. Согласно полученным данным, абсолютная скорость около стенки аппарата возрастает с увеличением

расстояния между мешалками и составляет 1.7–2.3 м/с, что приводит к оттоку пузырьков из жидкости, размещенной между мешалками. При расстоянии $s = 125$ мм наблюдалась одинаковая скорость как около стенки, так и около мешалки.

Согласно рис. 9б, с увеличением расстояния между мешалками осевая скорость жидкости уменьшается, что также приводит к оттоку пузырьков газа из циркуляционного контура и снижению межфазной поверхности.

На рис. 10 представлены результаты расчета абсолютной скорости жидкости при расстоянии между мешалками 80 и 120 мм. Большая часть объема между мешалками, где жидкость имеет высокую скорость (позиция 1, рис. 10), наблюдается при $s = 120$ мм, что обеспечивает снижение зон с низкой скоростью и способствует интенсификации процесса массоотдачи.

Согласно экспериментальным данным, показанным на рис. 11, размещение мешалок на расстоянии $s = 125$ мм позволило при одинаковой диссипации энергии увеличить коэффициент массоотдачи в 1.25 раза.

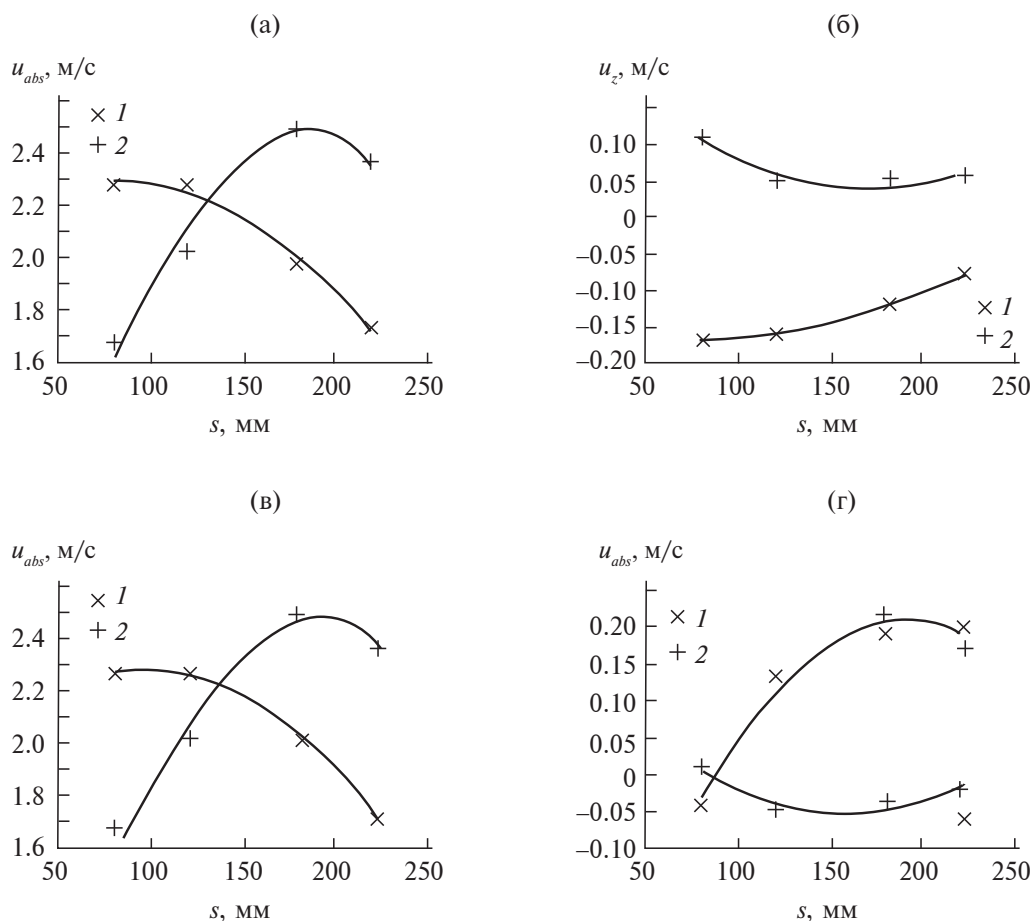


Рис. 9. Скорости жидкости в расчетных точках 1 и 2 (рис. 1е), в зависимости от расстояния между двумя мешалками: абсолютная скорость (а), осевая скорость (б), тангенциальная скорость (в) и радиальная скорость (г) при $n = 1500$ об/мин.

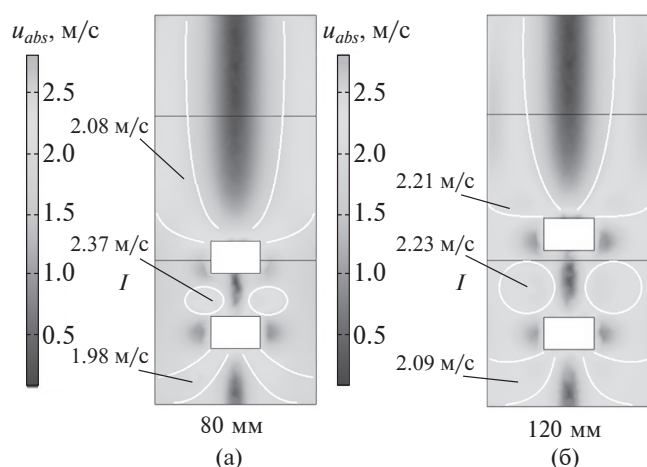


Рис. 10. Результаты численного расчета распределения абсолютной скорости жидкости в аппарате при $s = 80$ мм (а) и $s = 120$ мм (б) $n = 1500$ об/мин.

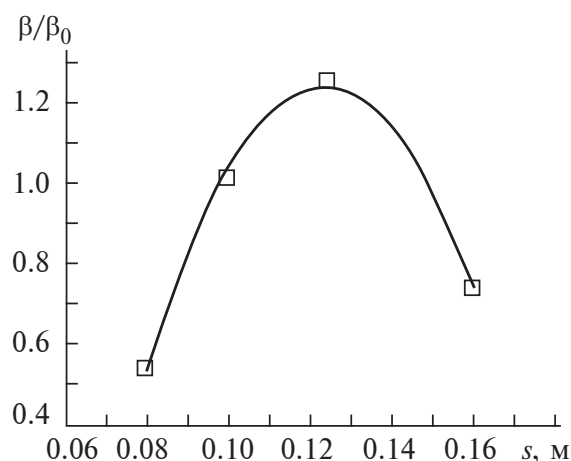


Рис. 11. Зависимость соотношения β/β_0 от расстояния между мешалками при $\epsilon = 10$ Вт/кг. я численной модели (е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование и численное моделирование нового способа диспергирования газа из открытой полости вихря в локальные зоны с пониженным давлением в жидкости за вращающимися лопатками мешалки позволило определить оптимальное расстояние между лопастьными мешалками на валу, обеспечивающее интенсификацию массообмена при меньшей мощности на перемешивание. Размещение мешалок на валу с высотой лопатки 50 мм на расстоянии 125 мм друг от друга обеспечило при одинаковой диссипации энергии увеличение величины коэффициента массоотдачи в 1.25 раза. Представлены экспериментальные значения мощности, газосодержания, диаметра пузырьков газа и величины коэффициента массоотдачи в аппарате с мешалкой, реализующем предложенный способ диспергирования. Увеличение диаметра аппарата в два раза при таком конструктивном исполнении не привело к снижению объемного коэффициента массоотдачи.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	межфазная поверхность, м^{-1}
b	ширина лопатки, м
D	диаметр аппарата, м
d	диаметр, м
H	высота, м
h	высота мешалки, м
J	доля пузырьков
M	масса жидкости в аппарате, кг
N	мощность на перемешивание, Вт
n	число оборотов, об/мин
s	расстояние между мешалками, м

T	время моделирования, с
t	температура жидкости, $^{\circ}\text{C}$
u	скорость жидкости, м/с
β	коэффициент массоотдачи, ч^{-1}
ϵ	диссипация энергии, Вт/кг
Φ	газосодержание
μ	динамический коэффициент вязкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$

ИНДЕКСЫ

abs	абсолютный
av	средний
b	пузырь
g-l	газожидкостный слой
l	жидкость
m	мешалка
x, y, z	плоскости
0	мешалка $h = 700$ мм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scargiali F., Busciglio A., Grisafi F., Brucato A. Oxygen transfer performance of unbaffled stirred vessels in view of their use as biochemical reactors for animal cell growth // Chem. Eng. Trans. 2012. V. 27. P. 205. <https://doi.org/10.3303/CET1227035>
2. Tsao G.T.N. Vortex behavior in the waldhof fermentor // Biotechnol. Bioeng. 1968. V. 10. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1002/bit.260100206>
3. Соколов В.Н., Яблокова М.А. Аппаратура микробиологической промышленности. Л.: Машиностроение, 1988.
4. Rao A., Kumar B., Patel A. Vortex behavior in an unbaffled surface aerator // Sci. Asia. 2009. V. 35. P. 183. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2009.35.183>
5. Scargiali F., Busciglio A., Grisafi F., Brucato A. Gas-liquid-solid operation of a high aspect ratio self-in-

- gesting reactor // *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2012. V. 10. № 1. P. 839–845. <https://doi.org/10.1515/1542-6580.3011>
6. Poncin S., Nguyen C., Midoux N., Breyse J. Hydrodynamics and volumetric gas–liquid mass transfer coefficient of a stirred vessel equipped with a gas-inducing impeller // *Chem. Eng. Sci.* 2002. V. 57. № 16. P. 3299. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00200-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00200-2)
 7. Saravanan K., Mundale V.D., Joshi J.B. Gas Inducing Type Mechanically Agitated Contactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. V. 33. № 9. P. 2226. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00033a029>
 8. Newell R., Grano S. Hydrodynamics and scale up in Rushton turbine flotation cells: Part 2. Flotation scale-up for laboratory and pilot cells // *Int. J. Min. Process.* 2006. V. 81. № 2. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.002>
 9. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение, 1976.
 10. Busciglio A., Caputo G., Scargiali F. Free-surface shape in unbaffled stirred vessels: Experimental study via digital image analysis // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 104. P. 868. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.10.019>
 11. Deshpande S.S., Kar K.K., Walker J., Pressler J., Su W. An experimental and computational investigation of vortex formation in an unbaffled stirred tank // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 168. P. 495. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.002>
 12. Ciofalo M., Brucato A., Grisafi F., Torracca N. Turbulent flow in closed and free-surface unbaffled tanks stirred by radial impellers // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. № 14. P. 3557. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00004-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00004-8)
 13. Rielly C.D., Evans G.M., Davidson J.F., Carpenter K.J. Effect of vessel scaleup on the hydrodynamics of a self-aerating concave blade impeller // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47. № 13–14. P. 3395. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85050-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85050-L)
 14. Hsu Y.C., Chen T.Y., Chen J.H., Lay C.W. Ozone Transfer into Water in a Gas-Inducing Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. № 1. P. 120. <https://doi.org/10.1021/ie0101341>
 15. Conway K., Kyle A., Rielly C. Gas–liquid–solid operation of a vortex-ingesting stirred tank reactor // *Chem. Eng. Res. Des.* 2002. V. 80. № 8. P. 839. <https://doi.org/10.1205/026387602321143372>
 16. Hsu Y.C., Huang C.J. Characteristics of a new gas-induced reactor // *AIChE J.* 1994. V. 42. № 11. P. 3146.
 17. Joshi J.B., Sharma M.M. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of gas inducing type of agitated contactors // *Can. J. Chem. Eng.* 1977. V. 55. № 6. P. 683. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450550609>
 18. Forrester S.E., Rielly C.D. Modelling the increased gas capacity of self-inducing impellers // *Chem. Eng. Sci.* 1994. V. 49. № 24. P. 5709. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00322-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00322-X)
 19. Heim A., Krasawski A., Rzycki E., Stelmach J. Aeration of bioreactors by self-aspirating impellers // *The Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 1995. V. 58. № 1. P. 59. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)06093-2](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)06093-2)
 20. Хультольм С.-Э., Юсела М., Лилья Л., Нюман Б. Перемешивающий аппарат и способ перемешивания газа в закрытом реакторе. Пат. ЕА003815В1. 2003.
 21. Войнов Н.А., Земцов Д.А., Фролов А.С. Способ насыщения жидкости газом в аппарате с мешалкой. Пат. 2790167 РФ. 2023
 22. Voinov N.A., Frolov A.S., Bogatkova A.V., Zemtsov D.A., Zhukova O.P. Method for Intensive Gas–Liquid Dispersion in a Stirred Tank // *Chem. Eng.* 2023. V. 7. № 2. P. 30. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7020030>
 23. Хабибрахманов Р.Б., Мухачев С.Г. Особенности мощностных и массообменных характеристик биореактора с дисковыми перфорированными мешалками // *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол.* 2019. Т. 9. № 4. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-737-749> [Khabibrakhmanov R.B., Mukhachev S.G. Features of the powerful and mass exchange characteristics of a bioreactor with disk perforated mixers // *Izv. universities. Graff. Chemistry and biotechnology.* 2019. T. 9. № 4. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-737-749>]
 24. Scargiali F., Busciglio A., Grisafi F., Brucato A. Simplified dynamic pressure method for measurement in aerated bioreactors // *Biochem. Eng. J.* 2010. V. 49. № 2. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.12.008>
 25. Scargiali F., Russo R., Grisafi F., Brucato A. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of a high aspect ratio self-ingesting reactor for gas–liquid operations // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. № 5. P. 1376. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.040>
 26. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
 27. Вознесенский А.С. Компьютерные методы в научных исследованиях. Часть 2. М.: МГТУ, 2010.
 28. El-Behery S.M., Hamed M.H. A comparative study of turbulence models performance for separating flow in a planar asymmetric diffuser // *Comput. Fluids.* 2011. V. 44. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2011.01.009>

УДК: 519.876.5

СИНТЕЗ ЦИФРОВОГО ЭКВИВАЛЕНТА АСУ ПРОЦЕССОМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

© 2024 г. А. П. Попов^а, С. Г. Тихомиров^а, С. Л. Подвальный^б,
О. В. Карманова^а *, В. К. Битюков^а, О. Г. Неизвестный^а

^а Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

^б Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

* e-mail: karolga@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 16.04.2024 г.

В статье рассмотрены основные этапы эволюции математической модели, физико-химических стадий каталитического дегидрирования этилбензола в производстве стирола. Представлены новые структурные элементы математической модели, описывающие теплообменные и химические процессы, протекающие при дегидрировании этилбензола. Введение дополнительных математических зависимостей позволило снизить количество структурных и параметрических неопределенностей ранее известных моделей кинетики дегидрирования. Создана система логически взаимосвязанных моделей как основа цифрового эквивалента автоматизированной системы управления процессом. Описан синтез цифрового эквивалента системы предиктивного управления в рамках концепции модельно-ориентированного проектирования. Предложена методика синтеза иерархических моделей химико-технологических систем. Выполнена программная эмуляция автоматизированной системы управления исследуемого процесса. Приведены результаты компьютерной реализации цифрового эквивалента в виде прогнозных траекторий изменения параметров состояния технологического процесса, реакционной среды и катализатора.

Ключевые слова: дегидрирование этилбензола, имитационная модель, цифровой эквивалент, предиктивное управление

DOI: 10.31857/S0040357124020116, **EDN:** CTLSSM

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних 50 лет повышение энергоэффективности и производительности химических производств относится к числу наиболее актуальных проблем химической технологии. До недавнего времени решение данных задач осуществлялось путем изучения закономерностей протекания химических превращений, в том числе с использованием методов математического моделирования и усовершенствования автоматизированных систем управления (АСУ) [1].

Новая концепция трансформации химико-технологических систем (ХТС) и предприятий нефтехимической отрасли основана на объединении ранее используемых способов и цифровых технологий четвертой промышленной революции [2, 3]. Современный этап развития предполагает широкое использование имитационных моделей как основы цифровых эквивалентов (ЦЭ) технологических процессов, аппаратов, производственных участков и готовой продукции для интенсификации производств [4–6].

Создание ЦЭ производится с целью получения цифрового эквивалента (двойника) как инструмента прогнозирования динамики параметров состояния исследуемого процесса и проведения многокритериальной оптимизации параметров управления [7].

Цифровые двойники являются одной из технологий-агрегаторов индустрии 4.0. Существуют различные виды и способы их классификаций. Применительно к цифровой трансформации ХТС важную роль играет способ создания такого двойника. Выделяют два подхода к разработке его математической основы. Первый заключается в создании статистических моделей и моделей машинного обучения, которые выполняют обработку и анализ большого объема данных, поступающих от измерительных приборов и каналов передачи информации между элементами управления технологическим процессом. Второй заключается в разработке высокоточных имитационных моделей, адекватно описывающих физические и химические аспекты технологических

процессов на основе фундаментальных законов сохранения.

Для повышения эффективности ХТС, относящихся к классу систем с нелинейной кинетикой, статистические модели и/или модели машинного обучения не предоставляют информации, которая была бы достаточной с точки зрения оптимальной организации сложных ХТС и взаимодействия элементов систем управления [8]. Это в первую очередь связано с тем, что имеющаяся выборка данных ограничена по диапазону изменения параметров состояния системы. Данные модели обрабатывают информацию, получаемую во время эксплуатации, и не в состоянии прогнозировать все возможные динамические, в том числе не повторяющиеся режимы с учетом особенностей процессов: молекулярной динамики, химической термодинамики, фазовых переходов, реакций, протекающих на разделе фаз и на микроуровне.

К такому виду процессов относится каталитическое дегидрирование этилбензола в производстве стирола. Специфика и сложность данной ХТС обуславливает необходимость использования цифрового эквивалента АСУ для повышения ее эффективности. Существующие математические модели рассматриваемой ХТС не могут быть использованы в качестве основы ЦЭ, так как они не учитывают всей совокупности параметров состояния реакционной смеси при их изменении во времени и пространстве.

