



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 3, 2024

Специальный выпуск к XXV Международной конференции ХимРеактор-25

Ответственный редактор спецвыпуска: Абиев Руфат Шовкетович

XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25 <i>А. С. Носков, А. Н. Загоруйко, Р. Ш. Абиев</i>	265
Технология получения изофорона в микрофлюидном реакторе <i>Х. Г. Кук, М. В. Шишанов, К. А. Досов, Д. В. Яшунин, И. А. Большаков, Н. В. Морозов</i>	269
Экспериментальное исследование гидродинамики и массообмена в микроканалах для проектирования микрореакторов и микроэкстракторов <i>А. А. Ягодницына, А. В. Ковалев, А. В. Бильский</i>	278
Двухуровневое моделирование кинетики фазообразования при синтезе композита из порошков Ti-Al-Fe ₂ O ₃ в 3D-технологии <i>А. Г. Князева, О. Н. Крюкова</i>	292
Подходы к описанию состава и свойств вакуумного газойля для построения математических моделей процессов глубокой переработки нефти <i>Е. Н. Ивашкина, Г. Ю. Назарова, А. Ю. Дементьев, В. А. Чузлов, Д. Ю. Сладков, Е. Р. Самойлов, М. С. Григораш</i>	303
Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом кинетических закономерностей реакций десульфирования и деазотирования <i>Н. И. Кривцова, Н. Н. Герасимова, К.Н. Туралин, Е.Б. Кривцов, Д. О. Судаков</i>	316
Оптимальные режимы реакторов для блочной полимеризации изопрена <i>Ю. П. Юленец, А. В. Марков</i>	329
Теоретико-экспериментальный анализ гранулирования во взвешенном слое растворов диаммониевых солей серной кислоты <i>О. М. Флисюк, Н. А. Марцулевич, В. П. Мешалкин, И. Г. Лихачев</i>	340
Гидрофобные эвтектические растворители на основе спиртов и камфоры в экстракции Fe(III) из солянокислых растворов <i>А. В. Кожевникова, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	347
Исследование микронизации фавипиравира с помощью процесса быстрого расширения сверхкритического раствора <i>П. Ю. Цыганков, А. Ю. Кислинская, Е. А. Пашкин, Н. В. Меньшутина</i>	356

Модели Навье–Стокса и Дарси–Бринкмана для синтеза микронных частиц магний-цинкового феррита	
<i>А. А. Марков</i>	367
Локализация паров иодида цезия на керамических блочно-ячеистых контактных элементах в среде азота	
<i>М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, Ю. С. Мочалов, Л. П. Суханов, А. В. Титов, С. В. Тищенко, Е. О. Обухов</i>	382
Интеграция турбодетандеров в реакторные блоки процессов дегидрирования легких алканов	
<i>А. В. Утемов, А. Н. Матвеева, Е. В. Сладковская, Д. Ю. Мурзин, Д. А. Сладковский</i>	391

XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРАМ ХИМРЕАКТОР-25

Конференция ХимРеактор – уникальный современный форум для продуктивного общения между представителями академической, вузовской и корпоративной науки, промышленности, инновационной сферы и власти с целью обмена информацией и построения эффективных механизмов трансфера разработок и технологий из науки в отечественную практику, формулировок актуальных прикладных и фундаментальных научных задач, публичного позиционирования отечественных высокотехнологичных компаний в условиях возросших потребностей в сфере высокотехнологичного конкурентоспособного импортозамещения.

История конференции насчитывает уже 60 лет, ее традиционным организатором является Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. За последние 30 лет конференция ХимРеактор сформировалась как международное научное событие высокого уровня. В среднем в каждом таком мероприятии принимали участие 200–250 ученых и технических специалистов из 30–40 стран мира.



Оранжевым цветом показаны страны, представители которых участвовали в конференциях ХимРеактор в 1996–2021 гг.

Очередное мероприятие этой серии, ХимРеактор-25, было проведено в Тюмени в октябре 2023 г. Такой выбор был вполне логичен, ведь Тюменская область известна как регион с мощной промышленностью в области нефтехимии, газохимии и переработки углеводородов, а также активно развивающейся наукой и образованием в сфере химической технологии.

Оператором форума выступил Западно-Сибирский межрегиональный научно-образовательный центр мирового уровня (ЗапСибНОЦ, г. Тюмень). В число организаторов конференции вошли Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) и Тюменский государственный университет, который сейчас активно развивает исследования в области катализа и инжиниринга каталитических процессов.

Председателями конференции ХимРеактор-25 выступили член-корр. РАН, д.т.н., профессор А.С. Носков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) и генеральный директор Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра Д.В. Неустроев. Научный комитет форума возглавил председатель СО РАН академик В.Н. Пармон, Программный комитет – д.т.н. А.Н. Загоруйко (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), заместителем председателя Программного комитета выступил директор Школы естественных наук ТюмГУ к.х.н. А.В. Елышев. Впервые в рамках руководящих органов конференции был создан Научно-индустриальный комитет (НИК), в который вошли высококвалифицированные представители промышленных компаний и бизнес-сообщества, имеющие опыт успешной работы в сфере разработки и коммерциализации новых технологий в области нефтепереработки, нефтегазохимии и химической промышленности. Работу комитета возглавил заместитель губернатора Тюменской области А.В. Райдер.



Вместе с авторами заочных докладов в конференции ХимРеактор-25 приняли участие 230 человек. На конференции собрались представители всех крупнейших научных, образовательных и промышленных центров РФ из 28 городов РФ, буквально от Калининграда до Владивостока, также были представлены доклады ученых из Мексики, Великобритании, Нидерландов, Китая, Таджикистана и Казахстана.

Научная программа конференции ХимРеактор-25, представленная на заседаниях четырех секций, фокусировалась на следующих научных направлениях:

1. Развитие теоретических основ процессов в химических реакторах:

- Инжиниринг химических реакций, основанный на фундаментальных принципах.
- Кинетика химических реакций.
- Энерго- и массообмен в химических реакторах.
- Основы гидродинамики и течения реакционных потоков в химических реакторах.
- Разработка химических процессов и проектирование реакторов – новые экспериментальные подходы, моделирование, масштабирование и оптимизация.



- Математическое моделирование: многомасштабные аналитические и вычислительные исследования химических реакторов.
- Современные информационные технологии в применении к разработке катализаторов, химических и каталитических реакторов (искусственный интеллект, нейронные сети, машинное обучение, большие данные).

2. Разработка химических реакторов и технологических схем реакционных процессов:

- Новые конструкции химических реакторов (структурированные катализаторы и реакторы,

мембранные реакторы, микрореакторы, концепции реакторов, вдохновленные природой, модульные конструкции реакторов для многоцелевого использования и пр.).



- Интенсификация технологических процессов и многофункциональные реакторы (совмещенные реакционно-массообменные процессы, реакторы с микроволновым / индукционным нагревом, ультразвуковые реакторы, нестационарные и сорбционно-каталитические процессы в химических реакторах и пр.).
- Промышленная безопасность при проектировании и эксплуатации реактора.

3. Химические реакторы и технологии для целевых приложений:

- Современные вызовы и направления развития инжиниринга химических реакторов.
- Охрана окружающей среды и утилизация отходов.
- Реакторы и катализаторы для получения полимеров и других новых материалов с заданными свойствами.



- Реакторы и катализаторы для переработки биомассы и возобновляемого сырья в ценные химические вещества.
- Инжиниринг биохимических, электрохимических и фотохимических реакций.
- Реакторы, катализаторы и технологии для получения наноструктурированных углеродных материалов.
- Улавливание и утилизация CO₂.



4. Новые реакторы и технологии для приложений в топливно-энергетической сфере:

- Реакторы, катализаторы и новые технологии для производства топлив из традиционного, нетрадиционного и возобновляемого сырья (включая новые реакторы и технологии для переработки попутного нефтяного газа и газового конденсата, переработки нефти и природного газа).
- Реакторы, катализаторы и технологии для гидрогенизационной переработки углеводородного сырья.
- Перспективные реакторы, катализаторы и технологии для производства водорода.
- Реакторы, катализаторы и процессы для производства, преобразования и хранения энергии.
- Топливные элементы.
- Солнечные химические реакторы.