В качестве основы ЦЭ целесообразно использовать комплекс математических описаний взаимосвязанных физико-химических процессов, позволяющих имитировать и проводить оптимизацию технологических режимов производства. Поэтому для синтеза полноценного цифрового эквивалента ХТС целесообразно использовать математическое моделирование кинетики химических превращений, массообменных и теплообменных процессов [9–12]. Таким образом, целью исследования является применение данного подхода к созданию имитационной модели процесса дегидрирования и использование ее при программной эмуляции предиктивной системы управления данным процессом.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Объектом математического моделирования является эндотермический процесс дегидрирования этилбензола, протекающий в реакторе шахтного типа с неподвижным слоем катализатора. Режим работы реактора — адиабатический. Структурная схема процесса как объекта управления представлена на рис. 1. ХТС включает в себя

следующие стадии: нагрев водяного пара в пароперегревательной печи, смешение водяного пара с парами этилбензольной шихты в смесительной камере реактора и каталитическое дегидрирование в реакционной зоне. Основными управляющими воздействиями являются расходы теплоносителей: топливного газа и водяного пара. Данные параметры непосредственно влияют на температурный режим протекания процесса и активность каталитического слоя. Основным внутренним неизмеряемым возмущающим воздействием является отложение кокса на поверхности катализатора, что влечет за собой снижение его активности и основных производственных показателей. Управляемыми параметрами являются: концентрация стирола на выходе и конверсия сырья.

Для решения задачи стабилизации концентрации целевого продукта на заданном уровне целесообразно использовать управление, основанное на имитационных моделях, так как это позволит осуществлять оперативную оценку величины неизменяемого возмущающего воздействия с целью его компенсации. Эффективным каналом управления в данном случае является изменение температуры водяного пара, обеспечивающее повышение температуры реакционной смеси по мере снижения активности слоя катализатора.

Математическое моделирование процесса каталитического дегидрирования требует углубленного исследования влияния ранее не учитываемых факторов и физических параметров реакционной среды на кинетику химических превращений и динамику протекания процесса. Для этого разработаны математические модели физических процессов, протекающих во время дегидрирования [13–15]. При синтезе модели учтены следующие аспекты:

- рассмотрен наиболее вероятный механизм образования побочных продуктов при отделении водорода от пароэтилбензольной смеси;
- определен вид зависимостей, описывающих изменение теплоемкостей компонентов среды от температуры реакции;
- осуществлен учет снижения температуры смеси и изменения теплоемкостей ее компонентов по длине реакторной ступени;
- реакционная смесь рассмотрена как система взаимодействующих газов;
- оценка величин констант скоростей выполнена с учетом изменения по длине реакторной ступени общего объема и парциальных параметров состояния всей смеси и каждого из ее компонентов;
- осуществлены учет динамики распределения кокса по каталитическому слою реактора,

интегральная оценка общего количества образовавшихся углеродных отложений и активности катализатора.

Таким образом, математическая модель процесса представляет собой следующую систему дифференциальных уравнений (1):

$$\begin{cases}
 \nu \frac{dn^A}{dl} = a(l) \cdot k_1(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}} - \frac{k_2(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^A(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} - \\
 - k_8(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^A(l)}{P^{sm}}, \\
 \nu \frac{dn^B}{dl} = \frac{k_2(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^A(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} - a(l) \cdot k_1(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}} - \\
 - k_3(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}} - \frac{k_4(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^B(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^C}{dl} = a(l) \cdot k_1(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}} - \frac{k_2(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^A(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm^2}} - \\
 - \frac{k_4(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^B(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} + k_5(l) \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^G(l)}{P^{sm}} + \\
 + \frac{k_6(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 3 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^G(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} - \frac{k_7(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 6 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^K(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} + \\
 + \frac{k_9(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 4 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^H(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} - \frac{k_{10}(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 24 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^E(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^D}{dl} = k_3(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}}, \\
 \nu \frac{dn^E}{dl} = k_3(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^B(l)}{P^{sm}} - \frac{k_{10}(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 4 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^E(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^F}{dl} = \frac{k_4(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^B(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} + k_8(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^A(l)}{P^{sm}}, \\
 \nu \frac{dn^G}{dl} = \frac{k_4(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^B(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} - k_5(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^G(l)}{P^{sm}} - \\
 - \frac{k_6(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^G(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} + \frac{k_7(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^K(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^H}{dl} = k_5(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^G(l)}{P^{sm}} + k_8(l) \cdot \frac{\sum G^i(l) \cdot V^{sm}(l) \cdot P^A(l)}{P^{sm}} - \\
 - \frac{k_9(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^H(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^K}{dl} = \frac{k_6(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^G(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} - \frac{k_7(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^K(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^M}{dl} = \frac{k_9(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^H(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} + \frac{k_{10}(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 8 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^E(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \nu \frac{dn^P}{dl} = \frac{k_7(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^K(l) \cdot P^C(l)}{P^{sm^2}} - \frac{k_6(l)}{V^{sm}(l)} \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^G(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} - \\
 - \frac{k_9(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 2 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^H(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}} + \frac{k_{10}(l)}{V^{sm}(l)} \cdot 8 \cdot \frac{\sum G^i(l)^2 \cdot V^{sm}(l)^2 \cdot P^E(l) \cdot P^P(l)}{P^{sm^2}}, \\
 \frac{dT^{sm}}{dl} = - \frac{\Delta H \cdot w^A}{c^{sm}(l) \cdot \nu}
 \end{cases} \quad (1)$$

Решение системы уравнений (1) осуществлено при следующих начальных условиях:

$$\left\{ \begin{aligned} c^P|_{l=0} &= \left(a^P \cdot (T^{vp}|_{l=0})^3 + b^P \cdot (T^{vp}|_{l=0})^2 + g^P \cdot (T^{vp}|_{l=0}) + d^P \right) \cdot (M^P)^{-1}, \quad i = \overline{1, \dots, w} \\ c^{sm}|_{l=0} &= \sum_{i=1}^w (c^i|_{l=0} \cdot m^i|_{l=0}), \quad i = \overline{1, \dots, w}, \\ T^{sm}|_{l=0} &= \frac{c^{sh}|_{l=0} \cdot m^{sh} \cdot T^{sh}|_{l=0} + c^P|_{l=0} \cdot m^{vp} \cdot T^{vp}|_{l=0}}{c^{sh}|_{l=0} \cdot m^{sh} + c^P|_{l=0} \cdot m^{vp}}, \\ V^{sm}|_{l=0} &= \frac{\sum_{i=1}^w n^i|_{l=0} \cdot R \cdot T^{sm}|_{l=0}}{P^{sm}}, \quad i = \overline{1, \dots, w} \\ G^i|_{l=0} &= \frac{n^i|_{l=0}}{V^{sm}|_{l=0}}, \quad i = \overline{1, \dots, w} \\ n^A|_{l=0} &= n^C|_{l=0} = n^E|_{l=0} = n^G|_{l=0} = n^H|_{l=0} = n^K|_{l=0} = n^M|_{l=0} = 0, \\ n^B|_{l=0} &= 0.998 \cdot m^{sh} / M^B, \quad n^D|_{l=0} = 0.001 \cdot m^{sh} / M^D, \\ n^F|_{l=0} &= 0.001 \cdot m^{sh} / M^F, \quad n^P|_{l=0} = m^{vp} / M^P. \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Константы скоростей химических реакций в системе (1) определяются в соответствии с формулами (3)–(13).

$$k_1(l) = k_1^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^B(l) \cdot P^B(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (3)$$

$$kc(l) = 9.23 \cdot 10^{-11} \cdot T^{sm}(l)^4 - 2.98 \cdot 10^{-6} \cdot T^{sm}(l)^3 + 3.62 \cdot 10^{-3} \cdot T^{sm}(l)^2 - 1.96 \cdot T^{sm}(l) + 398.81, \quad (4)$$

$$k_2(l) = \frac{k_1(l)}{kc(l) \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^A(l) \cdot P^A(l) + Vp^C(l) \cdot P^C(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}}, \quad (5)$$

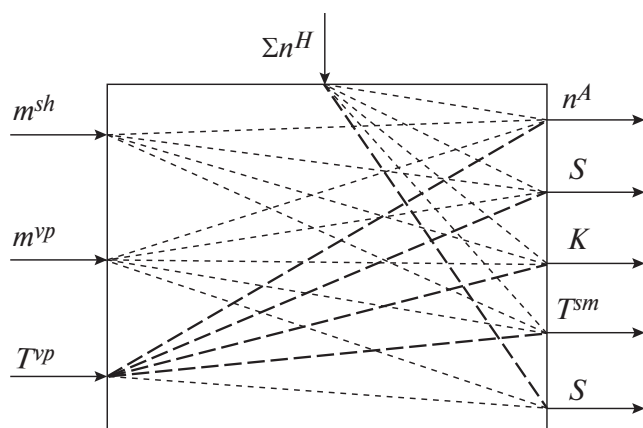


Рис. 1. Структурная схема объекта управления.

$$k_3(l) = k_3^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^B(l) \cdot P^B(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (6)$$

$$k_4(l) = k_4^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^B(l) \cdot P^B(l) + Vp^C(l) \cdot P^C(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (7)$$

$$k_5(l) = k_5^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^G(l) \cdot P^G(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (8)$$

$$k_6(l) = k_6^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^G(l) \cdot P^G(l) + Vp^P(l) \cdot P^P(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (9)$$

$$k_7(l) = k_7^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^K(l) \cdot P^K(l) + Vp^C(l) \cdot P^C(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (10)$$

$$k_8(l) = k_8^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^A(l) \cdot P^A(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (11)$$

$$k_9(l) = k_9^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^H(l) \cdot P^H(l) + Vp^P(l) \cdot P^P(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}, \quad (12)$$

$$k_{10}(l) = k_{10}^0 \cdot e^{\frac{-Ea + Vp^E(l) \cdot P^E(l) + Vp^P(l) \cdot P^P(l)}{R \cdot T^{sm}(l)}}. \quad (13)$$

Оценка текущего состояния параметров реакционной смеси осуществляется в соответствии с результатами, полученными при решении системы (1), по следующим зависимостям:

$$c^i(l) = \left(\frac{a^i \cdot T^{sm}(l)^3 + b^i \cdot T^{sm}(l)^2 + g^i \cdot T^{sm}(l) + d^i}{M^i} \right)^{-1}, \quad i = \overline{1, \dots, w} \quad (14)$$

$$c^{sm}(l) = \sum_{i=1}^w (m^i(l) \cdot c^i(l)), \quad i = \overline{1, \dots, w}, \quad (15)$$

$$a(l) = \exp \left(- \frac{\int_0^l n^H(l) dl}{C_{\max}} \right), \quad (16)$$

$$V^{sm}(l) = V^{sm}(l - \Delta l) \times \left(1 + \frac{n^{sm}(l) - n^{sm}(l - \Delta l)}{n^{sm}(l - \Delta l)} \right), \quad (17)$$

$$P^i(l) = \frac{n^i(l) \cdot R \cdot T^{sm}(l)}{V^{sm}(l) - \frac{R \cdot T_{crit}^i}{P_{crit}^i} \cdot n^i(l)} - \frac{3.375 \cdot R \cdot T_{crit}^i \cdot \frac{R \cdot T_{crit}^i}{P_{crit}^i} \cdot n^i(l)^2}{V^{sm}(l)^2} \quad i = \overline{1, \dots, w}, \quad (18)$$

$$K(l) = \frac{\left(\sum_{i=1}^{w-1} n^i|_{l=0} - n^B(l) \right) \cdot 100}{\sum_{i=1}^{w-1} n^i|_{l=0}}, \quad (19)$$

$$S(l) = \frac{n^A(l) \cdot 100}{\left(\sum_{i=1}^{w-1} n^i|_{l=0} - n^B(l) \right)}. \quad (20)$$

Таким образом, получена имитационная модель кинетики дегидрирования этилбензола с распределенными по длине реактора параметрами: температура, теплоемкость (15), объем (17) и давление (18) смеси, теплоемкости (14), парциальные давления, молярные парциальные объемы реагентов, константы скоростей реакций (3–13), активность катализатора (16).

МЕТОДИКА СИНТЕЗА ЦИФРОВОГО ЭКВИВАЛЕНТА АСУ

Создание модели физико-химических превращений недостаточно для эффективного прогнозирования состояния реакционной среды и значений производственных показателей при

различных режимах работы. Данную модель целесообразно использовать в совокупности с имитационными моделями контуров автоматизированной системы управления, методом оценки оптимальных значений управляющих параметров, а также с системами поддержки принятия решений [16]. Это обусловлено необходимостью контроля и прогнозирования изменений динамики большого количества параметров состояния реагентов и получаемой продукции [17] при возникновении внешних и внутренних возмущений.

В связи с этим для эффективной адаптации и интеграции математических описаний физических стадий процесса в модель АСУ и дальнейшей ее трансформации в цифровой эквивалент технологического процесса необходимо выработать четкую последовательность действий, операций и процедур, объединяемых в единую методику синтеза цифровых эквивалентов АСУ, что и является ее теоретической основой.

Такая методика создана в процессе решения задачи синтеза цифрового эквивалента АСУ дегидрирования этилбензола. При ее создании использованы методы системного анализа и основные принципы концепции модельно-ориентированного проектирования [18–20]. Последовательность выполнения исследований и вычислительных экспериментов подразделяется на следующие стадии:

1. Математическое моделирование кинетики ХТС.
2. Имитационное моделирование и оптимизация.
 - 2.1. Создание имитационной модели ХТС.
 - 2.2. Интеграция имитационной модели процесса в модель АСУ в качестве функционального элемента, осуществляющего построение прогнозных траекторий динамических режимов.
 - 2.3. Оптимизация параметров технологического процесса и АСУ.
3. Программная эмуляция предиктивного управления процессом дегидрирования.

Реализация имитационной модели АСУ выполнена путем перехода от рассмотренной выше математической модели к имитационному моделированию на ЭВМ для учета изменения параметров функционирования системы как в пространственной, так и во временной областях. Переход во временную область осуществлен посредством ее разбиения на множество интервалов, соизмеримых со средним временем пребывания смеси в ХТС, внутри которых принято допущение о статическом режиме протекания процесса. Это позволило учесть ранее существовавшие структурные и параметрические неопределенности при моделировании процесса

дегидрирования: влияние парциальных параметров смеси на значения констант скоростей реакций, распределение кокса по длине слоя катализатора и изменение величины его активности при различных режимах функционирования ХТС и нагрузках по сырью.

На второй стадии в вычислительной среде осуществляется оценка параметров модели процесса. Параметрическая идентификация осуществлена с использованием генетического алгоритма. Результаты идентификации представлены на рис. 2–3, где представлены рассчитанные производственные показатели, характеризующие эффективность проведения процесса, а также их сравнение с экспериментальными данными.

Погрешность между расчетными и экспериментальными данными составила по конверсии сырья и по селективности катализатора менее 1%. После этого выполнен расчет динамики процесса и имитационное моделирование контура управления температурным режимом протекания процесса.

Последующая интеграция имитационных моделей процесса и АСУ позволяет осуществлять расчет на ЭВМ величин управляющих воздей-

ствий для реализации алгоритма предиктивного программного управления ХТС. На завершающем этапе второй стадии реализован алгоритм многокритериальной оптимизации, осуществляющий расчет вектора оптимальных управляющих воздействий: расход и температура водяного пара, расход шихты ($u = \{T^{vp}, m^{vp}, m^{sh}\}$).

При этом важное значение приобретает нахождение такой совокупности управляющих параметров, принадлежащих множеству Парето [21], которая обеспечит режим функционирования ХТС при одновременном выполнении всех требований к показателям технологического процесса. В качестве меры эффективности выступает следующая совокупность локальных критериев оптимизации:

$$z_1 = \int_0^t T^{vp} d\tau \xrightarrow{u} \min, \quad (21)$$

$$z_2 = \sum_t \frac{m_t^{vp}}{m_{\min}^{vp}} \xrightarrow{u} \min, \quad (22)$$

$$z_3 = \left(\frac{n_z^A - n_{ras}^A}{n_{\min}^A} \right) \xrightarrow{u} \min, \quad (23)$$

$$n_{\min}^A = n_{ras}^A \text{ if } n_z^A \geq n_{ras}^A, \\ n_{\min}^A = n_z^A \text{ if } n_z^A < n_{ras}^A,$$

$$Z = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \cdot z_i \xrightarrow{u} \min. \quad (24)$$

Основой этого алгоритма является разработанная и программно реализованная имитационная модель процесса (1)–(20) в совокупности с генетическим алгоритмом поисковой оптимизации, аппаратом нечеткого интеграла Шоке и нечеткой меры Сугено [22].

Третья стадия включает разработку специализированного программного обеспечения (ПО), предназначенного для исследования и прогнозирования динамики как самого процесса, так и его автоматизированной системы предиктивного управления. Созданные на предыдущей стадии имитационные модели и алгоритм оптимизации являются функциональными модулями ПО, которое может быть использовано в качестве цифрового эквивалента АСУ.

Созданная методика синтеза цифрового эквивалента обеспечивает эволюцию математических моделей в специализированное программное обеспечение, позволяющее воспроизводить реальный процесс на протяжении всего периода его функционирования. Следовательно, предложенная методика выступает в качестве основы

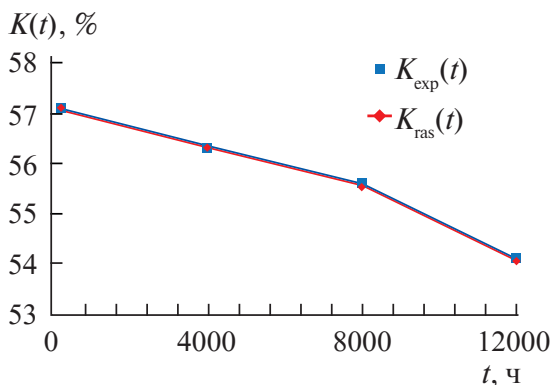


Рис. 2. Изменение величины конверсии этилбензола на протяжении 12000 ч функционирования ХТС.

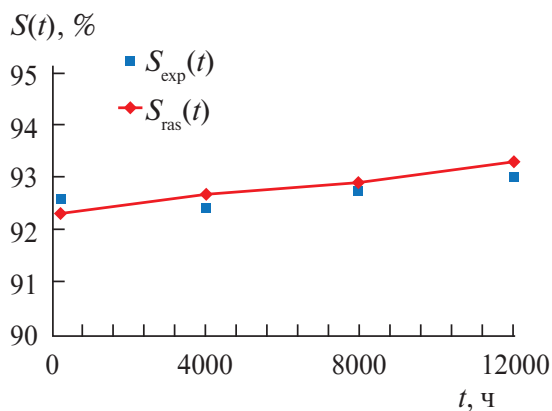


Рис. 3. Изменение величины селективности по стиролу на протяжении 12000 ч функционирования ХТС.

для новой концепции создания цифровых эквивалентов химико-технологических процессов “Иерархическая имитационная модель”. Общая схема данной концепции применительно к процессу дегидрирования этилбензола представлена на рис. 4.

ПРОГРАММНАЯ ЭМУЛЯЦИЯ ЦИФРОВОГО ЭКВИВАЛЕНТА АСУ

С программной точки зрения ЦЭ АСУ является продуктом компоновки ранее реализованных имитационных моделей и алгоритмов. Структура ЦЭ АСУ представляет собой иерархию имитационных моделей, схема которой на рис. 4.

Синтезированный цифровой эквивалент АСУ позволяет описывать и программно эмулировать функциональность автоматизированной системы управления процессом дегидрирования. С использованием данного программного инструмента возможно достоверно воспроизводить и прогнозировать динамику изменения параметров процесса, реакционной среды и катализатора во времени и по длине реактора.

Численные результаты проведенного с использованием ЦЭ АСУ имитационного моделирования динамики процесса и системы предиктивного управления приведены на рис. 5–7.

На рис. 5–6 представлены рассчитанные графики падения активности катализатора в диапазоне изменения данного параметра от 1 до 0 и траектории снижения температуры реакционной смеси в следующие моменты времени: 200, 4000, 8000 и 12000 ч функционирования. Анализ результатов имитационного моделирования показал, что активность катализатора снижается от 1 в начальный момент времени до 0,8 после 12000 ч протекания процесса (рис. 5). Для компенсации падения активности катализатора цифровой эквивалент АСУ осуществляет расчет величины управляющего воздействия, которое обеспечивает повышение температуры реакционной смеси на входе в ХТС (рис. 6).

Результаты имитационного моделирования автоматизированной системы предиктивного управления температурным режимом функционирования ХТС, в сравнении с результатами управления, полученными при использовании

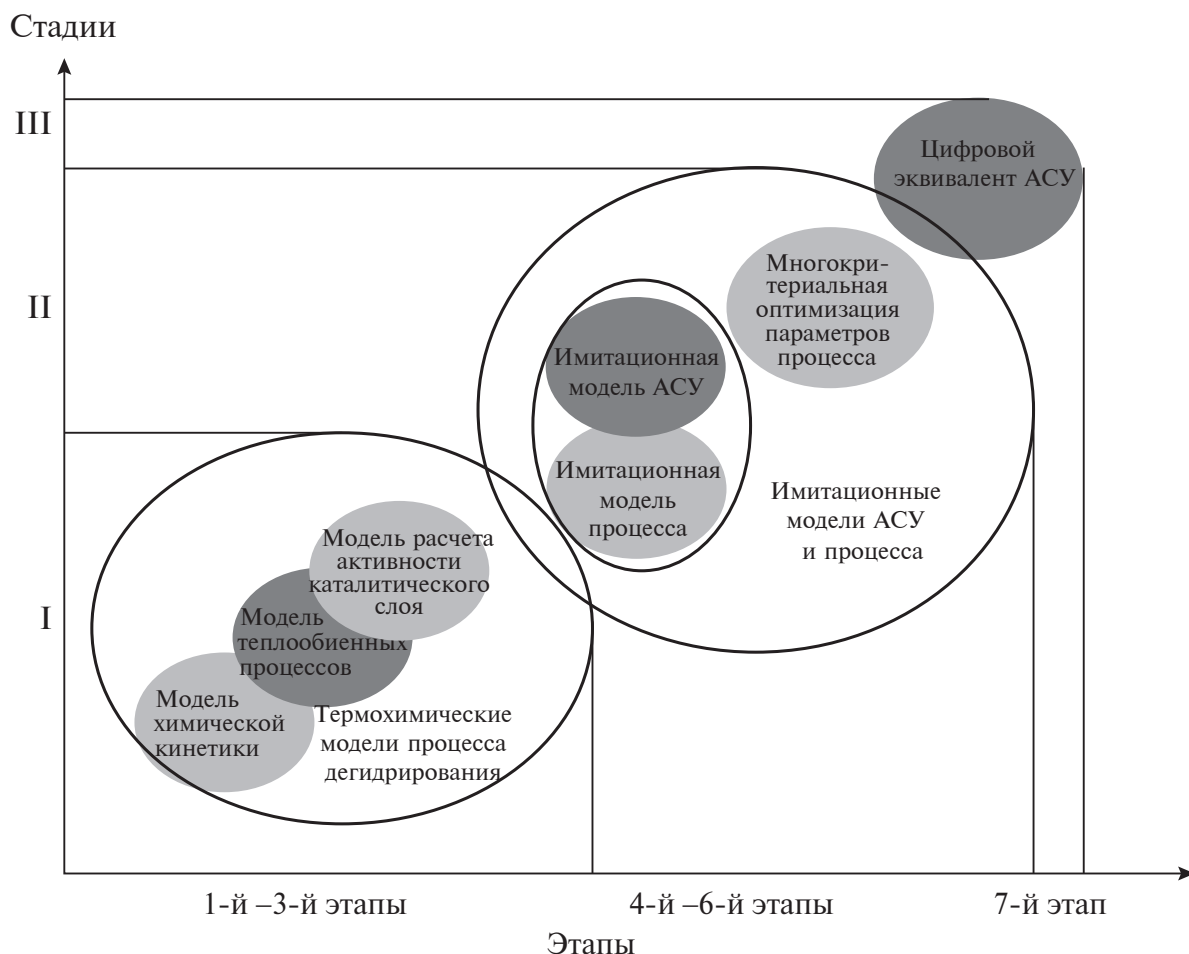


Рис. 4. Концептуальная схема синтеза цифрового эквивалента АСУ.

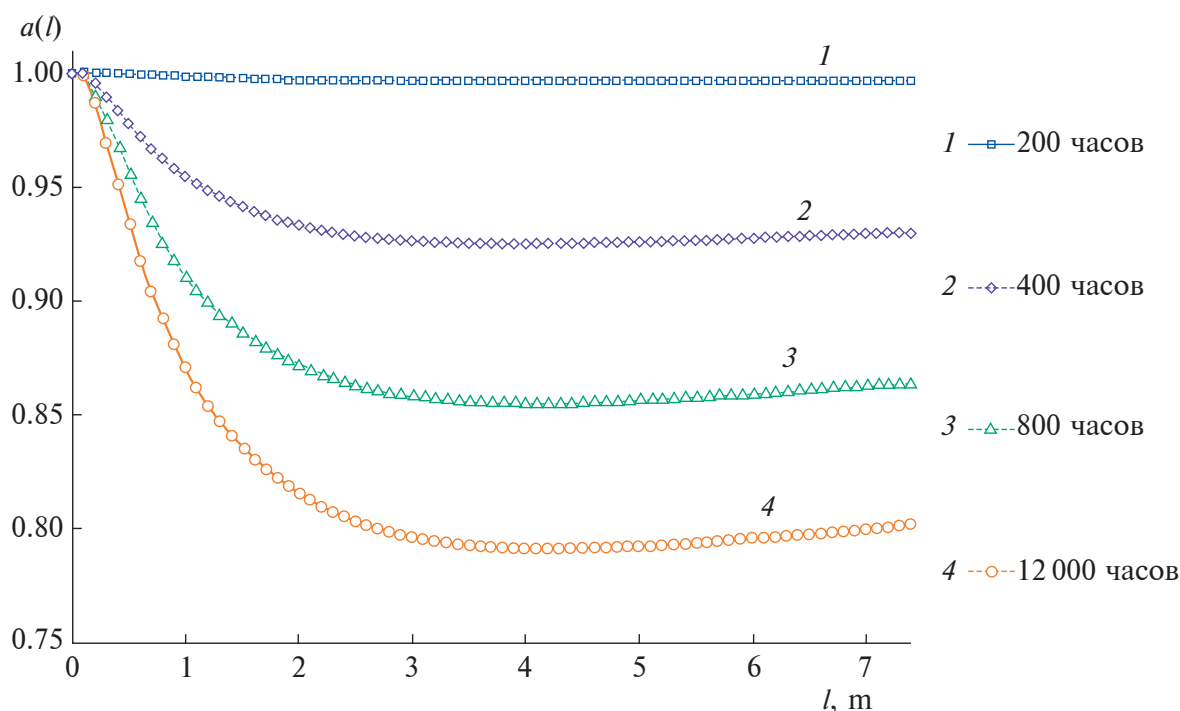


Рис. 5. Динамика изменения активности каталитического слоя по длине реакторной ступени.

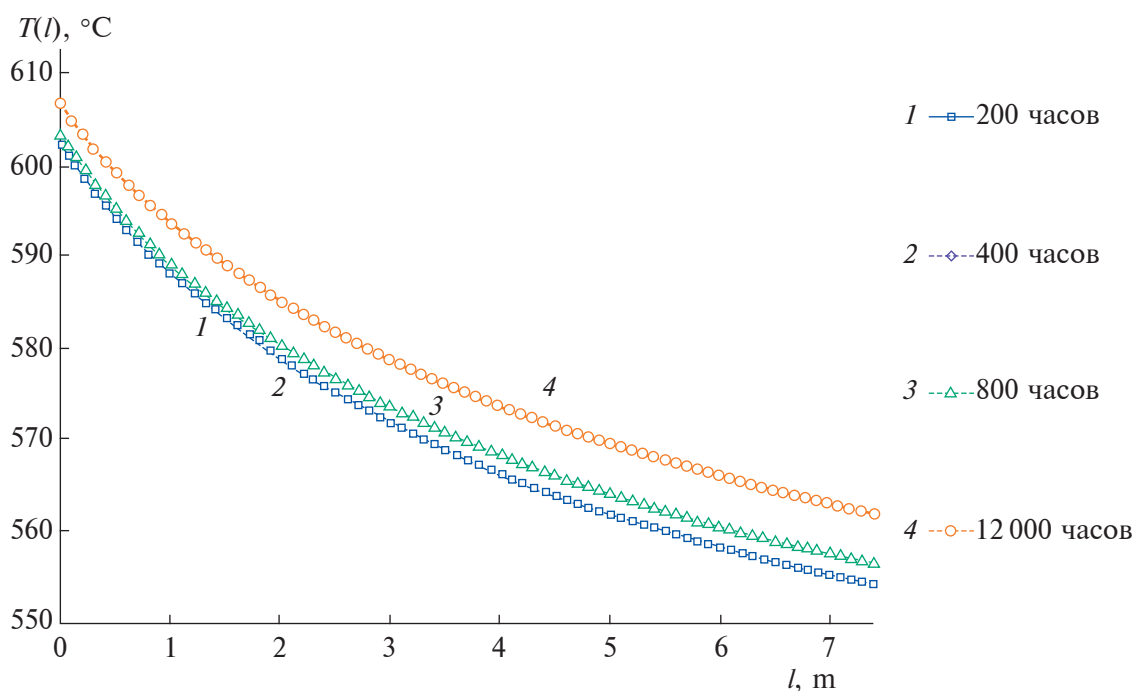


Рис. 6. Изменение температуры реакционной смеси по длине реакционной зоны.

ПИД-закона регулирования, приведены на рис. 7.

Представленные графики переходных процессов наглядно демонстрируют, что использование предиктивного управления на базе цифрового эквивалента позволяет существенно повысить оперативность выработки управля-

ющего воздействия. Что обусловлено возможностью осуществлять компенсацию влияния дезактивации катализатора в ХТС. Результаты вычислительного эксперимента показали, что использование цифрового эквивалента предиктивной АСУ обеспечивает увеличение количества целевого продукта-стирола на 3% при

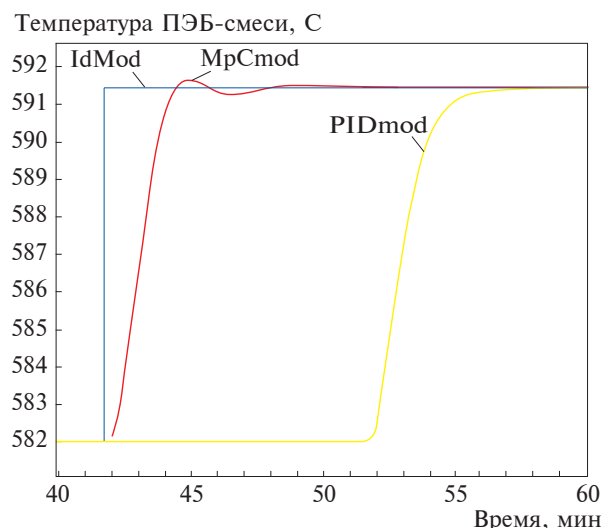


Рис. 7. Графики переходных процессов изменения температуры реакционной смеси в смесительной камере при программной эмуляции предиктивного управления.

одновременном снижении расхода водяного пара до 27%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов проведенных исследований показал, что разработка имитационной модели дегидрирования этилбензола путем последовательного совершенствования математического описания кинетики позволила создать цифровой эквивалент реального процесса и его системы автоматизированного управления. Рассчитанные с помощью имитационной модели прогнозные траектории изменения физических параметров процесса, реакционной смеси и катализатора согласуются с данными промышленной эксплуатации. Графики переходных процессов АСУ, полученные при использовании предиктивного управления и управления по отклонению с использованием ПИД-закона регулирования наглядно продемонстрировали эффективность ЦЭ АСУ. Результаты модельного эксперимента показали, что использование ЦЭ АСУ обеспечивает увеличение количества целевого продукта-стирола при одновременном снижении расхода энергоносителей. Это обусловлено повышением оперативности при выработке управляющих воздействий для создания необходимого температурного режима работы ХТС с целью компенсации снижения каталитической активности. Таким образом, предложена имитационная модель для создания системы предиктивного управления дегидрированием этилбензола, которая может быть интегрирована в действующие АСУ и в режиме реального времени осуществлять выработку управляющих воздействий.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b, g, d	эмпирические коэффициенты
c	удельная теплоемкость компонентов реакционной смеси, Дж/(кг·К)
T	температура протекания процесса дегидрирования, К
T_{crit}	критическая температура, К
M	молярная масса, г/моль
m	массовый расход, т/ч
n	количество вещества компонентов реакционной смеси, моль
V	объем реакционной смеси, л
P	парциальное давление компонентов реакционной смеси, Па
P_{crit}	критическое давление, Па
P_{tg}	давление топливного газа, кгс/см ²
V_p	парциальный мольный объем компонентов реакционной смеси, л/моль
G	мольная концентрация компонентов реакционной смеси, моль/л
v	скорость потока, м/с
a	активность катализатора, [0, 1]
C^{max}	величина максимальной концентрации кокса на катализаторе, моль/л
E_a	энергия активации дегидрирования этилбензола, Дж/моль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
ΔH	тепловой эффект реакции образования стирола, Дж/кг
$k_1^0, k_2^0, k_3^0, k_4^0, k_5^0, k_6^0, k_7^0, k_8^0, k_9^0, k_{10}^0$	предэкспоненциальные множители
k_1	константа скорости образования стирола и водорода, с ⁻¹
k_c	константа равновесия
k_2	константа скорости обратной реакции, л/(моль·с)
k_3	константа скорости образования бензола и этилена, с ⁻¹
k_4	константа скорости образования толуола и метана, л/(моль·с)
k_5	константа скорости образования углерода и водорода, с ⁻¹
k_6	константа скорости образования угарного газа и водорода, л/(моль·с)
k_7	константа скорости образования метана и водяного пара, л/(моль·с)
k_8	константа разложения стирола, с ⁻¹
k_9	константа скорости реакции углерода с водяным паром, л/(моль·с)
k_{10}	константа скорости реакции этилена с водяным паром, л/(моль·с)

l	длина реакторной ступени, м
Δl	шаг по длине реакторной ступени, м
t	время протекания процесса, ч
K_{exp}	экспериментальные значения конверсии этилбензола, %
K_{ras}	значения конверсии этилбензола, полученные с помощью имитационной модели, %
S_{exp}	экспериментальные значения селективности по стиролу, %
S_{ras}	значения селективности по стиролу, полученные с помощью имитационной модели, %
w^A	скорость реакции образования стирола, моль/с
z_1	локальный критерий оптимизации по температуре водяного пара
z_2	локальный критерий оптимизации по расходу водяного пара
z_3	локальный критерий оптимизации по отклонению выхода стирола от заданного значения
m_t^{yp}	текущее значение массового расхода водяного пара, т/ч
m_{min}^{yp}	минимальное значение рабочего диапазона значений массового расхода водяного пара, т/ч
n^H	концентрация выделившегося углевода, моль/л
n_z^A	заданное значение концентрации стирола, моль/л
n_{min}^A	минимальное значение концентрации стирола, моль/л
n_{ras}^A	расчетное значение концентрации стирола на выходе из первой ступени реакторного блока, моль/л
α_i	весовой коэффициент i -го критерия
Z	обобщенный критерий оптимизации; n_z^A
IdMod	горизонт прогноза изменения величины температуры смеси на входе в реактор, полученный в результате применения имитационной модели
MPCmod	график переходного процесса системы управления, реализующей метод предиктивного управления с использованием цифрового эквивалента
PIDmod	график переходного процесса системы управления, полученный в результате применения принципа управления “по отклонению” регулируемой величины с использованием ПИД-регулятора в контуре управления

ИНДЕКСЫ

sh	этилбензольная шихта
sm	пароэтилбензольная смесь
i	номер компонента реакционной смеси
w	количество компонентов реакционной смеси
A	стирол
B	этилбензол
C	водород
D	бензол
E	этилен
F	толуол
G	метан
H	углерод
K	угарный газ
M	углекислый газ
P	водяной пар

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: “ХИМИЯ”, 1975. С. 3.
2. Боровков А.И., Гамзикова А.А., Кукушкин К.В., Рябов Ю.А. Цифровые двойники в высокотехнологичной промышленности. Краткий доклад (сентябрь 2019 г.). СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019.
3. Боровков А.И. Цифровые двойники в условиях четвертой промышленной революции // Connect. Мир информационных технологий. 2021. № 01–02. С. 50.
4. Gao L., Jia M., Liu D. Process Digital Twin and Its Application in Petrochemical Industry // J. Soft. Eng. Appl. 2022. V. 15. P. 308.
5. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: “ХИМИЯ”, 1975. С. 75.
6. Лебедев И.В., Иванов С.И., Сафаров Р.Р., Меньшутин Н.В. Цифровые двойники пористых структур аэрогелей с использованием клеточно-автоматного подхода и кривых Безье // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 412.
7. Шварц Д.Т. Интерактивные методы решения задачи многокритериальной оптимизации. Обзор // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 4. С. 245–264.
8. Налетов В.А., Глебов М.Б. Методика эволюционного синтеза химико-технологических систем на основе информационного подхода // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 244–252.
9. Мешалкин В.П., Флисюк О.М., Марцулевич Н.А., Гарабаджиу А.В. Теоретико-экспериментальный анализ изменения дисперсного состава частиц твердой фазы в технологических аппаратах // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 501. № 1. С. 32–36.
10. Прохоров А., Лысачев М. Цифровой двойник. Анализ, тренды, мировой опыт. М.: ООО “Альянс-Принт”, 2020. С. 69.