Одной из главных традиций конференции ХимРеактор является представление почетной пленарной лекции, посвященной ее основателю, члену-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Михаилу Гавриловичу Слинько. На прошедшей конференции по решению Научного комитета почетную пленарную лекцию памяти М.Г. Слинько “Математическое моделирование гидропроцессов нефтепереработки” представил член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор

А.С. Носков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия).

- Пленарная сессия также включала доклады:
- академика РАН, д.э.н., профессора В.А. Крюкова “Нефтегазохимическая промышленность России – от отдельных проектов к их взаимодополняемости в рамках цепочек создания социальной ценности”;
 - академика РАН, д.ф.-м.н., профессора РАН Д.М. Марковича (Новосибирск, Россия) “Управление процессами теплообмена в реакторах для химических и энергетических технологий”;
 - члена-корреспондента РАН, д.х.н., профессора РАН А.Л. Максимова (Москва, Россия) “Реакторные системы chemical looping для каталитических процессов”;
 - профессора Х. Анчейта, Мексиканский институт нефти (Мехико, Мексика) “Методика корректной оценки кинетических параметров в сложных реакционных системах”;
 - профессора Е.В. Реброва, Университет Уорик, Ковентри (графство Уэст-Мидлендс, Великобритания), Технический университет Эйндховена (Эйндховен, Нидерланды) “Электрификация химических реакторов неокислительной конверсии метана”.

В рамках научной программы конференции были также представлены следующие ключевые лекции:

- к.ф.-м.н. А.Н. Гребенников, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Нижегородская область, Россия – “Развитие отечественных суперкомпьютерных технологий в РФЯЦ-ВНИИЭФ”;
- к.ф.-м.н. И.Г. Низовцева, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, НПО Биосинтез, Москва, Россия – “Газовая ферментация – технология, меняющая правила игры. От молекулярной инженерии до биореакторов, моделирование и оптимизация процессов и аппаратов”;
- к.х.н. М.О. Казаков, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия – “Современные процессы и катализаторы гидрокрекинга вакуумных дистиллятов”;
- д.х.н. Ю.П. Зайков, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия – “Достижения современной высокотемпературной электрохимии в атомной и водородной энергетике. Технологии и оборудование”;
- к.т.н. И.И. Салахов Ильдар Ильгизович, СИБУР Центр синтеза полиолефинов, Тобольск, Тюменская область, Россия – “Газофазные процессы получения полиэтилена: современные тренды развития, технологии и реактора”.



Кроме того, было представлено 78 устных и 69 стендовых докладов.

Ярким событием программы конференции стало проведение Круглого стола “Эффективное взаимодействие науки и практики как основа достижения технологического суверенитета

в химической и топливно-энергетической сферах”, на котором обсуждалась инновационная деятельность, направленная на использование и коммерциализацию результатов научных исследований и разработок с последующим их внедрением, реализацией на рынках. Модераторами Круглого стола выступили д.т.н. А.В. Клейменов (ПАО “Газпром нефть”, Санкт-Петербург) и д.т.н. А.Н. Загоруйко (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

Следующая конференция по химическим реакторам – “ХимРеактор XXVI” планируется в 2025 г., а место ее проведения еще предстоит выбрать на конкурсной основе Научному комитету конференции.

Доклады, представленные на конференции ХимРеактор-25 и прошедшие строгий конференционный и журнальный отбор, публикуются в настоящем специальном выпуске журнала “Теоретические основы химической технологии”.

А.С. Носков
А.Н. Загоруйко
Р.Ш. Абиев
С.В. Албаум, фото

УДК 621.039.53

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОФОРОНА В МИКРОФЛЮИДНОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. Х. Г. Кук, М. В. Шишанов, К. А. Досов, Д. В. Яшунин, И. А. Большаков, Н. В. Морозов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Передовая инженерная школа химического инжиниринга и машиностроения, Москва

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 07.07.2024 г.

Статья посвящена исследованию микрофлюидных технологий и областей их применения. Микрофлюидные технологии – это перспективная отрасль, позволяющая достичь повышенную селективность реагентов и обеспечить безопасный и хорошо интенсифицируемый процесс. Реакторы такого типа используются в специальной химии и для инженерных разработок. Цель данной работы: разработка проточного микрофлюидного реактора на основе кинетики изофорона из ацетона в щелочной среде. Наши методы: в качестве среды для численного моделирования и расчета использовалась программа Comsol Multiphysics. Ранее данная программа уже применялась для моделирования микрочипов и имеет специализированные модули, направленные на подобные расчеты. В рамках текущей статьи предложен метод для разработки микрофлюидных чипов под конкретную реакцию с применением программ вычислительного моделирования, основываясь на кинетических и геометрических параметрах. Результаты данной работы: определено количество микромиксеров, необходимое для полного смешения реагентов, и длина канала, обуславливающая полное протекание реакции. Приведены основные геометрические параметры рассчитываемой модели. Проведено сравнение результатов расчетов и полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: микрочип, реакция изофорона, кинетика изофорона, микрореактор, микромиксер, вычислительная гидродинамика, пластинчатый микрореактор, методы расчета микрореакторов

DOI: 10.31857/S0040357124030023 EDN: BWMYEA

ВВЕДЕНИЕ

Технология применения микропроточных реакторов получила широкое распространение в различных областях промышленности и науки. Наиболее часто она используется в малотоннажной и специальной химии, биохимии, при работе с радиоактивными веществами, а также для инженерно-исследовательской деятельности.

Основным преимуществом таких микрореакторов является повышенная безопасность и управляемость процесса. Такие процессы легко интенсифицировать. Более того, технологическая линия, в которой применяются микрореакторные системы, обеспечивает непрерывную работу, что в совокупности с другими факторами позволяет заменить несколько стандартных емкостных реакторов. Помимо всего вышеперечисленного, микрореактор способен обеспечить изотермический режим, что очень важно для многих типов реакций.

В рамках данной статьи рассмотрена реакция получения изофорона в щелочной среде. Изо-

форон является важным промышленным химическим веществом, применяемым в чернилах, красках, лаках, клеях, виниловых смолах, сополимерах, для получения пестицидов и т.д. Он также используется в качестве промежуточного химического вещества для органического синтеза.

Изофорон промышленно производится [1] путем конденсации ацетона с щелочным катализатором при высоких температурах и давлениях. Альдольная конденсация ацетона – это комплексная реакция [2–3] с применением следующего сырья: ацетон, вода и гидроксидный катализатор; в результате реакции получают несколько промежуточных продуктов (диацетоновый спирт, мезитилоксид) и побочные продукты (оксилитон и тяжелые соединения) и целевой продукт реакции – изофорон [4].

Конденсация ацетона для производства изофорона может быть коммерчески осуществимой, если специфичность реакции контролируется для достижения высокой селективности по про-

дуктам химического процесса с учетом стехиометрии реакции. Одним из основных показателей работы установки по производству изофорона является селективность расходуемого ацетона на производство изофорона.

Селективность исходных реагентов зависит от температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, гидродинамического режима. Микрофлюидика за счет своих основных преимуществ может позволить увеличить селективность, вплоть до 10–15% [5].

Цель настоящего исследования – подбор оптимальной геометрии проточной части микрофлюидного реактора для обеспечения высокой контролируемости процесса альдольной конденсации ацетона. Аналогичные исследования уже проводились для других реакций [6].

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Выбор основной конструкции проточной части реактора – геометрии канала пластинчатого микрореактора, включающего в себя миксерную и реакционную зоны.

- Определение основных гидродинамических параметров миксерных ячеек, а также выбор критерия оптимального смешения.

- В рамках реализации каскадного исполнения выбор количества микромиксеров, являющегося минимально достаточным для успешного смешения реагентов.