11. *Flisyuk O.M., Martsulevich N.A., Meshalkin V.P., Garabadzhiu A.V.* Mathematical modeling of changes in the dispersed composition of solid phase particles in technological apparatuses of periodic and continuous action // *Mathematics*. 2022. V. 10. № 6. <https://doi.org/10.3390/math10060994>
12. *Рыжова А.А., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И.* Метод синтеза оптимальной одностадийной системы теплообмена с разделением потоков // *Вестник Технологического университета*. 2022. Т. 25. № 3. С. 78–82.
13. *Битюков В.К., Жатова И.А., Алексеев М.В., Попов А.П.* Разработка математической модели кинетики процесса дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе непрерывного действия // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2015. № 2 (64). С. 55.
14. *Попов А.П., Тихомиров С.Г., Подвальный С.Л., Неизвестный О.Г.* Динамика каталитического разложения этилбензола в производстве стирола с учетом эндотермического эффекта и величин расхода сырья // *Сб. тр. междунар. науч.-техн. форума: Современные технологии в науке и образовании* — 2018. Т. 5. Рязань, 2018. С. 79.
15. *Подвальный С.Л., Попов А.П., Тихомиров С.Г., Карманова О.В., Неизвестный О.Г., Ковалева Е.Н.* Исследование изменения состава этилбензольной шихты в реакторе производства стирола с учетом парциальных давлений реагентов // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. Т. 54. № 6. С. 775.
16. *Шарики Ю.В., Шарики Ф.Ю.* Системы управления с использованием математических моделей технологических объектов в контуре управления MathDesigner. 2016. № 1. С. 4.
17. *Тихомиров С.Г., Семенов М.Е., Хаустов И.А., Битюков В.К., Хвостов А.А., Карманова О.В., Попов А.П.* Контроль и прогнозирование параметров качества полимеров в процессе их деструкции в растворе // *Теоретические основы химической технологии*. 2018. Т. 52. № 4. С. 466.
18. *Будылина Е.А., Гарькина И.А., Данилов А.М., Сухов Я.И.* Некоторые подходы к анализу и синтезу сложных систем // *Молодой ученый*. 2013. Т. 57. № 10. С. 105.
19. *Джонс Д., Маккай Б.* Модельно-ориентированное проектирование систем управления: моделирование и тестирование до реализации в аппаратуре // *Control engineering Россия*. 2013. Т. 47. № 5. С. 62.
20. *Талукдер Ю.З.* Модельно-ориентированное проектирование систем автоматического управления в инженерном образовании // *Научное обозрение. Технические науки*. 2014. № 2. С. 174.
21. *Ильин В.Н., Лепёхин А.В.* Исследование способов построения множеств равноценных альтернатив при проектировании радиоэлектронных устройств летательных аппаратов // *Труды МАИ*. 2013. № 71. С. 35.
22. *Сакулин С.А., Алфимцев А.Н.* К вопросу о практическом применении нечетких мер и интеграла Шоке // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. 2012. С. 55.

УДК 621.762, 51.73, 532.135

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ РЕОДИНАМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОДНОСТОРОННЕГО ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. А. М. Столин^а, *, П. М. Бажин^а, Л. С. Стельмах^а, П. А. Столин^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия

* e-mail: amstolin@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

В настоящей работе проведен сопоставительный анализ кинетики уплотнения порошкового материала в процессе одностороннего холодного прессования для разных режимов, в зависимости от задаваемых извне условий на перемещение плунжера пресса: режимы постоянного заданного усилия или скорости. Показано, что в режиме постоянной скорости на плунжере пресса реализуется критическое явление, которое сопровождается прогрессивным нарастанием давления во времени, обеспечивающее резкое увеличение скорости уплотнения. В результате после некоторого периода индукции наступает автоускорение процесса уплотнения во времени. Описанная ситуация имеет физический аналог горения и взрыва. Это обстоятельство позволяет внести в теорию процессов прессования порошковых материалов новые идеи. На основе численных расчетов установлено, что зависимость скорости плунжера пресса от напряжения на нем имеет немонотонный характер, что обусловлено конкурентным влиянием динамического фактора — нагрузки и зависимости объемной вязкости от плотности. Показано, что в режиме заданного усилия имеет место “вредный эффект” — происходит прогрессивное автоторможение процесса уплотнения во времени. Проведенный анализ позволил выработать конкретные рекомендации прогноза рациональных режимов одностороннего прессования порошковых материалов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, холодное прессование, кинетика уплотнения, критические явления, деформация, реология, плотность

DOI: 10.31857/S0040357124020126, **EDN:** СТАЛЮ

ВВЕДЕНИЕ

В наиболее распространенных традиционных методах переработки полимерных материалов в изделия используются катализаторы и растворители, а также длительные технологические операции нагрева для перевода материала в вязко-текучее или высокоэластическое состояния и его последующее охлаждение [1–2]. При этом возникает ряд принципиальных трудностей, связанных с неоднородным пространственно-временным распределением температуры в материале, а длительность операций лимитирует общую производительность перерабатывающего оборудования.

В этой связи весьма важными являются разработки экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов твердофазной технологии в отсутствие длительных и энергоемких стадий нагрева и охлаждения расплавленного материала, которые лишены вышеперечисленных недостатков [3–4].

Более полувека изделия из фторопласта (стержни, втулки, диски, пластины и другие изделия) изготавливают традиционными методами порошковой металлургии, которые требуют длительный нагрев материала при температуре около 365–375 °С [5–6]. Такая термическая обработка не приводит к плавлению кристаллитов, вязкость материала остается очень высокой, кристаллическое ядро частиц порошка не изменяется в течение всего технологического процесса (прессование, спекание, охлаждение).

Наиболее простым процессом получения заготовок и изделий из порошковых материалов (ПМ) твердофазной технологией является прямое одностороннее прессование в закрытых пресс-формах. Реализация этого метода не требует сложного оборудования и позволяет относительно легко создавать условия для массового производства заготовок и изделий различного функционального назначения из порошков различных

составов. Прямое прессование широко применяется в различных технических сферах для получения изделий: на предприятиях электротехнической промышленности, машиностроении, химико-фармацевтической промышленности для изготовления лекарственных форм и других отраслях промышленности, подробное перечисление которых здесь вряд ли целесообразно. В связи с этим возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов, связанных с изучением технологических особенностей развития процесса уплотнения, в зависимости от технологических параметров и реологических свойств материала. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов как общеизвестных, так и специфических.

В работах [7–9] проведены комплексные теоретические и экспериментальные исследования твердофазных процессов прямого одностороннего прессования в закрытых пресс-формах для получения высокоплотных заготовок из новых износостойких полимерных композиций на основе политетрафторэтилена (PTFE) для нужд Арктики.

В представленной статье установлена и обоснована прямая физическая аналогия полученных ранее результатов большому числу критических явлений и эффектов, что дает основания для общего подхода к ним. В критических явлениях проявляется резкая (прогрессивно нарастающая) зависимость характеристики процесса от времени. При этом рост этой характеристики приводит к существенному изменению закономерностей процесса вследствие сильной зависимости соответствующих коэффициентов, определяющих скорость процесса [9]. Природа этих явлений различна, и каждому из них присуща своя специфика.

Обнаружено, что в процессе одностороннего холодного прессования порошковых материалов в режиме заданной скорости перемещения плунжера пресса после некоторого периода индукции происходит прогрессивное нарастание давления во времени. Отметим, что в режиме постоянного давления имеет место обратный эффект — происходит замедление процесса уплотнения. В критических явлениях проявляется резкая (прогрессивно нарастающая) зависимость характеристики процесса от времени. При этом рост этой характеристики приводит к существенному изменению закономерностей процесса вследствие сильной зависимости соответствующих коэффициентов, определяющих скорость процесса [9]. Природа этих явлений различна, и каждому из них присуща своя специфика. Это обстоятельство позволяет проводить аналогию с критическими явлениями горения и взрыва.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретический анализ распределения плотности, скорости и напряжений в теории прессования основывается на известной постановке задач [10], полученной из представлений о порошковой заготовке, как о вязком сплошном материале, состоящем из хаотической смеси несжимаемой фазы и пустоты.

Математическая формулировка задачи в цилиндрической системе координат включает в себя уравнения неразрывности, движения и реологические соотношения, которые совместно с начальными и граничными условиями образуют замкнутую систему, позволяющую определить искомые зависимости распределений плотности, скорости и напряжений по объему материала и от времени. Подробно математическая постановка задачи описана в режиме заданного постоянного давления на плунжере пресса в [7], а в режиме заданной постоянной скорости на плунжере пресса — в [9].

Примем, что сдвиговая μ и объемная ξ вязкости зависят от плотности согласно эмпирическим соотношениям [6]:

$$\begin{aligned}\mu(\rho) &= \mu_1 \rho^m \\ \xi(\rho) &= \frac{4}{3} \mu_1 \frac{\rho^{m+1}}{1 - \rho}\end{aligned}\quad (1)$$

В начальный момент задано начальное распределение плотности по координате:

$$\rho|_{t=0} = \rho_0(r, z).$$

Задача решалась в лагранжево-массовой системе координат (q, t) , где координата q имеет смысл относительной массы материала в объеме от 0 до z [11]:

$$q = \int_0^z \rho(z, t) dz.$$

Эта система координат используется для уменьшения количества подвижных границ — верхняя граница образца в системе (t, q) останавливается, что упрощает численную реализацию модели.

Задача считалась численно. В результате численного решения находятся неизвестные: относительная плотность (ρ), скорость (V), давление ($P(t)$) и напряжения (σ_{zz} , σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$), которые являются функциями не только координаты времени (t), но и массовой координаты (q).

В расчетах использовались следующие данные для модельного состава ПТФЭ, в следующих пределах: скорость на плунжере пресса $V = 1 \times 10^{-4} - 10^{-3}$ м/с, давление на плунжере

пресса $P = 10^8 - 10^9$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 2.25 \times 10^3$ кг/м³, вязкость несжимаемой основы $\mu_1 = 10^9 - 10^{10}$ Па с, начальная высота заготовки $H_0 = 25 \times 10^{-3} - 70 \times 10^{-3}$ м, диаметр заготовки $D_0 = 1.2 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-3}$ м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе численного решения поставленной задачи проведен сопоставительный анализ кинетики уплотнения порошкового материала для двух разных режимов прессования, в зависимости от задаваемых извне условий на перемещение плунжера: режим заданного усилия либо режим заданной его скорости. Анализ результатов для каждого из этих режимов [7, 9] позволил выявить их принципиальные особенности, обусловленные зависимостью объемной вязкости от плотности согласно формулам (1).

В режиме заданного усилия, согласно условиям равновесия сил, осевое напряжение по высоте материала на стенке пресс-формы из-за пристенного трения резко падает. Как следствие, сопротивление деформированию сжимаемого материала увеличивается во времени, а скорость плунжера падает. В результате происходит прогрессивное автоторможение процесса уплотнения во времени. Характерный вид зависимости скорости плунжера во времени представлен на рис. 1. В режиме постоянной заданной скорости плунжера пресса после некоторого периода индукции происходит прогрессивное автоускорение процесса уплотнения во времени. Характерный вид зависимости давления на плунжере во времени представлен на рис. 2. Эти эффекты представляют интерес для дальнейшего исследования.

Установление зависимости между приложенным давлением и скоростью плунжера — одна из важнейших задач теории и практики холодного прессования порошков, поэтому изучению этого вопроса посвящены многочисленные исследования [1, 12–13].

Для скорости плунжера в зависимости от напряжения было получено следующее уравнение [7]:

$$\frac{\partial V}{\partial q} = -\frac{1}{\left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)\rho} \left(-P(t) + \frac{2}{r_0\rho_0}\tau_{fr}(q_0 - q)\right)$$

Численные расчеты показали, что для фиксированных моментов времени, которые в данном случае следует рассматривать как параметры, эта зависимость имеет немонотонный характер (рис. 1), что обусловлено конкурентным влиянием динамического фактора — нагрузки и зависимостью объемной вязкости от плотности.

На зависимости скорости от напряжения можно выделить две ветви: возрастающую и убывающую. На возрастающем участке изменение плотности, а следовательно, и вязкости не существенно, и основное влияние имеет рост нагрузки, что вызывает рост скорости. На убывающей ветви более существенно влияние увеличение плотности, что вызывает рост объемной вязкости и, как следствие, сопротивление деформированию. Это приводит к понижению скорости. Существование максимального значения скорости, зависящего лишь от времени и начального распределения плотности, является принципиальной особенностью уплотнения сжимаемых материалов, обусловленной зависимостью объемной вязкостью от плотности.

На рис. 3 представлены зависимости давления от времени для больших (кривая 1) и малых (кривая 3) значений скорости плунжера пресса и промежуточных (кривая 2) соответственно. Видно, что давление возрастает взрывным образом для всех значений скоростей, только для меньших значений индукционный период больше. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными на рис. 2. В этом состоит глубокая аналогия между процессом неизотермического течения вязкой жидкости. Описанная ситуация вполне аналогична той, которая имела место при гидродинамическом тепловом взрыве, когда сильная нелинейная зависимость вязкости от температуры обуславливала немонотонный характер зависимости сопротивления деформированию от скорости деформирования [14]. Интересно отметить, что на основе использо-

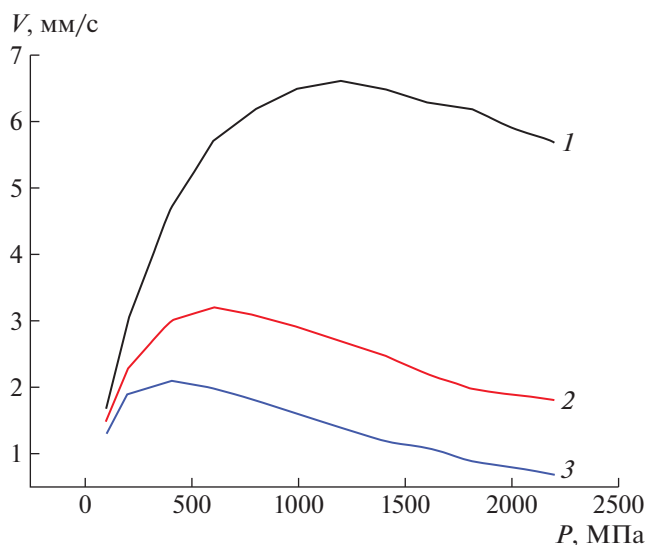


Рис. 1. Зависимость скорости плунжера пресса (V) от давления (P) для различных значений времени (t): 1—1.5 с; 2—3 с; 3—4.5 с. Параметры: $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

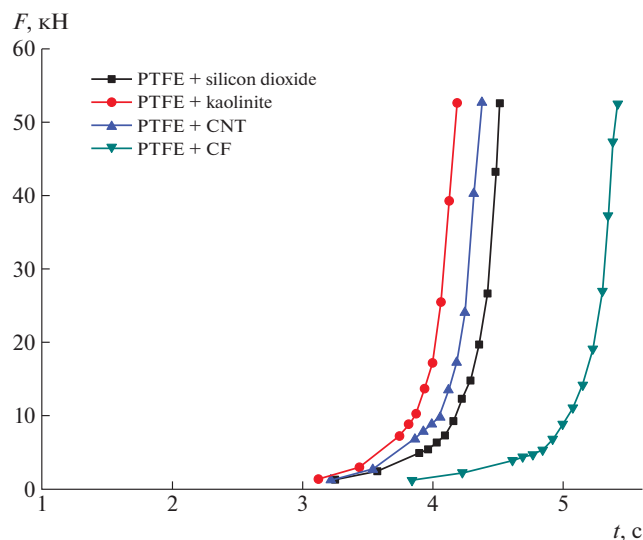


Рис. 2. Экспериментальная зависимость давления (P) от времени (t) при холодном прессовании полимерных композиций для различных значений скорости плунжера пресса (V): $V = 1 \times 10^{-4}$ – 6×10^{-4} м/с [8].

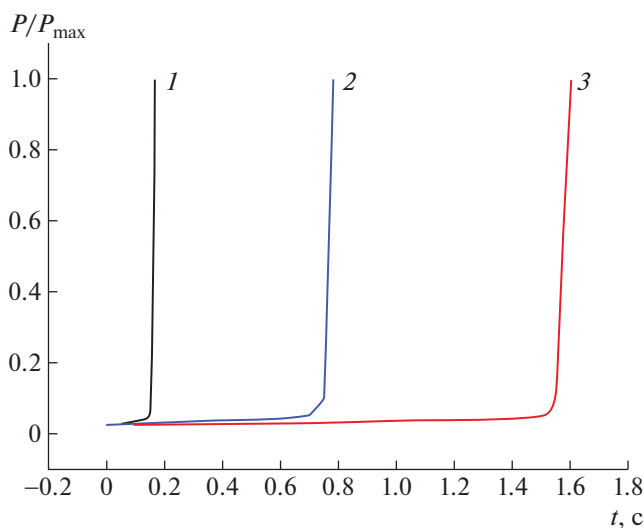


Рис. 3. Зависимость относительного давления ($P/P_{\max}$) от времени (t) для двух значений скорости плунжера пресса (V): 1 – $V = 1 \times 10^{-3}$ м/с; 2 – $V = 5 \times 10^{-4}$ м/с, 3 – $V = 1 \times 10^{-4}$ м/с. Параметры: $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

вания этого явления был создан принципиально новый тип неизотермического ротационного вискозиметра, который позволяет определить зависимость вязкости от температуры из одного опыта.

На рис. 4 представлена зависимость разнотности (разность значений относительной плотности на плунжере пресса и на нижней границе образца). Видно, что разнотность в образце в режиме постоянной скорости на плунжере пресса падает до нуля (однородный образец) за доли секунды.

Отметим, что при постоянном усилии на

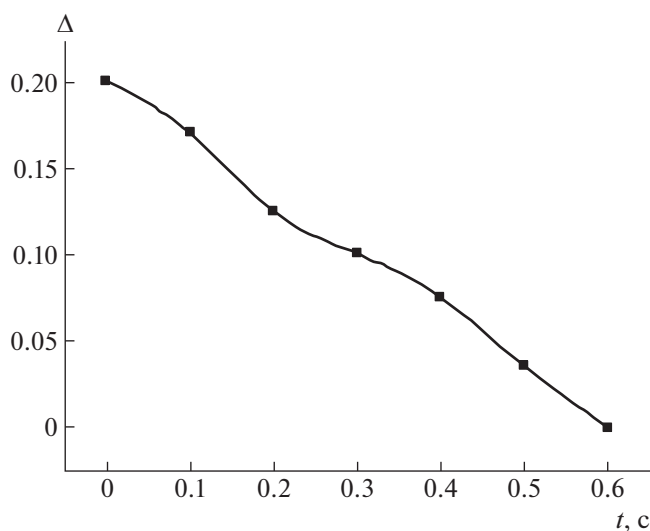


Рис. 4. Зависимость разнотности (Δ) от времени (t) при постоянной скорости на плунжере пресса (V): $V = 1 \times 10^{-4}$ м/с. Параметры: $\tau_{fr} = 0.05P$, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

плунжере пресса на рис. 5 разнотность сначала растет, а затем падает до определенного значения. Это показывает, что режим с постоянной скоростью более предпочтителен для получения беспористого образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в настоящей работе математическое моделирование кинетики уплотнения в процессе одностороннего прессования порошкового материала выявило принципиальную особенность режима заданной скорости плунже-

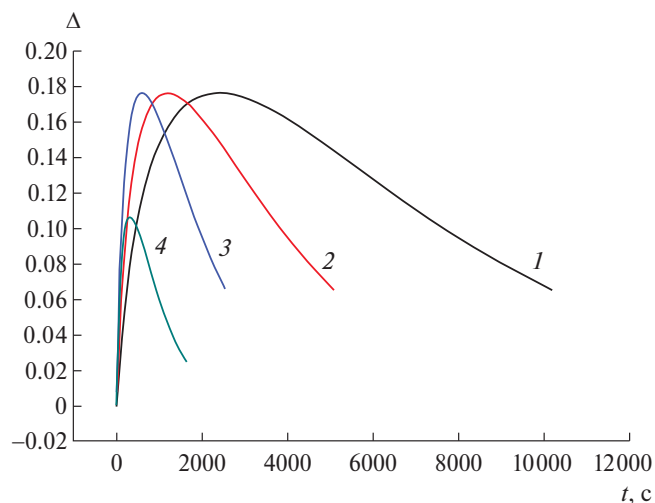


Рис. 5. Зависимость разнотности (Δ) от времени (t) для различных значений давления (P): 1 – $P = 50$ МПа; 2 – $P = 100$ МПа; 3 – $P = 200$ МПа; 4 – $P = 250$ МПа. Параметры: $\tau_{fr} = 0.05P$, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м [7].

ра пресса от режима заданной нагрузки: в этом случае после некоторого периода индукции происходит прогрессивное нарастание сопротивления деформированию. Этот эффект обусловлен сильно нелинейной зависимостью объемной вязкости от плотности. Увеличение плотности во времени в режиме заданной скорости плунжера вызывает увеличение напряжения, что позволяет сделать вывод о технологическом преимуществе этого режима, по сравнению с режимом заданного усилия на плунжере. Описанная ситуация вполне аналогична той, которая имеет место при гидродинамическом тепловом взрыве, когда сильная нелинейная зависимость вязкости от температуры обуславливает “взрывное” нарастание температуры во времени. Природа известных критических явлений различна, и каждому из них присуща своя специфика. Однако для всех этих явлений существуют общие характерные особенности и следствия, важные для технологической или исследовательской практики. Намного проще работать с объектом научного исследования, если находишь аналог последнего с явными и понятными характеристиками. Прямая аналогия дает основания для общего подхода к ним.

Выявлено, что немонотонный характер зависимости скорости плунжера пресса от напряжения обусловлен конкурентным влиянием динамического фактора — нагрузки и объемной вязкости, зависящей от плотности. Показано, что на возрастающем участке этой зависимости изменение плотности, а следовательно, и вязкости не существенно, и основное влияние имеет рост нагрузки, что вызывает рост скорости плунжера. На убывающей ветви более существенно влияние увеличения плотности, что вызывает рост объемной вязкости и, как следствие, приводит к понижению скорости. Существование максимального значения скорости, зависящего лишь от времени и начального распределения плотности, является принципиальной особенностью уплотнения сжимаемых материалов, обусловленной зависимостью объемной вязкости от плотности. Показано, что прессование в режиме заданной скорости позволяет получить компактный материал заготовки, однородное распределение плотности и осуществляется за меньшее время.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр, м
H	высота заготовки, м
P	давление, МПа
σ	напряжение, МПа
μ	сдвиговая вязкость, Па·с
μ_1	вязкость несжимаемой основы, Па·с

r	радиус, м
ρ	относительная плотность
ρ_1	плотность несжимаемой основы материала, кг/м ³
t	время, с
τ_{fr}	напряжение трения, МПа
V	скорость, м/с
z	высота, м
ξ	объемная вязкости материала, Па·с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1	максимальное значение
*	характерное время
fr	трение (friction)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петросян Г.Л.* Пластическое деформирование порошковых материалов. М.: Металлургия, 1988. С. 152.
2. *Анциферов В.Н., Перельман В.Е.* Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Наука, 2001.
3. *Ениколопов Н.С.* Избранные труды. Воспоминания: К семидесятилетию акад. Н.С. Ениколопова. Черноголовка: ИСМАН. 1999. С. 102.
4. *Абрамов В.В.* Состояние и перспективы развития промышленности переработки пластмасс в России. Л.: Химия, 1972. С. 376.
5. *Пугачев А.К., Росляков О.А.* Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. С. 10.
6. *Баронин Г.С., Столин А.М., Кербер М.Л., Дмитриев В.М.* Переработка полимеров и композитов в твердой фазе: учебное пособие. Тамбов: Тамб. гос. ун-т, 2009. С. 140.
7. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Стельмах Э.В.* Использование холодного прессования в переработке композиционного материала на основе фторопласта // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 117.
8. *Аверичев О.А., Столин А.М., Михеев М.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.* Твердофазное одноосное прессование новых износостойких полимерных композиций на основе политетрафторэтилена // Композиты и наноструктуры. 2022. Т. 14. № 2 (54). С. 131.
9. *Столин А.М., Стельмах Л.С.* Особенности кинетики уплотнения композиционного материала на основе политетрафторэтилена в режиме постоянной скорости плунжера пресса // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 3. С. 340.
10. *Скотников М.В., Чулков В.Н., Прилепкин В.Н., Джангириян В.Г.* Распределение напряжений и скоростей при уплотнении вязких тел в замкнутых объемах // Порошковая металлургия. 1984. № 6. С. 21.
11. *Stolin A.M., Stel'makh L.S.* Mathematical modeling of

- SHS-compaction / Extrusion: an autoreview // J. SHS. 2008. V. 13. № 1. P. 53.
12. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Наука, 2001.
13. Андриевский В.А. Введение в порошковую металлургию. Илим, 1988. С. 174.
14. Столин А.М., Малкин А.Я., Мержанов А.Г. Неизотермические процессы и методы исследования в химии и механике полимеров // Успехи химии. 1979. Т. XLVIII. № 81. С. 1492.

УДК 66.011

ВЯЗКОСТНОЕ ПАЛЬЦЕОБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2024 г. А. А. Саламатин^{a, b, *}, А. С. Халиуллина^b, М. В. Калинина^c

^a Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^c Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

* e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com; salamatin@imm.knc.ru

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.

После доработки 20.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

В работе исследуется вопрос вязкостного пальцеобразования в условиях сверхкритической флюидной экстракции масла из молотого высокомасличного растительного сырья. Концентрационный профиль фильтрующегося раствора является решением уравнения реакции-диффузии и представляет собой бегущую волну. Ширина зоны, на которой осуществляется основной перепад концентрации, много меньше высоты аппарата. С использованием малого параметра строится разложение пограничного слоя в окрестности фронта концентрации, и исследуется гидродинамическая устойчивость поверхности, разделяющей зону истощения и насыщенную зону. В рамках метода нормальных мод получено дисперсионное соотношение. Определены ограничения на гидродинамические параметры, при которых фронт остается устойчивым к малым возмущениям.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, модель сжимающегося ядра, пограничный слой, гидродинамическая устойчивость, пальцеобразование, закон Дарси, метод нормальных мод

DOI: 10.31857/S0040357124020135, **EDN:** CSZLZZ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) применяется для извлечения ценных натуральных соединений из растительного сырья [1–4] и основан на использовании CO_2 в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя. Рабочие термодинамические параметры процесса превосходят соответствующие значения критической точки фазовой диаграммы. Для CO_2 это давление $P = 7.38$ МПа и температура $T = 304.13$ К [5]. В сверхкритической области наблюдается сильное увеличение плотности и растворяющей способности экстрагента. Проникающая способность также остается высокой, сравнимой с таковой для газов в обычных условиях [6]. Отделение экстракта от растворителя происходит путем сброса давления. Таким образом, конечный продукт безвреден для человека, так как не содержит остатков вредных органических растворителей, применяемых в классических экстракционных схемах [7–9].

Технология СФЭ заметно превосходит традиционные способы экстракции по качеству получаемого продукта, в большей степени соответствует современным экологическим стандартам

и оказывается более экономичной [1]. Это вызывает повышенный интерес к теоретическому исследованию процессов СФЭ из измельченного растительного сырья. Адекватная схематизация, учитывающая основные механизмы экстракции и наблюдаемые эффекты, позволит предсказывать динамику процесса и оценивать себестоимость конечного продукта, сделает возможным экономическое обоснование СФЭ.

Одно из применений СФЭ технологии – экстракция триацилглицеридов (масла) из семян высокомасличного сырья, например подсолнечника, рапса, тыквы и др. [10–15]. СФЭ осуществляется из молотого сырья, помещенного в цилиндрический аппарат кругового сечения, где формируется стационарный зернистый слой. Через него прокачивается растворитель (экстрагент) при известном объеме (массовом) расходе. Экстрагент пропитывает сырье, растворяет в себе масло и выносит его к выходному сечению аппарата [3, 4]. Традиционно расход растворителя фиксируется постоянным во времени. Влияние переменного расхода на динамику процесса изучается преимущественно теоретически [16–18].

Зернистый слой, как правило, считается монодисперсным [15, 19–21]. Модель, описывающая

баланс массы целевых соединений в растворе при фильтрации в порах зернистого слоя, так называемая внешняя подзадача, содержит источник — плотность массового потока масла с поверхности частиц. В свою очередь, аналитическое выражение для потока является результатом решения внутренней подзадачи. Она описывает массоперенос в масштабах индивидуальной частицы и часто формулируется на основе приближения сужающегося ядра (SC — *shrinking core*) [20, 22–25]. В рамках такого представления в зерне выделяются внутренняя маслосодержащая зона (ядро) и периферийная транспортная зона. Радиус ядра уменьшается со временем за счет диффузионного выноса содержащегося в ядре масла через выработанную транспортную зону в поровое, межзеренное пространство. Удельное содержание масла в ядре остается постоянным. Процесс извлечения масла из зерна заканчивается, когда радиус ядра обращается в нуль.

Применение SC-модели к расчету процессов экстракции масла из семян различных масличных культур (см., например, цитированные выше работы) показывает, что схема сужающегося ядра в целом верно описывает динамику извлечения масла из частиц зернистого слоя.

Однако в ряде экспериментов [23, 26–28] наблюдается явно выраженный двухстадийный характер экстракции с высоким начальным темпом извлечения и последующим резким замедлением выхода масла. Такое резкое изменение динамики СФЭ принято связывать с полидисперсностью зернистого слоя [29–32].

Однако существуют и другие макромасштабные факторы, способные приводить к неравномерному характеру СФЭ. Их влияние на экстракцию изучено в меньшей степени. Прежде всего, в пористых средах это так называемый эффект “пальцеобразования”. Он возникает при замещении смешивающихся (либо несмешивающихся) жидкостей с разными вязкостями и плотностями [33–37]. Впервые экспериментально эффект был продемонстрирован в работе [38]. Явление достаточно подробно изучено в лабораторных условиях и теоретически [35, 37, 39]. Однако во многих прикладных процессах проблема контроля и управления пальцеобразованием остается нерешенной [40–44].

Одним из механизмов образования пальцев является наличие градиентов вязкости. В случае смешивающихся жидкостей речь идет о фильтрации раствора с переменной концентрацией. Основной причиной гидродинамической неустойчивости становится зависимость вязкости раствора от локальной концентрации фильтрующегося флюида. Следовательно, варьируется “обобщенная” проницаемость засыпки, пред-

ставленная отношением абсолютной проницаемости к вязкости раствора.

В условиях СФЭ явление осложняется массообменом между раствором и стационарным зернистым слоем [45–47], в результате которого масло переходит из твердой стационарной фазы в подвижную фазу фильтрующегося растворителя и изменяет его компонентный состав. Таким образом, режимы экстракции отвечают случаю смешивающихся жидкостей, когда единственная подвижная фаза представлена многокомпонентным раствором.

В рассматриваемых условиях в аппарате-экстракторе образуется узкий фронт между двумя зонами экстракции. На нем локальная концентрация растворенных соединений падает вверх по течению от максимального значения, отвечающего насыщенному раствору, до нулевого, соответствующего чистому растворителю. Уменьшаются плотность и вязкость раствора. Это приводит к неустойчивости плоского фронта (черная кривая на рис. 1), к образованию “пальцев” и прорывам отдельных струй фильтрующегося растворителя. Амплитуда пальцев увеличивается со временем.

При пересечении пальцами выходного сечения аппарата наблюдаемая динамика накопления масла сильно замедляется, так как (а) расход растворителя через пальцы выше и (б) по ним фильтруется растворитель, близкий к чистому.

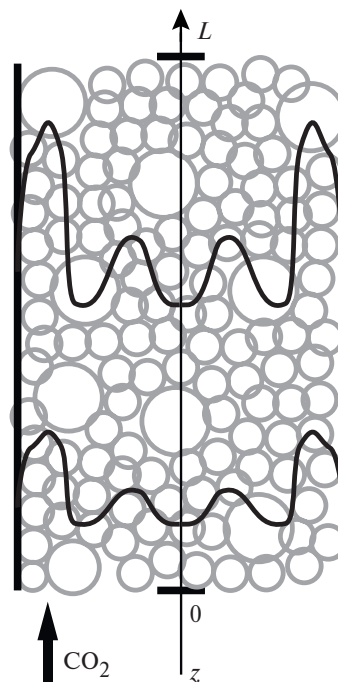


Рис. 1. Вертикальное сечение цилиндрического аппарата. Схематично изображена граница раздела насыщенной и ненасыщенной области в разные моменты времени (черная жирная линия). Изначально плоский фронт движется вверх вдоль оси z .

Классические подходы [48–54] к описанию экстракции рассматривают ее “в среднем”, в предположении однородности характеристик по сечению аппарата [20, 33, 55, 56]. Соответствующие одномерные формулировки моделей СФЭ только вдоль одной осевой пространственной координаты z (см. рис. 1), очевидно, не могут учесть неустойчивость процесса вытеснения.

В данной работе предпринимается попытка исследования влияния пространственной неоднородности свойств фильтрующего раствора на процессы экстракции. Изначально задача, описывающая СФЭ из высокомасличного сырья, формулируется в двумерной осесимметричной постановке. При этом последовательный учет специфики условий СФЭ позволяет добиться существенного упрощения общей модели. В результате снижается размерность задачи, упрощается ее анализ при сохранении достаточной общности описания процесса. Новая формулировка позволяет учесть нелинейность поля давления, вызванную перепадом вязкости раствора в зернистом слое. На основе полученных уравнений исследуется влияние параметров процесса, а именно дисперсии, вязкости, объемного расхода и размеров аппарата, на динамику развития фронта вытеснения насыщенного раствора.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уравнения фильтрации в зернистом слое

Пусть L – высота и R – радиус аппарата, ϕ – пористость зернистого слоя в колонке аппарата со среднеобъемным радиусом частиц a в сферическом приближении. Введем время $t \geq 0$ и пространственную координату $0 \leq z \leq L$, отсчитываемую от входного сечения вдоль оси экстрактора. Векторное поле скорости фильтрации флюида обозначим через $\mathbf{v}$. В сечении аппарата определим полярную систему координат, где $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ – полярный угол, и $0 \leq r \leq R$ – радиальная координата.

Смесь экстрагируемых целевых компонентов (масло) рассматривается в однокомпонентном приближении. Определим массовую плотность (концентрацию) масла $0 \leq c \leq 1$ в сверхкритическом флюиде в поровом пространстве, нормированную на предельную совокупную плотность θ_* соединений, растворенных в CO_2 при заданных давлении и температуре. Отношение массы начальных запасов масла в частице к ее объему будем обозначать через θ_0 . Параметры θ_* и θ_0 являются эффективными, характеризуют сырье и определяются в ходе адаптации модели.

При типичных условиях экстракции плотность экстрагента $\rho_f > 800 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Характерные значения массовой плотности θ_* имеют порядок $10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ и не

превышают $30 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [27, 31]. Таким образом, относительные изменения плотности раствора в условиях СФЭ не превосходят 4% и ими можно пренебречь. Будем также считать, что размер a частиц и пористость ϕ не изменяются в процессе экстракции. Растворитель фильтруется с постоянным объемным расходом и вместе с масляной компонентой образует двухкомпонентную фазу раствора.

В этих условиях поле скорости $\mathbf{v}$ удовлетворяет уравнению неразрывности:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1)$$

С учетом закона Дарси:

$$\mathbf{v} = -\frac{k}{\mu} \nabla p, \quad (2)$$

для определения поля p давления получим эллиптическое уравнение:

$$\nabla \cdot \left(\frac{k}{\mu} \nabla p \right) = 0. \quad (3)$$

Здесь $\mu(c)$ – вязкость раствора, $k = \text{const}$ – проницаемость зернистого слоя.

Баланс массы соединений, растворенных в экстрагенте, в поровом пространстве аппарата определяется конвективным переносом, межфазным массообменом, а также дисперсионными эффектами – процессами молекулярной и конвективной диффузии в поровом пространстве зернистого слоя [25, 29, 57, 58]. Уравнение баланса массы масла, растворенного во флюиде, принимает вид:

$$\phi \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c) - D\Delta c = \frac{\partial \chi}{\partial t}. \quad (4)$$

Здесь D – коэффициент дисперсии (конвективной диффузии), χ – объемная плотность масла, находящегося в частицах сырья и нормированная на θ_* . Слагаемое в правой части выражает интенсивность межфазного массообмена, которая определяется внутренней моделью массопереноса на уровне отдельной частицы.