- С помощью полученных ранее кинетических данных процесса численно промоделировать реакцию получения изофорона во всей проточной части реактора.

- Определение основных гидродинамических параметров проточной части микрореактора.

- На основании полученных ранее данных выбор необходимой длины реакционного канала, определение зависимости длины канала от выхода изофорона.

- Проверка теоретических расчетов на основании экспериментальных данных.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования была использована геометрия пластинчатого реактора, аналогичная масштабируемой микрореакторной технологии [7]. Цилиндрические ячейки такого типа показали наибольшую эффективность для перемешивания исходных компонентов по сравнению с другими вариациями миксерных зон [8]. Основной механизм перемешивания заключается в создании встречных потоков внутри ячейки, их закручивании и де-

стабилизации, что достигается в результате увеличения вектора скорости на плоскости стенок проточной части канала.

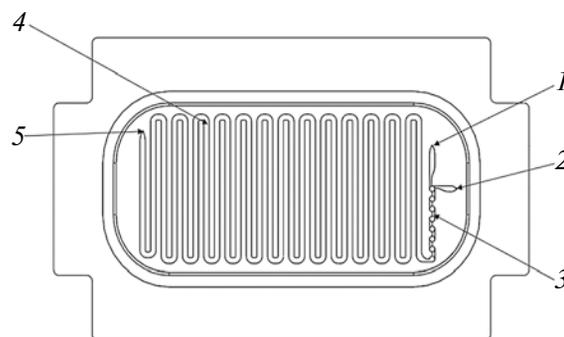


Рис. 1. Эскиз выбранной геометрии проточной части (1, 2 – входы реагентов, 3 – миксерная зона, 4 – реакционный канал, 5 – выход продукта).

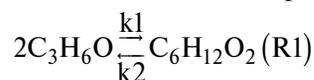
На рис. 1 приведены геометрические параметры миксерной зоны.

Для улучшения эффективности реакторной пластины и удешевления металлообработки необходимо определить минимально достаточное для полного перемешивания компонентов количество ячеек.

В связи с этим была смоделирована система “жидкость–жидкость”, а именно “ацетон–вода” в программе Comsol Multiphysics. Количество ячеек в миксерной зоне определяли следующим образом.

Использовали магнитную мешалку с минимальным количеством оборотов, что эквивалентно эффективности перемешивания в смесительной ячейке. Проводили гомогенизацию двухфазной системы “ацетон–вода” в щелочной среде. В программе вычислительного моделирования определяли время пребывания реакционной среды в различном количестве ячеек. Время перемешивания в магнитной мешалке варьировали эквивалентно расчетным данным. Далее определяли вязкость смеси на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2. По достижении необходимой вязкости перемешивание считали законченным.

Для моделирования использовалась теоретическая кинетика, рассчитанная по справочным данным значений энергии активации и предэкспоненциального множителя [9, 10]. Процесс получения изофорона состоит из следующих стадий: цепочка реакций инициируется конденсацией двух молекул ацетона (C_3H_6O) с образованием диацетонового спирта ($C_6H_{12}O_2$):



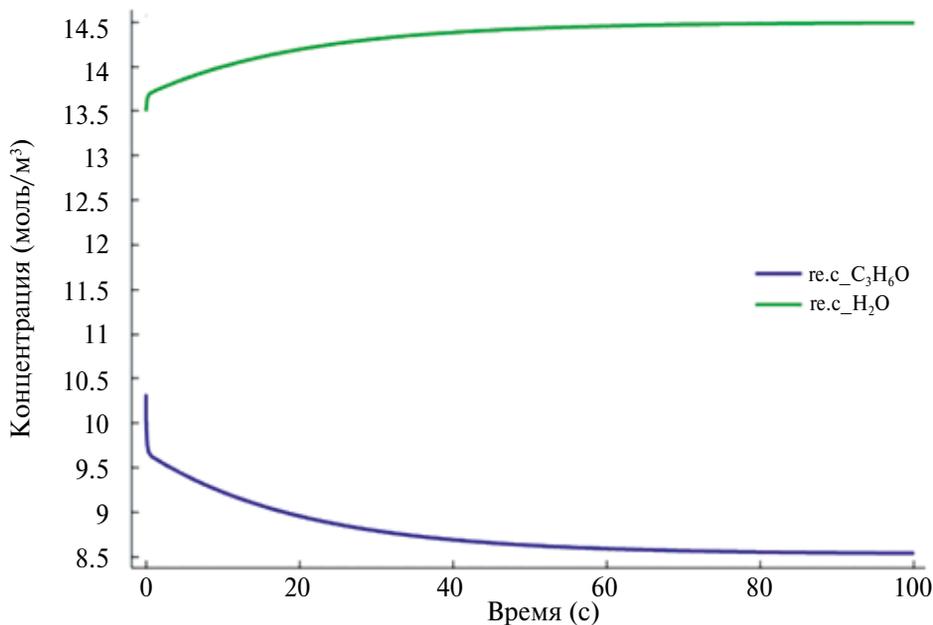


Рис. 2. Распределение концентраций ацетона и воды.

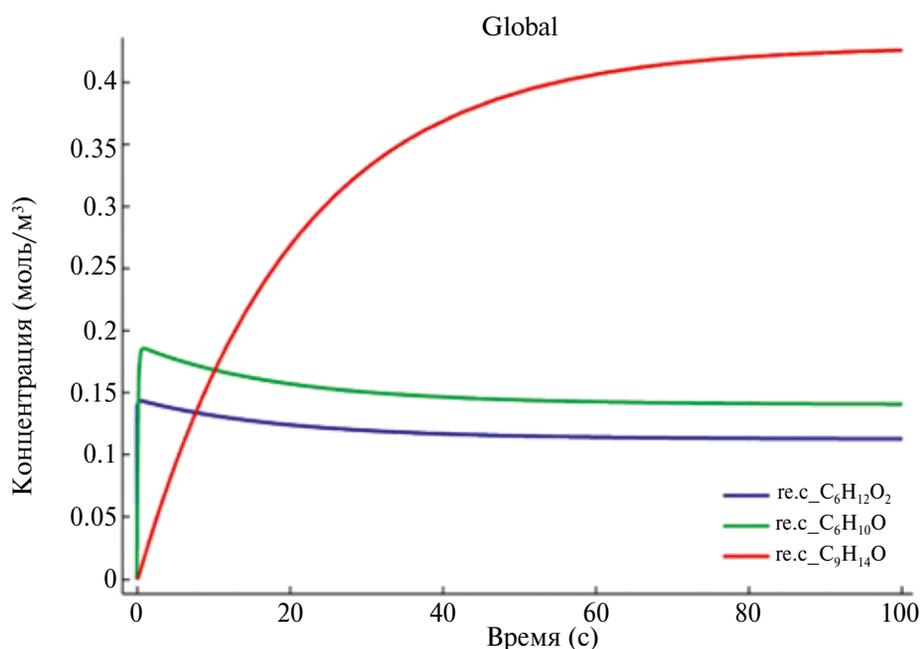
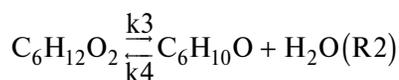


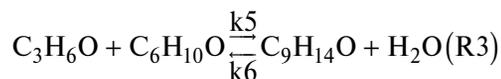
Рис. 3. Распределение концентраций изофорона, мезитилоксида и диацетонового спирта.

Далее, ввиду каталитических условий (с использованием гидроксида калия: КОН в качестве катализатора) этот спирт быстро обезвоживается до мезитилоксида (C₆H₁₀O):



Мезитилоксид может конденсироваться с ацетоном с образованием изофорона линей-

ного дионофорона, который быстро циклизуется с образованием изофорона (C₉H₁₄O) в двух изомерных формах, обозначенных и воды H₂O:



Перекрестная конденсация между различными кетонами – ацетоном и изофороном – при-

водит к образованию продукта разложения изофорона: изоксилитона:



Кроме того, две молекулы мезитилоксида могут дополнительно конденсироваться с образованием ксилитонов:



В качестве критерия оптимальности протекающего процесса принимали среднюю мольную концентрацию изофорона на выходе из реакционного канала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование. Верификация кинетики в *Comsol*

Для корректного расчета в программной среде *Comsol* необходимо предварительно верифицировать кинетический расчет в 0D.