Уравнение (4) дополняется граничными условиями отсутствия массового потока на стенке аппарата, $r = R$, и ограниченности решения на оси симметрии, $r = 0$. Вместе с условием не протекания получим:

$$\mathbf{n}_w \cdot \nabla c \equiv \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = 0, R. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{n}_w$ – единичный вектор, направленный по радиусу аппарата, внешняя нормаль к стенке аппарата.

Уравнения баланса массы в частице

Частицы измельченного сырья имеют характерный размер порядка 1 мм. Они включают порядка 10^3 – 10^5 биологических клеток. Такое коли-

чество клеток позволяет при описании процессов массопереноса в частицах использовать макроконтинуальный подход, основанный на введении понятий взаимодействующих и взаимопроникающих сред [57, 59, 60]. В зависимости от вида сырья форма частиц зернистого слоя может быть различной. Далее, ограничимся рассмотрением типичного случая модели ансамбля частиц сферической формы с высоким содержанием масла при $\theta_0 \gg \theta_*$ в предположении сферической симметрии полей характеристик процесса экстракции в масштабах частиц.

Извлекаемое масло запасено в клетках [61], которые окружены плазмалеммой (клеточной мембраной). Из клеток растворенное масло через плазмалемму попадает в окружающие их клеточные стенки и межклеточное пространство (апопласт) [24]. Апопласт и межклеточное пространство играют роль транспортных каналов, по которым масло диффундирует против градиента концентрации к поверхности частицы. Будем считать, что массоперенос масла по транспортным каналам осуществляется по закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} . Эффекты сорбции [20, 51, 62] для масляных культур незначительны и далее не рассматриваются.

Основное диффузионное сопротивление в процессах массопереноса в частицах масляного сырья обусловлено диффузией по транспортным каналам [32, 63]. В условиях высокого содержания масла общие уравнения баланса массы в частицах допускают асимптотическое разложение по малому параметру $\Theta = \theta_*/\theta_0 \ll 1$ [24, 64]. Это, в свою очередь, приводит к модели сужающегося ядра [16, 17] и предполагает наличие в частице узкого диффузионного фронта. Он разделяет внутреннее маслосодержащее ядро и внешнюю транспортную зону, где существует только растворенное масло. В ядре содержание масла в растительных клетках равно θ_0 , раствор имеет равновесную концентрацию θ_* . В транспортной зоне масло в клетках полностью выработано, а концентрация раствора изменяется от θ_* на подвижной границе ядра до меньшего значения $c\theta_*$ на поверхности частицы. Перепад концентраций $\theta_*(1-c)$ является движущей силой диффузионного транспорта масла в процессе экстракции.

Определим объемную долю $0 \leq s \leq 1$ частицы, занятую транспортной зоной. Тогда объемная доля $1-s$ частицы занята маслосодержащим ядром и по определению:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} \equiv (1-\varphi) \frac{\theta_0}{\theta_*} \frac{\partial s}{\partial t}, \quad \chi = \frac{1-\varphi}{\Theta} s. \quad (6)$$

Микромасштабная (внутренняя) модель сужающегося ядра определяет плотность источников

масла на макромасштабном уровне описания процесса — в масштабах аппарата:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = (1-\varphi) \frac{6D_{eff}}{a^2} \Lambda(s)(1-c). \quad (7)$$

Эффективный коэффициент массоотдачи Λ транспортной зоны характеризует форму частиц, зависит от степени истощения s и для сферических частиц имеет вид [17]:

$$0 \leq s \leq 1: \quad \Lambda(s) = \frac{0.5(1-s)^{1/3}}{1-(1-s)^{1/3}}. \quad (8)$$

Отметим, что производная $\partial \chi / \partial t$ неотрицательна и равна нулю тогда и только тогда, когда $c = 1$ либо $s = 1$.

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ ПРОЦЕССА

Развитие процесса в масштабах аппарата

Рассмотрим вначале основные этапы экстракции в одномерном приближении, когда осредненные по сечению аппарата характеристики зернистого слоя, c и s , зависят только от времени t и одной пространственной координаты z . Для простоты изложения, в соответствии с результатами работ [23, 27, 31, 58, 65], будем пренебрегать эффектами дисперсии, полагая $D = 0$.

На вход в аппарат поступает чистый растворитель, и концентрация масла $c = 0$. В течение первого этапа экстракции вырабатываются частицы вблизи входного сечения аппарата. При этом уравнения (6)–(8) допускают аналитическое решение [24]. В результате подстановки $c = 0$ в уравнение (7) оно принимает вид уравнения с разделяющимися переменными s и t . Интегрированием на отрезке $0 \leq s \leq 1$ при соответствующем изменении времени $0 \leq t \leq t_a$ с учетом уравнения (6) найдем характерное время $t_a = t(s = 1)$ выработки одной частицы:

$$t_a(a) = \frac{1}{\Theta} \frac{a^2}{6D_{eff}}. \quad (9)$$

Здесь $\Theta = \theta_*/\theta_0$ — параметр, характеризующий масляность сырья. Сырье, характеризующееся значениями $\Theta \ll 1$, называется высокомасличным.

При $t > t_a$ реализуется второй этап процесса, когда сформировавшаяся зона выработки начинает двигаться внутри экстрактора. На этом этапе в аппарате можно выделить три зоны. Первая зона — зона истощения, $0 \leq z \leq z^-(t)$ — расположена у входного сечения аппарата. Здесь частицы полностью выработаны, $s = 1$ и $c = 0$. Вторая зона — зона выработки, $z^-(t) \leq z \leq z^+(t)$ — движется вдоль оси аппарата с некоторой скоростью ω и содержит частицы, в которых еще существует не извлечен-

ное масло, $0 < s < 1$. В третьей зоне — зоне насыщения, $z^+(t) \leq z \leq L$ — движется насыщенный раствор, $c \equiv 1$, и экстракция масла из частиц еще не началась, $s \equiv 0$. Таким образом, после формирования зоны выработки, при $t > t_a$ зависимости c и s представляют решение вида бегущей волны [23, 58].

При умеренных значениях коэффициента дисперсии $D > 0$, характерных для условий СФЭ, картина процесса экстракции существенно не изменяется: в первой зоне c близко к 0, а в третьей зоне $c \approx 1$ [29].

Ширина зоны выработки

В дальнейшем основное внимание будет сконцентрировано на изучении размеров зоны выработки и ее динамики в аппарате. Так, в одномерном приближении функция $z^+(t)$ определяет мгновенное положение плоской границы раздела между зоной экстракции, где $0 < s \leq 1$, и областью частиц, насыщенных маслом, где $s \equiv 0$.

Ширину $z_{sc} \sim z^+ - z^-$ зоны выработки можно определить как произведение характерного времени t_a истощения индивидуальной частицы и скорости движения фронта ω . В работе [29] установлено, что при типичных условиях СФЭ из высокомасличного сырья скорость ω составляет:

$$\omega = v \frac{\Theta}{1 - \phi} + O(\Theta^2). \quad (10)$$

Таким образом, из уравнения (9) следует:

$$z_{sc} = \frac{va^2}{6D_{eff}(1 - \phi)}.$$

Отношение

$$t_{sc} = \frac{L}{\omega} \equiv \frac{1 - \phi}{\Theta} \frac{L}{v},$$

характеризует время прохождения зоны выработки через аппарат. При типичных условиях экстракции оно имеет тот же порядок, что и время полной экстракции, полного истощения масла в зернистом слое.

Оценим отношение высоты аппарата к ширине зоны выработки:

$$\Xi = \frac{L}{z_{sc}} = 6(1 - \phi) \frac{LD_{eff}}{va^2} \equiv \frac{t_{sc}}{t_a}.$$

При характерном размере частиц зернистого слоя $a \sim 0.5 \times 10^{-3}$ м, высоте промышленного аппарата $L \sim 10$ м, скорости фильтрации $v \sim 10^{-5}$ м·с⁻¹ и коэффициенте диффузии $D_{eff} \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ м²·с⁻¹ получаем диапазон значений $\eta \sim 10^1 - 10^3$. Таким образом, ширина зоны выработки мала, по сравнению с высотой аппарата. То же относится и ко времени t_a первого этапа экстракции, которое мало, по сравнению со временем экстракции зернистого слоя.

Выполненные оценки показывают, что в первом приближении допустима упрощенная, предельная схематизация процесса СФЭ при $z^-(t) \rightarrow z^+(t)$, когда в масштабах аппарата-экстрактора зона (2) выработки рассматривается как поверхность M раздела между зоной (1) истощения и зоной (3) насыщения. Далее анализируется динамика этой поверхности в процессе фильтрации растворителя через зернистый слой в двумерном приближении, с учетом зависимости от радиальной координаты r .

ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Разложение пограничного слоя

В общем случае поверхность раздела M не остается плоской [34, 35]. В цилиндрической системе координат в осесимметричном приближении она задается функцией $z^+ = g(r, t)$. Выведем уравнение, которое определяет функцию $g(r, t)$ с учетом особенностей процесса СФЭ на основе балансовых соотношений (4) и (7).

Выберем произвольную точку $\mathbf{r}_0 = (r, z^+)$ на поверхности вращения в некоторый момент времени t . Ее положение является функцией криволинейной координаты τ , определенной на поверхности z^+ , и времени, $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_0(\tau, t)$. В каждый момент времени t обозначим через $\mathbf{n}(\mathbf{r}_0)$ единичную нормаль к поверхности, внешнюю по отношению к зоне истощения, а через $N(\mathbf{r}_0)$ — нормальную компоненту скорости движения поверхности разрыва M в точке $\mathbf{r}_0$. Пусть λ — нормальная координата к поверхности разрыва в окрестности точки $\mathbf{r}_0$. Примем $\lambda > 0$ отвечает насыщенной области, а $\lambda < 0$ — зоне истощения. Таким образом, определена двумерная, осесимметричная ортогональная криволинейная система координат (λ, τ) в окрестности точки $\mathbf{r}_0$.

Узкая приграничная область $\lambda \sim z^- - z^+ \rightarrow 0^-$ — зона выработки — является пограничным слоем. По его толщине пространственные распределения c и s претерпевают резкое изменение в интервале принимаемых значений $[0; 1]$ в отличие от двух остальных зон в аппарате (истощения и насыщения), где эти функции изменяются плавно [66].

Запишем радиус вектор $\mathbf{r} = (x, y, z)$ произвольной фиксированной точки пространства с координатами в лабораторной декартовой системе координат через радиус вектор некоторой точки $\mathbf{r}_0$ на поверхности M и вектора вдоль нормали, построенной из этой точки:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \lambda \mathbf{n}. \quad (11)$$

Со временем поверхность M движется и деформируется. Соответственно этому движению изменяются $\mathbf{r}_0$ и λ , отвечающие выбранной точке $\mathbf{r}$.

В малой окрестности, $\lambda \sim z^- - z^+$, поверхности разрыва представление (11) единственно.

В системе координат (λ, τ) , движущейся вместе с границей раздела, будем искать $c = c(\lambda)$ и $s = s(\lambda)$. Соответствующая замена переменных в уравнениях (4) и (7) производится по следующей схеме. Вычислим полную производную уравнения (11) по времени:

$$0 \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \tau} \frac{d\tau}{dt} + \frac{d\lambda}{dt} \mathbf{n} + \lambda \frac{d\mathbf{n}}{dt}. \quad (12)$$

В результате скалярного произведения уравнения (12) с нормалью $\mathbf{n}$ получим с учетом ортогональности:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -N, \quad N \equiv \mathbf{n} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial t}.$$

Аналогично, после дифференцирования по пространственным координатам, определяются соотношения, справедливые в лабораторной системе координат:

$$\nabla \lambda = \mathbf{n}, \quad \Delta \lambda = 2K, \quad 2K \equiv \nabla \cdot \mathbf{n}.$$

Здесь K — средняя кривизна поверхности M в точке $\mathbf{r}_0$. Например, вычислим полную производную левой и правой части тождества (11) по координате x лабораторной системы отсчета:

$$\mathbf{e}_x \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dx} = \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \tau} \frac{d\tau}{dx} + \frac{d\lambda}{dx} \mathbf{n} + \lambda \frac{d\mathbf{n}}{dx}, \quad (13)$$

где $\mathbf{e}_x$ — единичный вектор вдоль координаты x . Скалярное произведение уравнения (13) с нормалью $\mathbf{n}$ дает с учетом ортогональности:

$$n_x = \frac{d\lambda}{dx}, \quad \frac{\partial n_x}{\partial x} = \frac{d^2 \lambda}{dx^2}.$$

В результате уравнение (4) в подвижной системе координат запишется следующим образом [67]:

$$\varphi N c' - c' \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} + D c'' + D K c' = N \chi'. \quad (14)$$

Здесь “штрих” означает производную по координате λ .

Вдали от пограничного слоя при $\lambda \sim z^- - z^+ < 0$ сырье выработано. Здесь $\chi \equiv 0$, и уравнение (14) допускает аналитическое решение — внешнее асимптотическое разложение [66]:

$$c = \exp \left[\left(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - N\varphi - DK \right) \frac{\lambda}{D} \right].$$

Используя малый параметр Θ , характеризующий ширину пограничного слоя, перейдем к пространственной переменной ζ пограничного слоя и концентрации $\varkappa$:

$$\lambda = \Theta \zeta, \quad c = 1 - \Theta \kappa(\zeta).$$

Запишем уравнение (14) в новых переменных:

$$\Theta (\varphi N \kappa' - \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} \kappa' + D K \kappa') = (N \chi + D \kappa').$$

Для высокомасличного сырья, $\Theta \rightarrow 0$, правая часть уравнения должна равняться нулю с точностью $O(\Theta)$. Следовательно, справедливо

$$N \chi + D \kappa' = 0. \quad (15)$$

Константа интегрирования определяется из условий перед фронтом, $\lambda > 0$, где χ и ее производная равны нулю, а также $\chi = 0$.

Граничное условие для уравнения (15) задается на границе пограничного слоя с зоной истощения, $\zeta \rightarrow -\infty$, в результате сращивания потоков внутреннего и внешнего разложений:

$$-D \frac{d\kappa}{d\zeta} \Big|_{\zeta \rightarrow -\infty} = D \frac{dc}{d\lambda} \Big|_{\lambda \rightarrow 0} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - N\varphi - DK.$$

Окончательно с учетом определения (6) уравнение (15) примет вид:

$$\beta N = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - DK, \quad \beta = \frac{1 - \varphi}{\Theta} + \varphi. \quad (16)$$

В простейшем случае однородного поля скоростей, $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = v = \text{const}$, и плоской границы раздела, $K = 0$, получаем $\omega \equiv v / \beta$. До членов порядка $O(\Theta^2)$ тождество совпадает с асимптотикой (10). Она получается, если в уравнении (4) пренебречь емкостью порового пространства и рассматривать фильтрацию в квазистационарном приближении. Это стандартное для высокомасличного сырья приближение. Соответственно, $\beta \approx (1 - \varphi) / \Theta$.

Важно отметить, что модель СФЭ, выраженная в терминах границы раздела двух областей, не зависит от микромасштабной модели, представляющей динамику экстракции в масштабах индивидуальной частицы. Уравнения (7) и (8) определяют только структуру решения на интервале $z(t) \leq z \leq z^+(t)$. Его толщина в типичных условиях экстракции из высокомасличного сырья стремится к нулю, по сравнению с высотой аппарата, $\Xi^{-1} \rightarrow 0$.

Представленные выкладки справедливы при определенных соотношениях толщины диффузионного / дисперсионного пограничного слоя, а также толщины зоны экстракции в окрестности поверхности M и ее радиуса кривизны K^{-1} . Равномерно по всей поверхности раздела должны выполняться условия:

$$\frac{DK}{v} \rightarrow 0, \quad K z_{sc} \sim \frac{K v a^2}{D_{eff} (1 - \varphi)} \rightarrow 0.$$

В первом комплексе отношение D/v характеризует ширину диффузионного пограничного слоя. Второй комплекс включает толщину z_{sc} зоны экстракции.

Задача о движении фронта выработки в полярных координатах

Запишем кривизну и нормаль к поверхности в цилиндрических координатах с учетом осевой

симметрии и нормальную скорость N движения фронта:

$$\begin{aligned} 2K[g] &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{rg_r}{(1+g_r^2)^{1/2}} \right), \\ \mathbf{n} &= \frac{1}{(1+g_r^2)^{1/2}} \begin{pmatrix} g_r \\ 1 \end{pmatrix}, \\ g_r &\equiv \frac{\partial g}{\partial r}, \\ N &= \mathbf{n} \cdot \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (17)$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (16), получим после умножения на $(1+g_r^2)^{1/2}$:

$$\beta \frac{\partial g}{\partial t} = \mathbf{v} \cdot \begin{pmatrix} g_r \\ 1 \end{pmatrix} - (1+g_r^2)^{1/2} \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{rg_r}{(1+g_r^2)^{1/2}} \right). \quad (18)$$

Уравнение (18) необходимо дополнить граничными условиями на границе расчетной области, в точках $r = 0$ и $r = R$. Они следуют из граничных условий (5) для исходного уравнения. С учетом замены переменных (11) условие (5) запишется следующим образом:

$$\mathbf{n}_w \cdot \nabla c \equiv \mathbf{n}_w \cdot \mathbf{nc}' = 0, \quad r = 0, R.$$

Следовательно, фронт M должен подходить к границе расчетной области, к стенке аппарата и оси симметрии, перпендикулярно. С учетом осевой симметрии это эквивалентно условию:

$$\frac{\partial g}{\partial r} = 0, \quad r = 0.1. \quad (19)$$

В начале экстракции фронт считается плоским и расположен у входного сечения аппарата:

$$g|_{t=0} = 0. \quad (20)$$

Задача (18)–(20), дополненная соотношениями для расчета поля скорости фильтрации, определяет динамику границы раздела между областями насыщения и истощения в аппарате в условиях СФЭ. Далее рассмотрим уравнения (2)–(3) с учетом построенного разложения пограничного слоя.

Поля скорости и давления

Движение раствора в поровом пространстве зернистого слоя определяется сросшенными полями скорости и давления $\mathbf{v}^+$, p^+ (при $\lambda > 0$) и $\mathbf{v}^-$, p^- (при $\lambda < 0$), а также условием при переходе через пограничный слой в окрестности $\lambda = 0$, на фронте M . Из законов сохранения и непрерывности решения выполняются условия:

$$p^+ = p^-, \quad \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}^+ - \mathbf{v}^-) = 0, \quad z = z^+(r, t). \quad (21)$$

В зонах истощения и насыщения справедливы уравнения:

$$\mathbf{v}^\pm = -\frac{k}{\mu^\pm} \nabla p^\pm, \quad \Delta p^\pm = 0 \quad (22)$$

при постоянных значениях концентрации и вязкости $\mu^- = \mu(c = 0) < \mu^+ = \mu(c = 1)$.