Для этого использовали модуль *Comsol* "Reaction Engineering". В основе данного модуля лежат стандартные уравнения для расчета кинетических данных. Входные данные: 0,010324 моль/л ацетона и 0,0135 моль/л воды.

На рис. 2 показано распределение концентраций ацетона и воды, полученных в результате моделирования на основе кинетических параметров реакции. Рис. 3 позволяет визуализировать концентрации изофорона и основных побочных продуктов.

Для расчетов использовали данные о значениях предэкспоненциальных множителей и энергий активаций соответствующих реакций,

полученных в работе [10] (табл. 1). Кинетические данные получали при концентрации NaOH в растворе 10%.

Моделирование. 2D-расчет в *Comsol*. Далее проводились расчеты с применением гидродинамики проточного канала и анализа особенностей смешения.

В результате численного моделирования смешения ацетон–вода было определено оптимальное количество ячеек миксерной зоны для полного перемешивания исходных компонентов и определены их гидродинамические параметры, а именно – максимальное давление в ячейках, максимальная скорость внутри ячеек. Максимальная скорость потока при наращивании ячеек остается постоянной и равна 0.5 м/с. В качестве констант принимали скорость на входе в миксерную зону, равную 3×10^{-4} м/с, и концентрации исходных реагентов, где $C_{C_3H_6O} = 10.324$ моль/м³, $C_{H_2O} = 13.5$ моль/м³.

Перепад давления в смесевых ячейках не превышает 700 Па, что также адекватно для данных исследований. Ниже проиллюстрирована градуировочная прямая для дальнейших исследований.

Наиболее оптимальным количеством ячеек приняли 7 штук, поскольку дальнейшее изменение критерия незначительно.

Далее, в рамках второго этапа расчетов, проводили поиск наиболее оптимальной длины канала для корректного проведения реакции, используя кинетику, приведенную ранее. Режим для протекания реакции был выбран изотерми-

Таблица 1. Кинетические данные реакций получения изофорона

Реакция	Константа реакции	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, кДж/моль
R1	k1	$4.08 \times 10^{-2}, \frac{M^3}{\text{кмоль}^3 \cdot \text{ч}}$	14 650
	k2	$3.37 \times 10^9, \frac{1}{\text{ч}}$	34 400
R2	k3	$7.19 \times 10^{15}, \frac{1}{\text{ч}}$	90 000
	k4	$5.98 \times 10^8, \frac{1}{\text{ч}}$	53 038
R3	k5	$3.19 \times 10^{17}, \frac{M^3}{\text{кмоль}^3 \cdot \text{ч}}$	93 259
R4	k7	$5.35 \times 10^{-2}, \frac{M^3}{\text{кмоль}^3 \cdot \text{ч}}$	34 400
R5	K8	$4.52 \times 10^{14}, \frac{M^3}{\text{кмоль}^3 \cdot \text{ч}}$	90 000

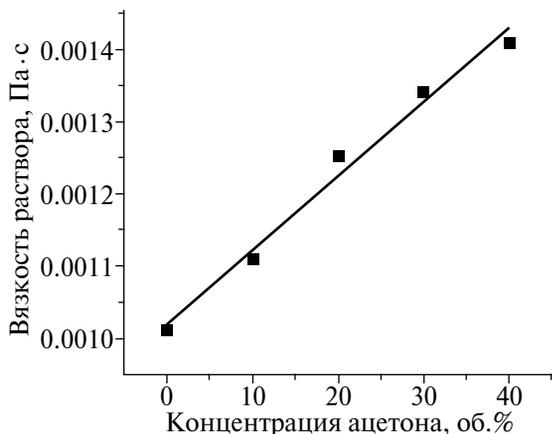


Рис. 4. Расчетные данные критерия оптимальности смешения.

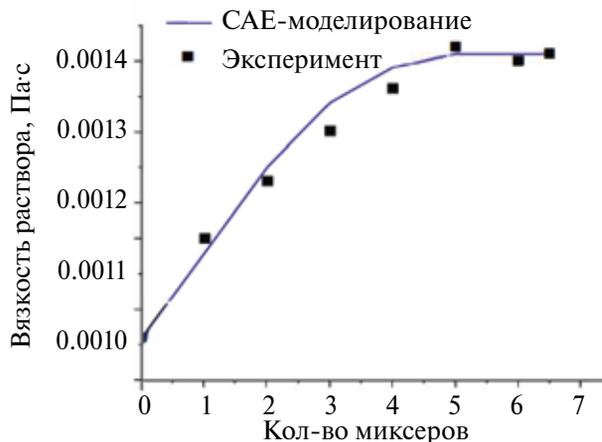


Рис. 5. Зависимость количества ячеек от вязкости раствора.

ческий, с наиболее оптимальной температурой для получения изофорона [10], равной 473.15 К. К уже имеющимся ячейкам прибавляли поворот канала, со следующими геометрическими параметрами: ширина канала, равная 2 мм; скругления, равные 0.5 мм (внутренние скругления) и 2 мм (внешние), а также длина канала, равная 116 мм за одну итерацию.

В рамках дискретизации модели и получения расчетных данных была построена сетка по методу конечных элементов, с количеством элементов, равным 18 043, и средним качеством элемента 0.7803. Также был рассчитан и проанализирован массовый баланс на основе численного решения уравнений неразрывности (4) и теоремы Остроградского–Гаусса (5) [10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0, (4)$$

$$\int \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) dV = \int \frac{\partial p}{\partial t} dV + \int \rho u \cdot ndS, (5)$$

где ρ – плотность, t – время, ∇ – оператор набла, u – скорость, V – объем, S – поверхность, ограничивающая объем, n – единица нормали.

Отсюда

$$\int \frac{\partial p}{\partial t} dV + \int \rho u \cdot ndS = 0. (6)$$

Как видно из полученных данных, приведенных в таблице 2, достигнута высокая точность выполнения закона сохранения массы при решении поставленной задачи вычислительной гидродинамики.

В связи с этим, можно сделать вывод, что построенная модель физична и может быть исполь-

Таблица 2. Численные значения массового баланса

Время, с	Вход 1, кг/(м·с)	Вход 2, кг/(м·с)	Выход, кг/(м·с)	Массовый баланс, кг/(м·с)
0	0.1501	0.1501	0.3004	2.171×10^{-12}
1	0.1500	0.1500	0.3000	8.0124×10^{-15}
2	0.1500	0.1500	0.3000	7.3275×10^{-15}
3	0.1500	0.1500	0.3000	7.9381×10^{-15}
4	0.1500	0.1500	0.3000	7.6883×10^{-15}
5	0.1500	0.1500	0.3000	7.4662×10^{-15}
6	0.1500	0.1500	0.3000	7.3275×10^{-15}
7	0.1500	0.1500	0.3000	7.6883×10^{-15}
8	0.1500	0.1500	0.3000	7.3552×10^{-15}
9	0.1500	0.1500	0.3000	7.1609×10^{-15}
10	0.1500	0.1500	0.3000	7.4107×10^{-15}
11	0.1500	0.1500	0.3000	7.5773×10^{-15}
12	0.1500	0.1500	0.3000	7.2164×10^{-15}

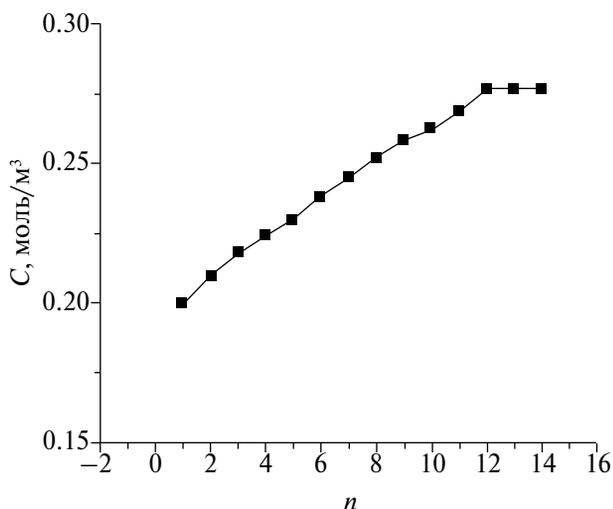


Рис. 6. График зависимости длины канала от концентрации получаемого изофорона, анализируемого на выходе из проточной части.

зована для получения корректных расчетных данных.

В процессе анализа рассчитываемой модели, ввиду наличия химической реакции, использовали нестационарный режим. Наиболее оптимальное время для расчета: 30–60 секунд, поскольку концентрация изофорона остается неизменной после данного времени, что говорит об установившемся процессе.

Используя вышеперечисленные входные данные, была получена зависимость количества итераций длин канала от концентрации получаемого продукта. Наиболее оптимальной длиной канала является 14-я итерация, с суммарной длиной канала 1624 мм, поскольку дальнейшее изменение концентрации получаемого продукта стремится к нулевому значению (рис. 6). Гидро-

динамические параметры проточной части такой модели следующие:

- перепад давлений, равный 2.5×10^5 Па;
- максимальная скорость, равная 0.583 м/с.

В результате проведенных расчетов численного моделирования модели удалось получить модель, наиболее приближенную к идеальным условиям для протекания реакции изофорона. Данная модель выполнена по технологии Lonzo, в виде геометрических параметров для каналов в пластинчатой модели микропроточного реактора, со следующими технологическими и конструктивными данными:

- цилиндрические ячейки миксерной зоны диаметром 2 мм в количестве 12 шт.;
- змеевидный канал длиной 1624 мм и шириной 2 мм (с поперечной длиной канала 52 мм);
- время установившегося процесса, равное 30 секунд;
- необходимая для протекания реакции температура, равная 473.15 К;
- оборудование, позволяющее обеспечить преодоление местных сопротивлений, равное 2.5×10^5 Па (без учета сопротивлений соединительных элементов и элементов подачи жидкости в микрореактор).

Описание установки. Для проведения эксперимента использовалась микрофлюидная технологическая система (рис. 7), спроектированная на основе расчетных параметров, полученных выше.

В качестве реagens использовали ацетон ОСЧ (реагент 1) и воду (реагент 2). Предварительно в реагенте 2 был растворен катализатор (10%-ный раствор NaOH). Сам микрореактор был произведен с применением аддитивных технологий, что определяет его развитую поверх-

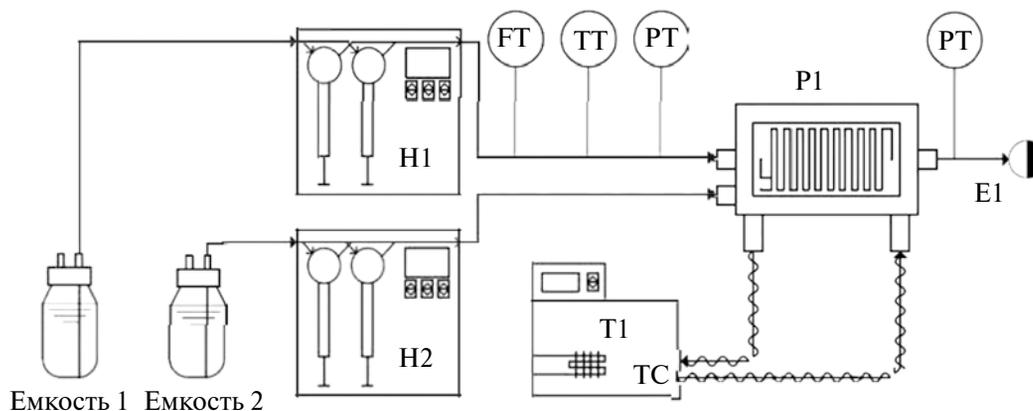


Рис. 7. Технологическая система для получения изофорона.

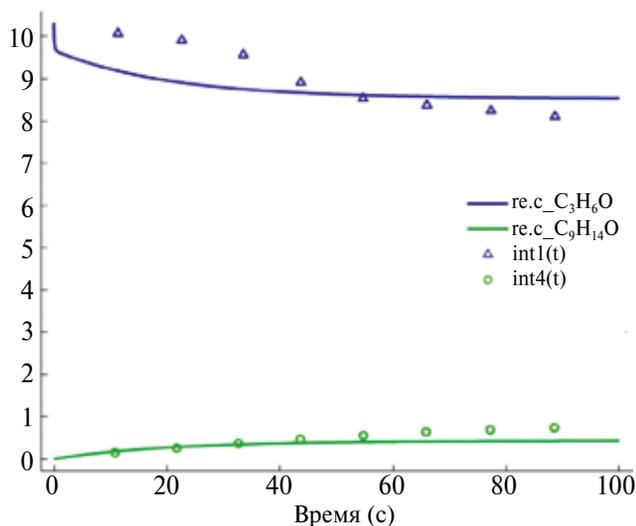


Рис. 8. Экспериментальные данные в сравнении с моделированием, где синий цвет – ацетон, а зеленый – изофорон.

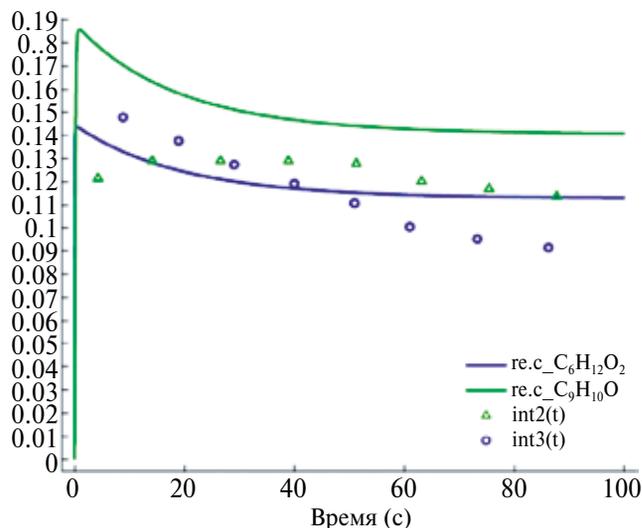


Рис. 9. Экспериментальные данные в сравнении с моделированием, где синий цвет – диацетоновый спирт, а зеленый – мезитилоксид.

ность и, как следствие, может вызывать промотирующее действие [5].

За 10 минут до предполагаемого начала реакции на контроллере устанавливают температуру реакции (130–200 °С, в зависимости от условий процесса) и включают термостатирование. После достижения заданной температуры в реактор реагент 1 и реагент 2 поступают с помощью дозирующих шприцевых насосов H_1 и H_2 соответственно в реактор P_2 , обогреваемый термостатом T_1 под давлением 40 бар. В данном узле происходит химическая реакция, реагент собирается в емкости для конечного продукта E_1 . Подачу (1 минута) осуществляют насосом высокого давления. Пробы отбирают в течение 1,5 часа, объем проб 0,15–0,2 мл. Пробы отбирают, варьируя расходы реагентов на входе, итоговая проба отвечает времени пребывания реакционной смеси в канале.

Подтверждали получения заданных веществ с помощью ЯМР-спектроскопии. Количественные характеристики получали с помощью ВЭЖХ.

На основании выше полученных данных, были построены графики для удобства корреляции эксперимента с моделированием (рис. 8, 9). Таким образом, можно сделать вывод, что данная САЕ-модель физична и может быть использована для разработки проточной части канала микрофлюидного реактора, однако требует дополнительной проработки в виде валидации на основании полученных экспериментальных данных.

Для валидации аналитических исследований (рис. 10–11) был использован хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B GC/MSD (HES) и программным обеспечением MassHunter с масс-спектрометрической библиотекой данных органических веществ NIST17 с кварцевой капиллярной колонкой Agilent HP-5MS (30м-0,25ID-0,25um). Добавлено небольшое количество уксусной кислоты для нейтрализации щелочи. Были определены все побочные и промежуточные продукты, а также изомеры изофорона.