Примем, что вдали от фронта, $z \rightarrow -\infty$, движется невозмущенный поток, параллельный оси z . Также ведет себя выходной поток при $z \rightarrow +\infty$. Тогда в полярной системе координат (r, z) граничное условие для поля скорости фильтрации запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^+ &\rightarrow (0, v^{out}), \quad z \rightarrow +\infty; \\ \mathbf{v}^- &\rightarrow (0, v^{in}), \quad z \rightarrow -\infty. \end{aligned} \quad (23)$$

На стенках аппарата формулируется граничное условие непротекания:

$$\mathbf{n}_w \cdot \mathbf{v}^\pm = 0, \quad r = 0, R. \quad (24)$$

Построим базовое решение задачи (21)–(24), отвечающее плоской границе раздела M . Решение не зависит от радиальной координаты. Векторные поля $\mathbf{v}^\pm$ являются однородными и направлены параллельно стенкам аппарата. Из граничного условия на фронте окончательно следует:

$$\mathbf{v}^+ = \mathbf{v}^- = (0, v^{out}), \quad v^{out} = v^{in} = u.$$

Таким образом, поле давления изменяется только вдоль оси z так, что его первая производная по z на фронте претерпевает разрыв:

$$p = - \begin{cases} \frac{\mu^+}{k} u(z - \omega t), & z > \omega t; \\ \frac{\mu^-}{k} u(z - \omega t), & z < \omega t; \end{cases}$$

Значение $p = 0$ выбрано на движущемся с постоянной скоростью плоском фронте. Такой выбор отсчета давления обусловлен удобством дальнейших выкладок и не противоречит свойствам задачи (21)–(24).

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА К МАЛЫМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

Случай неограниченного аппарата, $R \rightarrow \infty$

Рассмотрим вопрос об устойчивости движения фронта M и влияние вязкости раствора и конвективной диффузии на развитие неустойчивости. Динамика фронта определяется задачей (18)–(20), дополненной гидродинамическими соотношениями (21)–(24). Следуя подходу нормальных мод [68], разложим возмущения в ряд Фурье по собственным функциям линей-

ризованного оператора (18). Определим $\eta > 0$ – частоту моды возмущения, J_i , $i = 0, 1$ – функцию Бесселя первого рода порядка i , учитывающую цилиндрическую симметрию задачи, ζ – показатель роста амплитуды возмущений со временем, ε – начальное значение амплитуды возмущения фронта, $\varepsilon A^\pm$ – начальное значение амплитуды возмущения поля давления за и перед фронтом.

Возмутим базовое решение по радиальной координате и будем искать образующую поверхности M , удовлетворяющую условию ограниченности решения задачи на оси симметрии $r = 0$:

$$g(r, t) = \frac{ut}{\beta} + \varepsilon \exp(\zeta t) J_0(\eta r) + O(\varepsilon^2). \quad (25)$$

Соответственно определяются нестационарное поле давления за и перед фронтом:

$$p^\pm = -\frac{\mu^\pm}{k} u \left(z - \frac{ut}{\beta} \right) + \varepsilon A^\pm J_0(\eta r) \exp \left(\zeta t \mp \eta \left(z - \frac{ut}{\beta} \right) \right) + O(\varepsilon^2) \quad (26)$$

и векторное поле скорости:

$$\mathbf{v}^\pm = \begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix} + \varepsilon \frac{k}{\mu^\pm} A^\pm \eta \begin{pmatrix} J_1(\eta r) \\ \mp J_0(\eta r) \end{pmatrix} \times \exp \left(\zeta t \mp \eta \left(z - \frac{ut}{\beta} \right) \right) + O(\varepsilon^2). \quad (27)$$

В уравнении (27) используется связь между производными функции Бесселя:

$$J_{-1} = -J_1, \quad J_1 - J_{-1} = -2J'_0. \quad (28)$$

Необходимо также отметить, что возмущения давления и скорости экспоненциально затухают вдали от фронта, $|z| \rightarrow +\infty$, как $\exp(-\eta|z|)$. Такое поведение является следствием граничных условий (23).

Подстановкой соотношения (26) в уравнение (22) легко убедиться, что оно удовлетворено с точностью $O(\varepsilon^2)$. Соотношение (27) получается в результате формального применения оператора градиента к полю давления (26).

Дисперсионное соотношение, задающее связь между показателем роста ζ и частотой возмущений η , определяется в результате подстановки соотношений (25) и (27) в уравнение баланса (18) и последующего разложения по малому параметру $\varepsilon \rightarrow 0$ с сохранением членов порядка ε . Учтем, что $g_r = O(\varepsilon)$. Тогда

$$(1 + g_r^2)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} g_r^2 + O(\varepsilon^4) = 1 + O(\varepsilon^2).$$

По свойствам функции Бесселя она является собственной функцией линеаризованного оператора кривизны $\bar{K}[J_0]$:

$$2\bar{K}[J_0] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial J_0}{\partial r} \right) + O(\varepsilon^2) = -\eta^2 J_0 + O(\varepsilon^2).$$

Так как разложение пограничного слоя (16) построено для области за фронтом, то в уравнении (18) необходимо положить $\mathbf{v} = \mathbf{v}^-$.

В результате стандартных математических выкладок получается дисперсионное соотношение:

$$\beta \zeta = \frac{k}{\mu^-} A^- \eta - D \eta^2,$$

в котором необходимо определить константу A^- .

Учет граничных условий на фронте

Для определения констант A^+ и A^- положим $z = g(r, t)$ в соотношениях (26) и (27):

$$\begin{aligned} p^\pm \Big|_{z=g(r,t)} &= \varepsilon \exp(\zeta t) J_0(\eta r) \times \\ &\times \left(A^\pm - \frac{\mu^\pm}{k} u \right) + O(\varepsilon^2), \\ \mathbf{v}^\pm \Big|_{z=g(r,t)} &= \begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix} + \varepsilon \frac{k}{\mu^\pm} A^\pm \eta \times \\ &\times \begin{pmatrix} J_1(\eta r) \\ \mp J_0(\eta r) \end{pmatrix} \exp(\zeta t) + O(\varepsilon^2). \end{aligned}$$

Подстановкой в граничные условия (21) с учетом приближенного выражения для нормали

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + O(\varepsilon)$$

получим два линейных уравнения:

$$A^+ - \frac{u\mu^+}{k} = A^- - \frac{u\mu^-}{k}, \quad \frac{kA^+}{\mu^+} = \frac{kA^-}{\mu^-}. \quad (29)$$

Разрешая систему относительно констант A^+ и A^- , получим:

$$A^\pm = \frac{u\mu^\pm}{k}.$$

Необходимо отметить, что в предельном случае $\mu^+ \rightarrow \mu^-$ уравнения (29) линейно зависимы и константы A^+ и A^- не могут быть однозначно определены. В то же время теряет смысл и анализ устойчивости фронта, так как жидкость за и перед фронтом перестает различаться по своим физическим свойствам.

Дисперсионное соотношение

Окончательно дисперсионное соотношение примет вид квадратичного полинома по частоте η :

$$\beta \zeta = u\eta - D\eta^2, \quad \eta > 0. \quad (30)$$

Соотношение (30) показывает, что рост возмущений обусловлен конвективным переносом рас-

творя со средней скоростью фильтрации u . В то же время возмущения затухают (гасятся) в результате действия конвективной диффузии. Эффекты уравнивают друг друга при $\zeta = 0$, что отвечает частоте

$$\eta_{\max} = \frac{u}{D}. \quad (31)$$

Таким образом, возмущения, для которых $\eta > \eta_{\max}$, затухают во время экстракции. Далее рассматриваются только возмущения меньшей частоты. Максимальный возможный показатель роста возмущений $\zeta^{\max}$ отвечает половине предельной частоты:

$$\zeta^{\max} = \frac{u^2}{4D\beta}, \quad \eta = \frac{\eta_{\max}}{2} = \frac{u}{2D}.$$

Случай конечного аппарата

Рассмотрим случай конечного аппарата. Для этого необходимо учесть граничное условие (19) по радиальной координате в точке $r = R$. С учетом соотношений (25) и (28) получим:

$$J_1(\eta R) = 0.$$

Уравнение имеет бесконечное счетное множество решений. Обозначим их η_k , $k = 1, 2, \dots$. Первые 30 нулей функции J_1 с высокой точностью затабулированы в статье [69], откуда

$$\eta_1 \approx 3.83R^{-1}, \quad \eta_2 \approx 7.02R^{-1}, \quad \eta_3 \approx 10.17R^{-1}. \quad (32)$$

Таким образом, частоты возмущений начального состояния фронта и поля давления, которые могут существовать в аппарате, определяются его радиусом R .

Сравнивая соотношения (31) и (32), получим условие устойчивости движения фронта в аппарате. Для этого наименьшая частота возмущения, η_1 , должна быть больше предельной частоты $\eta_{\max}$. Отсюда

$$\eta_{\max} R \equiv \frac{uR}{D} < 3.83 \equiv \eta_1 R. \quad (33)$$

Таким образом, если средняя скорость фильтрации u , радиус аппарата R и коэффициент конвективной дисперсии (диффузии) удовлетворяют соотношению (33), то согласно подходу нормальных мод объем аппарата омывается равномерно и фронт остается плоским. Все возмущения, которые могут существовать в аппарате, затухают, так как соответствующий показатель ζ роста амплитуды отрицательный.

Рассмотрим оценку для коэффициента дисперсии D :

$$D = \frac{ua}{\varphi}.$$

Подставим ее в соотношение (33):

$$\frac{R}{a} \varphi < 3.83.$$

При типичных условиях реализации СФЭ данное соотношение не выполняется. Вытеснение насыщенного раствора всегда сопровождается пальцеобразованием. В случае промышленного аппарата можно принять $R = 30$ см и $a = 2$ мм. Отношение $R\varphi/a \sim 80$. Порядковый номер максимального собственного числа, которое не превосходит это значение, составляет 25, и $\eta_{25} = 79.32R^{-1}$ [69]. Количество пальцев совпадает с порядковым номером собственного числа, и среднее расстояние $(R/25)$ между пальцами составит ~ 1 см.

Представленный анализ характеризует только начальное развитие неустойчивости, когда процесс с достаточной точностью может быть описан в линейном приближении. Однако с развитием неустойчивого движения фронта его форма становится существенно нелинейной, и такая динамика должна исследоваться отдельно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сверхкритической флюидной экстракции из растительного сырья находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Одна из проблем при реализации СФЭ заключается в обеспечении равномерного омывания объема зернистого слоя в аппарате. Для фильтрации в пористых средах характерно вязкостное пальцеобразование. Об этом косвенно свидетельствуют результаты экспериментов [33, 51]. В условиях СФЭ этот процесс осложняется тем, что вытесняющая жидкость (чистый растворитель) смешивается с вытесняемой (насыщенный раствор), а также межфазным массообменом.

В работе показано, что описанное явление действительно имеет место для исследуемого процесса. При этом учитываются особенности СФЭ из высокомасличного сырья, позволяющие существенно упростить описание экстракции. Характерные пространственные масштабы позволяют рассматривать зону выработки как узкий пограничный слой, на котором распределения концентрации и текущих запасов масла претерпевают резкое изменение — скачок. В результате задача о полном описании текущего трехмерного распределения концентрации раствора по объему аппарата сводится к исследованию двумерной поверхности. С учетом осевой симметрии процесса размерность задачи понижается еще на единицу.

Важно также, что предложенный подход и полученные выводы не зависят от модели процессов массопереноса в масштабах индивидуальной частицы. Таким образом, полученные результаты

являются достаточно общими и не ограничиваются микроструктурой растительного сырья.

Полученный критерий $uR < 3.83D$ определяет условия, при которых процесс будет устойчивым, и локальные возмущения скорости фильтрующегося потока не будут развиваться. Таким образом, фронт будет оставаться плоским. Для повышения устойчивости фильтрующегося потока необходимо разрабатывать методики усиления эффекта конвективной дисперсии.

Дальнейшие исследования в этом направлении включают исследование развитых (нелинейных) режимов пальцеобразования на основе прямого численного моделирования. Это позволит ответить на вопрос о степени негативного влияния этого эффекта на СФЭ и о целесообразности промышленной реализации таких режимов, при которых это влияние минимально.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 22–71–00080. Создание и апробация численной схемы для решения уравнений модели выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075–15–2022–299 в рамках программы создания и развития НЦМУ “Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус сферической частицы сырья, м
c	нормированная на θ_* массовая концентрация масла в сверхкритическом флюиде, фильтрующемся через аппарат, —
D	коэффициент дисперсии (конвективной диффузии), $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
D_{eff}	эффективный коэффициент диффузии масла по системе транспортных каналов сырья, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
g	функция радиальной координаты и времени, задающее положение фронта истощения, м
$J_{0,1}$	функция Бесселя первого рода, —
k	проницаемость зернистого слоя, м^2
K	средняя кривизна поверхности M , м^{-1}
M	двумерная поверхность раздела зоны истощения и зоны насыщения в аппарате, —
$\mathbf{n}$	единичная нормаль к поверхности, внешняя по отношению к зоне истощения, —
$\mathbf{n}_w$	единичный вектор, направленный по радиусу аппарата, нормаль к стенке аппарата, —
N	нормальная компонента скорости движения поверхности разрыва M , $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
L	высота аппарата, м

P	давление в аппарате, МПа
r	радиальная координата в аппарате, м
R	радиус поперечного сечения аппарата, м
s	объемная доля масла, извлеченного из частицы, —
t	время, с
t_a	характерное время экстракции индивидуальной частицы, определенное уравнением, с
T	температура в системе, К
u	средняя скорость фильтрации невозмущенного потока вдали от фронта выработки, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
v	скорость фильтрации в одномерном приближении, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
$\mathbf{v}$	векторное поле скорости фильтрации, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
z	пространственная координата вдоль оси аппарата, м
z^-	граница, разделяющая зону истощения и зону выработки в аппарате, м
z^+	граница, разделяющая зону выработки и зону насыщения в аппарате, м
$\beta = \frac{1-\varphi}{\Theta} + \varphi$	плотность запасов масла в единице объема аппарата, отнесенная к θ_* , —
θ_0	отношение массы начальных запасов масла в частице зернистого слоя к ее объему, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$
θ_*	равновесная (при заданных давлении и температуре) концентрация масла в сверхкритическом растворителе, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$
Θ	безразмерный комплекс, характеризующий начальные запасы масла в сырье, $= \theta_*/\theta_0$, —
φ	пористость зернистого слоя в колонке аппарата, —
η	частота моды возмущения, м^{-1}
μ	вязкость раствора, Па·с
μ^-	вязкость чистого растворителя, в зоне истощения, Па·с
μ^+	вязкость насыщенного раствора, в зоне насыщения, Па·с
Ξ	отношение высоты аппарата к ширине зоны выработки, —
ζ	показатель роста амплитуды возмущений со временем, с^{-1}
ε	начальное значение амплитуды возмущения фронта, м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019.

2. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Заринов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273. [Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zarinov Z.I. An additional condition of efficiency of the supercritical fluid extraction process // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 3. P. 348.]
3. Касьянов Г.И. Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2007. Т. 298. С. 79.
4. Касьянов Г.И. Технологические основы CO₂-обработки растительного сырья. М.: Россельхозакадемия, 1994.
5. Товбин Ю.К. Методы моделирования химических процессов при повышенных давлениях и теория неидеальных реакционных систем // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. С. 736. <https://doi.org/10.31857/S0040357123060192> [English].
6. Рютин С.Б., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. С. 203. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010129>. [Rutin S., Skripov P. Heat transfer in supercritical fluids: reconciling the results of pulse and stationary experiments // High Temperature. 2021. V. 59. № 2. P. 245.]
7. Саламатин А.А., Хазиев Р.Ш., Макарова А.С., Иванова С.А. Кинетика экстракции биологически активных веществ из растительного сырья кипящим растворителем // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. С. 206. [Salamatin A.A., Khaziev R.S., Makarova A.S., Ivanova S.A. Kinetics of bioactive compounds extraction from plant material using boiling solvent // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. <https://doi.org/10.1134/S0040579515020116>]
8. Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А. Количественное определение дитерпеновых кислот в листьях шалфея лекарственного // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. С. 681. [Khalullina A.S., Khaziev R.S., Salamatin A.A. Quantitative determination of diterpene acids in garden sage leaves // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. P. 810. <https://doi.org/10.1134/S1061934817070073>]
9. Мешалкин В.П., Кулов Н.Н., Гусева Т.В., Тихонова И.О., Бурвикова Ю.Н., Бхимани Ч., Щелчков К.А. Наилучшие доступные технологии и зеленая химическая технология: возможности сближения концепций // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. С. 670. <https://doi.org/10.31857/S0040357122060124> [English].
10. Fiori L., Basso D., Costa P. Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2008. V. 47. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.003>
11. Fiori L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50. P. 218. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.011>
12. Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 35. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.12.011>
13. Salgin U., Korkmaz H. A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed // J. Supercrit. Fluids. 2011. V. 58. P. 239. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.06.002>
14. del Valle J.M., De La Fuente J.C. Supercritical CO₂ Extraction of Oilseeds: Review of Kinetic and Equilibrium Models // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2006. V. 46. P. 131. <https://doi.org/10.1080/10408390500526514>
15. del Valle J.M. Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.001>
16. Егоров А.Г., Саламатин А.А. Оптимизационные задачи в теории сверхкритической флюидной экстракции масла // Известия вузов. Математика. 2015, Т. 59. С. 59 [Egorov A.G., Salamatin A.A. Optimization problems in a theory of supercritical fluid extraction of oil // Russ. Math. 2015. V. 59. P. 48. <https://doi.org/10.3103/S1066369X15020073>]
17. Salamatin A.A., Egorov A.G. Optimization of supercritical fluid extraction: Polydisperse packed beds and variable flow rates // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 105. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.013>
18. Fiori L., Calcagno D., Costa P. Sensitivity analysis and operative conditions of a supercritical fluid extractor // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 41. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.005>
19. del Valle J.M., Uquiche E.L. Particle size effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds // J. Am. Oil Chem. Soc. 2002. V. 79. P. 1261. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0637-9>
20. Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction // J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. P. 128. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(96\)90009-1](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90009-1)
21. Salgin U., Döker O., Çalimli A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: Experiments and modeling // J. Supercrit. Fluids. 2006. V. 38. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.015>
22. Döker O., Salgin U., Şanal I., Mehmetoğlu Ü., Çalimli A. Modeling of extraction of β-carotene from apricot bagasse using supercritical CO₂ in packed bed extractor // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 28. P. 11. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00006-8)
23. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды Теория и практика. 2008. Т. 3. С. 20.
24. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Халиуллина А.С. Характерные масштабы процесса сверхкритической флюидной экстракции // Теорет. основы хим. технологии. 2022, Т. 56. С. 615. DOI: 10.31857/S0040357122050207 [Salamatin A.A., Egorov A.G., Haliullina A.S. Characteristic Scales of the Supercritical Fluid Extraction Process // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. P. 742. <https://doi.org/10.1134/S0040579522050384>]
25. Саламатин А.А. Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых сло-