В результате анализа масс-спектрометрии также был выявлен требуемый продукт – изофорон (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была разработана кинетическая модель процесса получения изофорона. Были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию кинетических кривых исследуемых реакций с помощью математических методов с применением компьютерно-вычислительной программы Comsol. Был сделан вывод о том, что разработанная модель реакций позволяет прогнозировать кинетические кривые данных реакций с минимальным отклонением. Разработанная кинетическая модель может быть использована для проектирования и расчета модульной установки проточного реактора.

Также были определены основные параметры такого реактора: 12 ячеек цилиндрической фор-

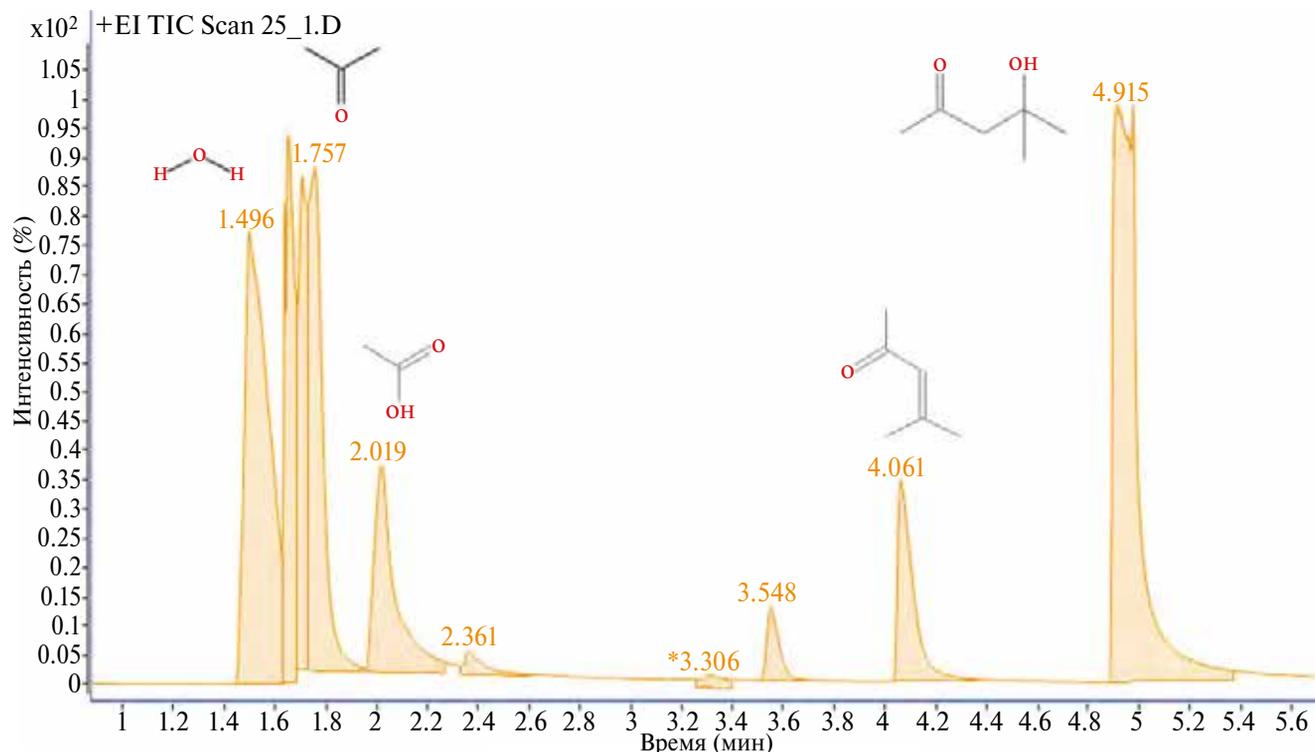


Рис. 10. Общая хроматограмма образца на начальный отрезок времени.

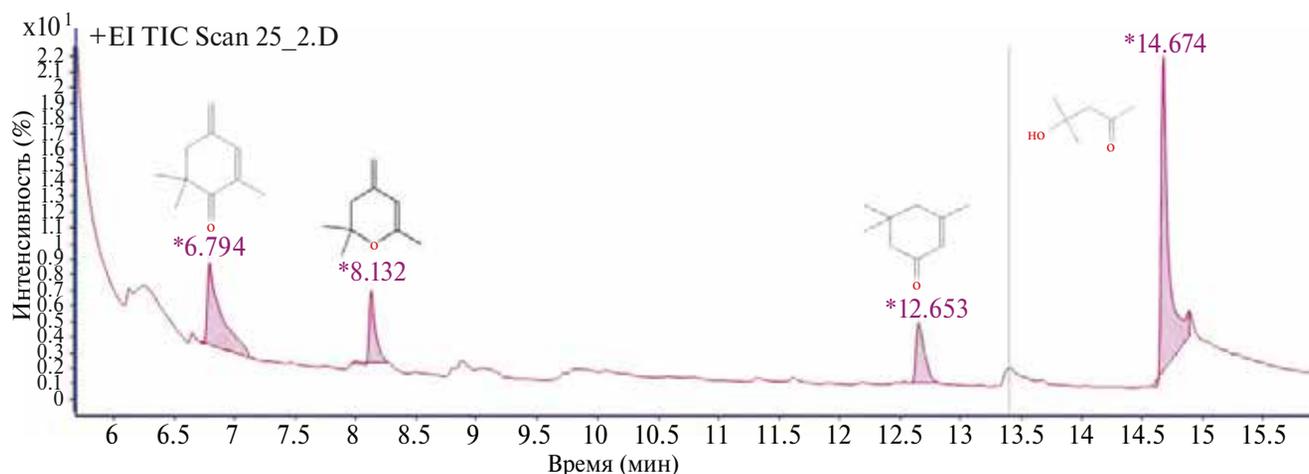


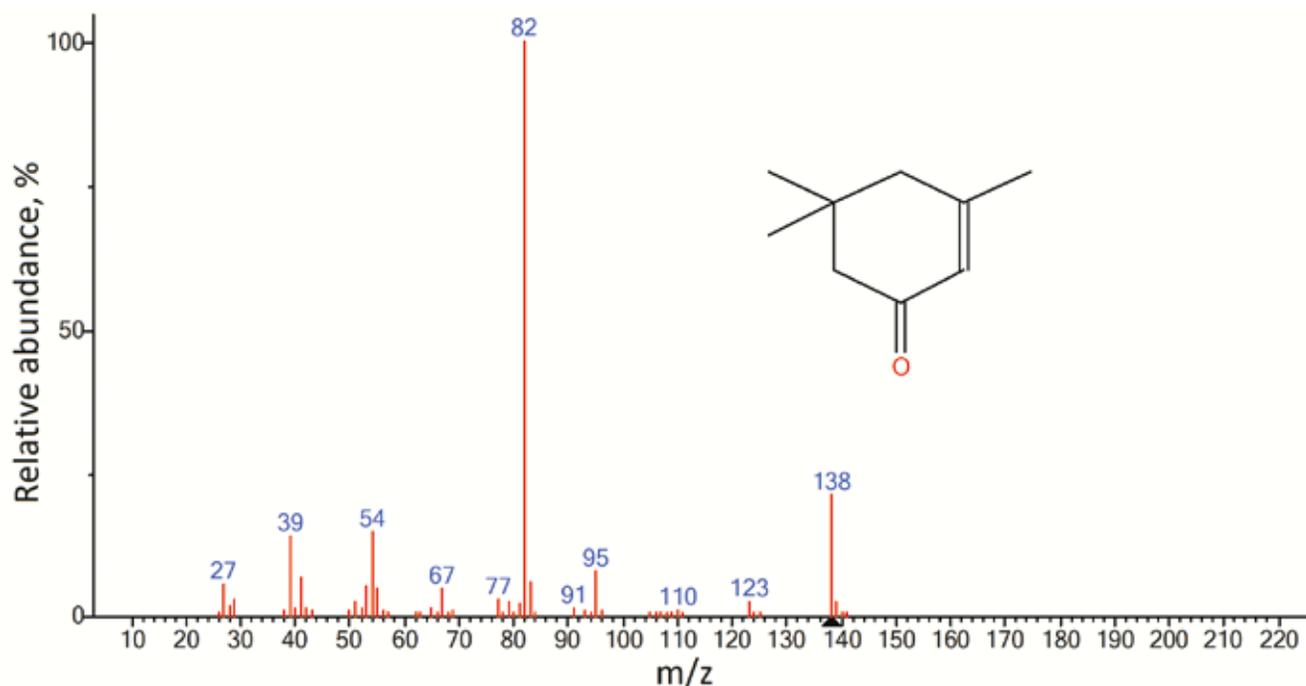
Рис. 11. Общая хроматограмма образца на конечный отрезок времени.

мы, змеевидный канал длиной 1624 мм. Данная геометрия позволит повысить выход получаемого продукта, а в рамках применения микрофлюидных технологий — повысить управляемость и безопасность процесса, снизить затраты на его производство.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_v критерий оптимальности смешения;
 σ стандартное отклонение концентрации компонентов;
 μ среднее значение концентрации компонентов;

x концентрация компонента в i -м измерении, моль/м³;
 R общая скорость реакций получения i -го продукта;
 ν скорость j -й реакции получения i -го продукта;
 r порядок j -й реакции;
 T температура, К;
 T_{ref} относительная температура, К;
 E энергия активации, кДж/моль;
 A предэкспоненциальный множитель;
 ∇ оператор набла;



(w11n17main) 2-Cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl-

Рис. 12. Полученный масс-спектр изофорона.

ρ	плотность, кг/м ³ ;
u	скорость, м/с;
V	объем, м ³ ;
S	площадь, м ² ;
t	время, с.

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента;
j	номер реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timm Ruther T., Marc-Andre Muller M.-A., Werner Bonrath W., Matthias Eisenacher M. The production of isophorone // Encyclopedia, 2023. V. - № 3. P. 224–244. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia3010015>
2. Jorge Quesada J., Laura Faba L., Eva Díaz E., Simona Bennici S., Aline Auroux A., Salvador Ordóñez S. Role of surface intermediates in the deactivation of Mg single bond Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach // Journal of Catalysis, 2015. № V. 329. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.029>
3. Jun Mei J., Zhirong Chen Zh., Shenfeng Yuan Sh., Jianyong Mao J., Haoran Li H., Hong Yin H. Kinetics of isophorone synthesis via self-condensation of supercritical acetone, // Chemical Engineering Technology, 2016. V. - № 39. P. 1867–1874. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600080>
4. Yan Liu Y., Wen Yan Luo W.Y. YMgAl-LDO synthesis and its catalytic performance for preparation of isophorone by condensation of acetone // Current Micro-Nano Science and Technology, 2015. V. - № 1118. P. 265–269. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1118.265>
5. JP Patent No. 2023040249A. Daniela Lovric, Elena Jean, 2023.
6. Satoshi Watanabe S., Shuji Ohsaki Sh., Akiko Fukuta A., Tatsuya Hanafusa T., Kento Takada K., Hideki T. et al. Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Minoru T. Miyahara, Characterization of mixing performance in a microreactor and its application to the synthesis of porous coordination polymer particles // Advanced Powder Technology, 2017. № V. 28. P. 3104–3110. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.005>
7. JP Patent No. 4331749B2. Oberbeck Sebastian Schwalbe Thomas Aozefelker Paul, Scalable continuous production system, 2004.
8. Fardin Hosseini Kakavandi F.H., Masoud Rahimi M., Omid Jafari O., Neda Azimi N. Liquid–liquid two-phase mass transfer in T-type micromixers with different junctions and cylindrical pits // Chemical Engineering and Processing, 2016. - № V. 107. P. 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.06.011>
9. Фишер П.А. Статистические методы для исследователей. Учебное пособие. – Ленинград: Изд. № 8, 1954. 267 с.
10. Pranay J. Darda P.J., Vivek V. Ranade V.V. Isophorone reactor: Modelling and performance enhancement // Chemical Engineering Journal, 2012. V. - № 207. P. 349–367.

УДК 66.021.3:532.5:532.574

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И МАССООБМЕНА В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ МИКРОРЕАКТОРОВ И МИКРОЭКСТРАКТОРОВ

© 2024 г. А. А. Ягодницына^а, *, А. В. Ковалев^а, А. В. Бильский^а

^аИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: yagodnitsinaAA@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Разработка проточных однофазных и двухфазных микрореакторов и микроэкстракторов требует информации о гидродинамике течений в таких устройствах: распределения скорости и завихренности, эффективности перемешивания, режимах двухфазного течения и их влияния на коэффициент массообмена. В работе представлены исследования локальных гидродинамических характеристик течения и процессов массообмена в микроканалах Т-типа с применением экспериментальных панорамных оптических методик. Для однофазного проточного микрореактора измерены поля скорости и поля концентрации. Показана интенсификация перемешивания при переходе в “захватывающий” режим течения. Для двухфазных микрореакторов с различным набором несмешивающихся жидкостей визуализированы режимы течения, предложен безразмерный комплекс для обобщения экспериментальных данных. Показано, что нейросетевые алгоритмы, обученные на большой выборке, позволяют с высокой точностью (до 98%) предсказывать режимы течения. Исследован снарядный режим течения с наложением внешних пульсаций давления дисперсной фазы. Показано, что поле скорости внутри снаряда меняется периодически, что может быть использовано для интенсификации массопереноса. С помощью метода лазерно-индуцированной флуоресценции с микронным разрешением (micro-LIF) проведено исследование локального массообмена в двухфазном микроэкстракторе.

Ключевые слова: проточные микрореакторы, гидродинамика, массообмен, micro-PIV, micro-PTV, micro-LIF, машинное обучение

DOI: 10.31857/S0040357124030032 EDN: BWKCFJ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы обусловлена глобальной тенденцией к миниатюризации аппаратов в различных приложениях биомедицинских, химических и энергетических технологий, повышением их безопасности и эффективности. Микроканальные технологии с применением газожидкостных течений и течений несмешивающихся жидкостей интенсивно развиваются и являются реальной альтернативой применению традиционных технологий при производстве эмульсий, проведении химических реакций, сортировке и анализе различных биологических объектов в фармацевтических и медицинских приложениях. Использование двухфазных и двухкомпонентных течений в микроканалах обеспечивает высокие скорости тепло- и массопереноса, позволяет проводить непрерывные и безопасные

химические реакции [1]. В отличие от реакторов периодического действия, которые обеспечивают лишь ограниченный контроль условий синтеза, что приводит к плохой воспроизводимости и сложности масштабирования процесса, использование проточных микрореакторов позволяет осуществлять прецизионный контроль над условиями реакции: температурой, давлением, концентрацией реагентов, временем пребывания. При этом использование двухфазных течений для проведения проточного синтеза в микрореакторах позволяет в значительной степени интенсифицировать процессы массопереноса в связи с циркуляцией скорости внутри снарядов и перемычек за счет возникновения Тэйлоровских вихрей в снарядном режиме течения. Кроме того, в данном режиме течения удается достичь одинаковых времен пребывания для реагентов в микроэкстракторе.