- ев // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2016. Т. 11. С. 41. [Salamatina A.A. Estimation of the Axial Dispersion Effect on Supercritical Fluid Extraction from Bidisperse Packed Beds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 1180. <https://doi.org/10.1134/S1990793117070156>]
26. Roy B.C., Goto M., Hirose T., Navaro O., Hortacsu O. Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide // J. Chem. Eng. JAPAN. 1994. V. 27. P. 768. <https://doi.org/10.1252/JCEJ.27.768>
27. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А. Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. С. 74.
28. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. Повышение информативности экспериментов в процессе сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. С. 92. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.011> [Salamatina A.A., Khalullina A.S. Increasing the Informativeness of Supercritical Fluid Extraction Experiments // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1320. <https://doi.org/10.1134/S1990793121080170>]
29. Salamatina A.A. Supercritical Fluid Extraction of the Seed Fatty Oil: Sensitivity to the Solute Axial Dispersion // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 18126. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03329>
30. Egorov A.G., Salamatina A.A. Bidisperse Shrinking Core Model for Supercritical Fluid Extraction // Chem. Eng. Technol. 2015. V. 38. P. 1203. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400627>
31. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. С. 43. <https://doi.org/10.7868/S0040357114010011> [Egorov A.G., Salamatina A.A., Maksudov R.N. Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering // 2014. V. 48. P. 39.]
32. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. Оценивание параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. С. 72. <https://doi.org/10.31857/S0040357121060117>. [Salamatina A.A., Haliullina A.S. Evaluation of Supercritical Fluid Extraction Model Parameters by Monte-Carlo Methods // Theor. Found. of Chem. Eng. 2022. V. 56. P. 69.]
33. Sovová H., Kučera J., Jež J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—II. Extraction of grape oil // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 415. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87013-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6)
34. Tan C.T., Homsy G.M. Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow // Phys. Fluids. 1986. V. 29. P. 3549. <https://doi.org/10.1063/1.865832>
35. Homsy G.M. Viscous fingering in porous media // Annual Review of Fluid Mechanics. 2003. V. 19. P. 271. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.FL.19.010187.001415>
36. Немати А., Саффари Х., Вамерзани Б.З., Азизи Р., Хоссейналипур С.М., Мири Х. Численный анализ неустойчивости вязкостного пальцеобразования при вытеснении жидкостью // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. С. 46. <https://doi.org/10.15372/PMTF20200406> [Nemati A., Saffari H., Vamerzani B.Z., Azizi R., Hosseinalipour S.M., Miri H. Numerical analysis of viscous fingering instability due to miscible displacement // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2020. V.61. P. 539.]
37. Kim M.C., Pramanik S. Miscible viscous fingering in a packed cylindrical column: Theory and numerics // Phys. Rev. Fluids. 2023. V. 8. P. 013901. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVFLUIDS.8.013901/FIGURES/16/MEDIUM>
38. Hill S. Channeling in packed columns // Chem. Eng. Sci. 1952. V. 1. P. 247–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(52\)87017-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(52)87017-4)
39. De Wit A. Chemo-Hydrodynamic Patterns and Instabilities // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 531–555. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-FLUID-010719-060349/CITE/REFWORKS>
40. Scoffoni J., Lajeunesse E., Homsy G.M. Interface instabilities during displacements of two miscible fluids in a vertical pipe // Phys. Fluids. 2001. V. 13. P. 553–556. <https://doi.org/10.1063/1.1343907>
41. Jangir P., Mohan R., Chokshi P. Experimental study on the role of polymer addition in Saffman-Taylor instability in miscible flow displacement // Phys. Fluids. 2022. V. 34. <https://doi.org/10.1063/5.0102237/2844795>
42. Moosavi R., Kumar A., De Wit A., Schröter M. Influence of mineralization and injection flow rate on flow patterns in three-dimensional porous media // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 14605–14611. <https://doi.org/10.1039/C9CP01382B>
43. Hopp-Hirschler M., Safdari Shadloo M., Nieken U. Viscous fingering phenomena in the early stage of polymer membrane formation // J. Fluid Mech. 2019. V. 864. P. 97–140. <https://doi.org/10.1017/JFM.2019.4>
44. Li W., Tchelepi H.A., Ju Y., Tartakovsky D.M. Stability-guided strategies to mitigate dendritic growth in lithium-metal batteries // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. P. 060536. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC7978>
45. Grindrod P. Sharp Fronts within Geochemical Transport Problems // MRS Online Proc. Libr. 1994. V. 353. P. 131. <https://doi.org/10.1557/PROC-353-131>
46. Crompton S., Grindrod P. A geometric approach to fingering instabilities for reaction fronts in fully coupled geochemical systems // IMA J. Appl. Math. 1996. V. 57. P. 29. <https://doi.org/10.1093/IMAMAT/57.1.29>
47. Grindrod P., Gomatam J. The geometry and motion of reaction-diffusion waves on closed two-dimensional manifolds // J. Math. Biol. 1987. V. 25. P. 597. <https://doi.org/10.1007/BF00275496/METRICS>
48. Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 1104. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025>
49. Perrut M., Clavier J.Y., Poletto M., Reverchon E. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO₂ // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 430. <https://doi.org/10.1021/IE960354S>

50. Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A. A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass // *Energy Convers. Manag.* 2011. V. 52. P. 652. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.07.043>
51. del Valle J.M., Rivera O., Mattea M., Ruetsch L., Daghero J., Flores A. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 31. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005>
52. de Melo M.M.R., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology // *J. Supercrit. Fluids.* 2014. V. 92. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>
53. Вуклов А.Г., Ненарокомов А.В. Уточненное решение вариационной задачи идентификации математических моделей теплообмена с сосредоточенными параметрами // *Теплофизика высоких температур.* 2019. Т. 57. С. 234. <https://doi.org/10.1134/S0040364419010356> [Vikulov A.G., Nenarokomov A.V. Refined solution of the variational problem of identification of lumped parameter mathematical models of heat transfer // *High Temperature.* 2019. V. 57. P. 211.]
54. Александрова Л.Ю., Мошинский А.И., Сорокин В.В., Турманидзе Г.Н. Модель экстрагирования из поры в окружающее пространство. Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. С. 194. <https://doi.org/10.31857/S0040357123020033> [English].
55. Sovová H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves // *Chem. Eng. Sci.* 1994. V. 49. P. 409. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8)
56. Беляев А.А., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Анализ устойчивости химического процесса в проточном реакторе // *Теорет. основы хим. технологии.* 2023. Т. 57. С. 581. <https://doi.org/10.31857/S0040357123050044> [English].
57. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982
58. Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // *Теорет. основы хим. технологии.* 2010. Т. 44. С. 498. [Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N. Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. P. 642.]
59. Нугматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
60. Whitaker S. The Method of Volume Averaging. Netherlands: Springer, 1999.
61. Moura E.F., Ventrella M.C., Motoike S.Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae) // *Sci. Agric.* 2010. V. 67. P. 391. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162010000400004>
62. Marrone C., Poletto M., Reverchon E., Stassi A. Almond oil extraction by supercritical CO₂: Experiments and modelling // *Chem. Eng. Sci.* 1998. V. 53. P. 3711. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00150-X)
63. Salamatina A.A. Detection of Microscale Mass-Transport Regimes in Supercritical Fluid Extraction // *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. P. 829. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600599>
64. Salamatina A.A. Numerical scheme for non-linear model of supercritical fluid extraction from polydisperse ground plant material: Single transport system // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2016. V. 158. P. 012081. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/158/1/012081>
65. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Определение технологических параметров процесса сверхкритической экстракции семян масличных культур // *Сверхкритические флюиды Теория и практика.* 2008. Т. 3. С. 39.
66. Ильин А.М. Пограничный слой // *Итоги науки и техн. Сер. Соврем. пробл. мат. Фундам. направления.* 1988. Т. 34. С. 175.
67. Grindrod P. The geometry and motion of sharp fronts within geochemical transport problems // *Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Sci.* 1995. V. 449. P. 123. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1995.0035>
68. Ortoleva P., Chadam J., Merino E., Sen A. Geochemical self-organization II; the reactive-infiltration instability // *Am.J. Sci.* 1987. V. 287. P. 1008. <https://doi.org/10.2475/AJS.287.10.1008>
69. Алгазин С.Д. О табулировании с высокой точностью нулей функции Бесселя // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки.* 2013. С. 132–141.

**ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА, Д. Т. Н.
ПИСАРЕНКО ВИТАЛИЯ НИКОЛАЕВИЧА (1939–2023),
ЧЛЕНА РЕДКОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА ТОХТ**

© 2024 г. Е. В. Писаренко^а, А. Г. Бан^б, А. Б. Пономарев^с

^а Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^б ООО “Еврогаз”

^с ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия



Профессор Писаренко В. Н. — специалист в области химической кинетики и гетерогенного катализа, моделирования и оптимизации каталитических процессов. Автор свыше 300 научных трудов, 40 патентов и авторских свидетельств. Почетный нефтехимик СССР, Отличник нефтехимической промышленности СССР, Почетный химик РФ, Почетный работник высшего образования.

Писаренко Виталий Николаевич родился 20 января 1939 г. в семье врача, подполковника медицинской службы в г. Смоленске. Школу окончил с золотой медалью, увлекался игрой в шахматы, волейбол и большой теннис.

Поступил в МИТХТ им. М. В. Ломоносова, который окончил в 1962 г. (специальность “Тех-

нология лекарственных и душистых веществ”) и начал заниматься научной деятельностью в области переработки нефти и газа в ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского (1962–1972). В 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию “Некоторые вопросы определения механизма и кинетики сложной химической реакции с помощью статистических методов” по специальности 05.347 — процессы и аппараты, кибернетика химико-технологических процессов. Увлекался водным туризмом, проплыл на байдарке вместе с супругой пороги 5 категории сложности, преодолев 1225 км водного пути в течение 10 лет по рекам Восточной Сибири.

В 1972 г. по приглашению академика Кафарова В. В. поступил на работу на должность доцента кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева и с 1972 по 2017 г. активно занимался научной и педагогической деятельностью в стенах родной Менделеевки, в 2018–2023 гг. в ООО “Синтон”. В 1983 г. защитил докторскую диссертацию “Моделирование каталитических процессов на основе теории современного системного анализа” по специальности 05.17.08 — процессы и аппараты химической технологии. С 1983 г. работал в должности профессора кафедры КХТП. В 1986 г. присвоено ученое звание профессора. Писаренко В. Н. долгие годы преподавал несколько курсов лекций для студентов-кибернетиков “Химические процессы и реакторы” и “Теория эксперимента”, являлся руководителем студенческих дипломных работ, руководителем производственных практик студентов, членом двух Специализированных Советов в РХТУ им. Д. И. Менделеева, Специализированного Совета по кинетике и катализу в ИОХ РАН, членом методической секции РХТУ, членом Российской группы Европейской Федерации инженерной химии. Под руководством Виталия Николаевича защищены 29 кандидатских диссертаций, среди них 7 диссертаций иностранных граждан и 3 докторские диссертации.

Научная деятельность Виталия Николаевича связана с планированием и анализом каталитических исследований. Им разработаны новые способы направленного подбора катализаторов, параметрической и структурной идентификации нелинейных физико-химических моделей, создания высокоинтенсивных химических и нефтехимических производств. Развита общая концепция интенсификации экзотермических, каталитических и химических процессов за счет использования химических реакторов новых конструкций, регуляризации каталитических слоев в реакторе и т. д.

Разработаны методы реакторной и диффузионной стехиометрии, обеспечивающие эффективное решение проблем определения и анализа множественности стационарных состояний реакторных процессов, процессов переноса тепла и массы на границах раздела фаз газ-жидкость, газ-твердое, жидкость-твердое. Созданы методы расчета оптимальных планов эксперимента, обеспечивающего максимальное накопление информации о структуре моделей и численных величинах их параметров. Построены математические модели каталитических процессов риформинга бензинов, крекинга средних и тяжелых фракций нефти, гидроизомеризации *n*-пентана и *n*-гексана, синтеза метанола, паровой конверсии оксида углерода, синтеза бутиловых и октиловых спиртов, синтеза алкилбензолов, алкилферроценов, кумола, этилена, пропилена, изопрена, метилкарбинолов паровой / парокислородной / парокислородуглекислотной конверсии метана, дегидратации метанола, получения олефинов из метанола, получения топлив из метанола и др.

Практическое использование разработок Писаренко В. Н. позволило создать новые катализаторы очистки мономеров этилена, пропилена, изопрена от ацетиленовых углеводородов, новые катализаторы гидрирования алифатических и ароматических альдегидов, кетонов, кислот, алкилирования ароматических углеводородов олефинами, низкотемпературные катализаторы дегидрирования алифатических углеводородов, сероочистки.

Промышленные партии катализаторов общей массой свыше 160 т изготовлены Писаренко В. Н. и внедрены в 1985–1992 гг. на нефтехимических предприятиях гг. Уфы, Омска, Перми, Салавата, Нижнекамска:

- разработана и изготовлена 12 т партия катализатора СКН-35 (никель-алюминий-молибден-медный) гидрирования масляных альдегидов в бутиловые спирты для ПО "Салаватнефтеоргсинтез" (1986–1988), акт внедрения от 18.12.86 г. на ПО "Салаватнефтеоргсинтез", завод спиртов, колонна I, цех 21; разработан полиметаллический

катализатор КГА-52 гидрогенолиза эфирной головки, являющейся отходом производства бутиловых спиртов в бутиловые спирты и полиметаллический катализатор КО-5 окисления вторичного изобутанола в метилэтилкетон (МЭК);

- разработаны и изготовлены катализаторы для производства 2-этилгексанола производительностью 100 тыс. т/год для Пермского химического завода ПО "Пермнефтеоргсинтез" (1985–1992) – 18 т медно-хром-кальциевого оксидного катализатора КГА-43 гидрирования 2-этилгексеналя – загружен в реактор первой очереди гидрирования Р-18/3 (Акт от 25.10.1985 г.), 30 т сплавного катализатора для рафинирующего гидрирования 2-этилгексеналя, осуществлена замена оксидного никельхромового катализатора на сплавной алюмоникельтитановый в реакторе второй очереди Р-75/4 цеха 34 (Акт от 11.03.1989);

- разработан катализатор очистки этилена в этан-этиленовой фракции пирогаза для Уфимского завода синтетического спирта (1991–1992); изготовлено 5 т палладий-оксидного катализатора КПНМ-45 для цеха № 2–3–5/III предприятия Уфимского завода синтетического спирта ЭП-60 (Акт внедрения от 10.10.1991 г.);

- разработан и внедрен смешанный сплавной алюмоникельтитановый катализатор гидрирования в производстве 2-этилгексанола на Омском заводе пластмасс, наработано 4 т смешанного сплавного алюмоникельтитанового катализатора и проведены его промышленные испытания в реакторе Р 351/1 в течение 2 лет (Акт № 204 от 5.12.88 г.), подобраны такие режимы проведения процесса, которые обеспечивали увеличение производительности катализатора в течение 2-летней эксплуатации на 15–20%, показана высокая селективность работы реактора, обеспечивающая качество целевого продукта 2-этилгексанола, превышающая мировые стандарты;

- совместная разработка ПО "Нижнекамскнефтехим" и МХТИ катализатора селективного гидрирования ацетофенона в метилфенилкарбинол (1982–1998), изготовлена промышленная партия катализатора КГА-43 (оксидный меднохром-алюминиевый), Нарботано 45 т катализатора на Уфимском ордена Ленина НПЗ согласно технологического регламента на изготовление катализатора, разработанного в МХТИ, для завода производства оксида пропилен и стирола ПО "Нижнекамскнефтехим", паспорт на катализатор 1124–248А от 25.11.1982 г. Акт лабораторных испытаний КГА-43 от 6.11.1982 г., акт пилотных испытаний КГА-44, 45 от 16.10.1984 г. Внедрен в производство в 1985 г.;

- совместная разработка ПО "Нижнекамскнефтехим" и МХТИ катализатора очистки ацетиленовых углеводородов для производства изопрена,

производительностью 100 тыс. т/год. (1985–1988), *изготовлена промышленная партия катализатора осерненный никель на кизельгуре, 10 т.* Катализатор прошел опытно-промышленную проверку на промышленных реакторах очистки изопрена в цехе 1507 завода СКИ-3 № 1 предприятия ПО "Нижекамскнефтехим", акт от 24.09.1987 г.;

- разработка и внедрение катализатора сероочистки природного газа. Нарботано 40 т катализатора сероочистки, проведены опытно-промышленные испытания, Оренбургский и Мубарекский ГПЗ (1991–1993).

Писаренко В. Н. разработаны новые технологии переработки углеводородов нефтей и газовых конденсатов в высокооктановые моторные топлива.

Разработана новая безрециркуляционная по сырью технология высокорентабельных процессов получения высокочистого метанола, водорода, диметилового эфира, олефинов из природного газа. Проведены успешно пилотные испытания. Разработаны низкотемпературные катализаторы синтеза диметилового эфира из метанола ($T = 100\text{--}170^\circ\text{C}$, $P = 1\text{--}50$ атм, $WHSV = 0.5\text{--}3$ ч⁻¹) и катализаторы получения метанола из синтез-газа ($T = 180\text{--}280^\circ\text{C}$, $P = 40\text{--}80$ атм) позволяющие производить 0.7 т ДМЭ/т метанола, 1.04 т метанола/1000м³ газа. Разработан технологический регламент на проектирование промышленной установки получения метанола из природного газа производительностью 60 тыс. т/год.