Гидродинамика является определяющей при разработке проточных однофазных и двухфазных микрореакторов. На настоящий момент в литературе имеется большое количество экспериментальных, аналитических и численных работ, направленных на исследование гидродинамических характеристик двухфазных потоков в микроканалах и явлений тепло- и массопереноса. При проведении химических реакций выбор и контроль режимов течения являются ключевым моментом. Скорость и продукты реакции в значительной степени зависят от режима течения, а его смена или попадание в область переходных (неустойчивых) режимов, очевидно, являются нежелательными. Ряд работ посвящен установлению областей существования различных режимов течения, которые реализуются в зависимости от преобладающих в системе сил [2–4]. Как правило, выделяют два основных вида течений: параллельное/непрерывное, когда жидкости текут совместно (например, кольцевой, параллельный или ручейковый режимы), и сегментированное, когда дисперсная фаза представлена каплями или снарядами, разделенными несущей фазой. С целью обобщения и практического использования экспериментальных данных удобно использовать карты режимов, которые являются двумерным представлением областей существования режимов в размерных или безразмерных координатах (параметрах течения). Для построения карт необходимо классифицировать режимы течения и обозначить области их существования либо границы перехода. Различными авторами были предложены варианты обобщений режимных карт в случае ньютоновских сред [4, 5]. Хотя все эти карты обеспечивают определенную универсальность, для каждой из них существуют экспериментальные данные, не укладывающиеся в предсказанные границы.

Наиболее интересные для практических приложений сегментированные режимы течения, такие как снарядный, капельный и др., были детально изучены в существующей литературе. Предложены модели, описывающие размер снарядов и капель в различных режимах формирования в наиболее распространенных микроканальных геометриях – Т-образном канале и канале с фокусировкой потока [6–8]. Описана топология внутренних течений в снарядах и каплях дисперсной фазы и в перемычках несущей фазы для ньютоновских жидкостей с различными свойствами [9–11]. В работе [12] показана линейная корреляция между частотой циркуляции в перемычках при газожидкостном течении и общим

коэффициентом массообмена. Аналитическая модель Тэйлоровского течения в случае ньютоновских фаз предложена в работе [13].

Тем не менее на сегодняшний день отсутствуют точные модели многих явлений, например перехода между режимами, формирования снарядов в случае частичной смачиваемости, часто встречающейся на практике. При этом численное моделирование с высоким разрешением и учетом смачиваемости стенок является достаточно ресурсоемким. В то же время при разработке микрореакторов и микроэкстракторов требуется информация о режимах течения, распределениях скорости в снарядах и перемычках и их влиянии на коэффициент массообмена. Таким образом, эксперимент является не только главным инструментарием для верификации данных численного моделирования, но и в ряде случаев остается единственным способом изучения гидродинамических особенностей двухфазных течений на микромасштабах. Целью данной работы является исследование гидродинамических режимов однофазных и двухфазных течений и границ перехода между ними в микроканалах при помощи панорамных оптических экспериментальных методов измерения локальных гидродинамических величин для создания проточных микрореакторов и микроэкстракторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ В МИКРОКАНАЛАХ

Описание экспериментального стенда. Фотография экспериментального стенда для исследования гидродинамики и массообмена в однофазных и двухфазных течениях в микроканальных



Рис. 1. Экспериментальный стенд для исследования гидродинамики и массообмена в однофазных и двухфазных течениях в микроканальных устройствах.

устройствах представлена на рис. 1. Стенд состоит из оптического инвертированного микроскопа Zeiss Axio Observer.Z1 с набором объективов различного увеличения от 5х до 63х, а также набором оптических полосовых, пороговых фильтров и дихроичных зеркал. Микрофлюидное устройство располагается на предметном столике микроскопа, положение которого управляется прецизионной системой на основе пьезоэлементов с точностью 1 мкм по трем координатам. Микроскоп оснащен галогенной лампой для работы в проходящем свете, а также ртутной лампой для работы в отраженном свете. Поток рабочих жидкостей в микрофлюидном устройстве создается двойным шприцевым насосом KDS Gemini 88 (давление до 6 бар, расход жидкости от 0.4 нл/ч до 106 мл/мин, точность задания расхода 0.35%) или двухканальным регулятором давления Elveflow OB1 (давление от –900 мбар до 6 бар) в системе обратной связи с кориолисовыми расходомерами BFS1+ (диапазон расходов от 0.1 до 200 г/час, точность измерения 2% от измеряемой величины). Перепад давления в микрофлюидном устройстве регистрируется манометрическими мембранными датчиками давления на основе пьезорезистивного эффекта Elveflow MPS (диапазон измерения от –1 до 6.9 бар, точность 0.2% от диапазона).

Визуализация режимов двухфазных течений.

В зависимости от скоростей потока, физических свойств жидкостей, свойств материала микроканала и его геометрии реализуются различные режимы течения. Для проведения скоростной визуализации режимов течения к микроскопу подключается скоростная камера pco.1200 hs (Германия) с разрешением матрицы 1 Мпикс (1280×1024 пикс.), размер пикселя 12×12 мкм²

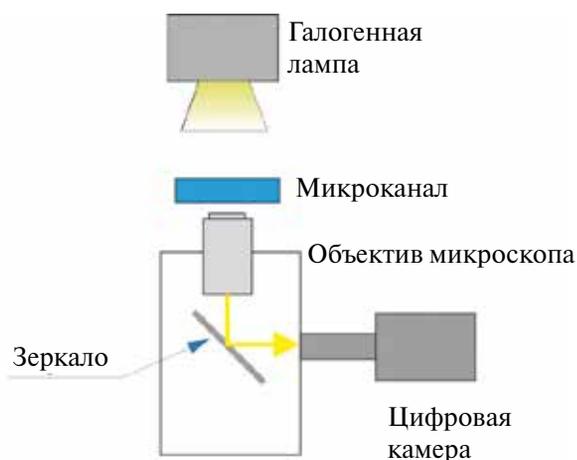


Рис. 2. Схема освещения и съемки для проведения визуализации режимов течения в микроканалах.

и частотой съемки до 1 кГц. Поток освещается галогенной лампой в проходящем свете (рис. 2), визуализация режимов течения проводится за счет разницы в показателях преломления фаз. Регистрация режимов течения проводится при вариации расходов несущей и дисперсной фаз с последующей их классификацией вручную либо с помощью нейронных сетей [14].

Методы цифровой трассерной визуализации с микронным разрешением (micro-PIV) и слежения за частицами (micro-PTV). Метод Micro-Particle Image Velocimetry (micro-PIV), впервые предложенный в работе [15], является бесконтактным методом измерения полей скорости в жидкостях и газах с микронным разрешением. В исследуемый поток добавляются трассерные частицы, которые следуют за потоком и делают его наблюдаемым. Суть метода заключается в регистрации двух или более изображений трассерных частиц и последующей их обработке для расчета смещения групп частиц, что позволяет построить векторное поле скорости. Для измерения полей скорости в потоках с высокими пространственными градиентами скорости, а также при невысокой концентрации трассеров более пригоден метод Micro Particle Tracking Velocimetry (micro-PTV). Основное отличие данного метода от метода micro-PIV заключается в расчете нерегулярного поля скорости по перемещению каждой из частиц, что позволяет получить более высокое пространственное разрешение.

Методы micro-PIV и micro-PTV реализованы на экспериментальном стенде с целью исследования гидродинамики и массообмена в однофазных и двухфазных течениях в микроканальных устройствах в составе измерительного комплекса “ПОЛИС” (разработка Института теплофизики СО РАН). Поток засеивается флуоресцентными трассерами средним диаметром от 1 до 3 мкм и освещается двойным импульсным Nd:YAG лазером с энергией в импульсе до 70 мДж и частотой повторения импульсов до 15 Гц. Свет лазера заводится в микроскоп через оптическое волокно. Для регистрации света, излученного частицами, без отраженного канала света используется дихроичное зеркало. Кросскорреляционная цифровая камера с разрешением 2048×2048 пикселей регистрирует изображения, которые затем передаются в персональный компьютер для дальнейшей обработки. Синхронизация работы системы осуществляется при помощи программируемого процессора. Управление экспериментом и обработка данных осуществляется с использованием пакета программного обеспечения

ActualFlow. Данное программное обеспечение предназначено для управления измерительным комплексом и совмещает в себе функции автоматизации процесса проведения эксперимента, обработки и визуализации данных, организации управления и хранения полученных данных на физическом носителе [16].

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции с микронным разрешением (micro-LIF). Лазерно-индуцированная флуоресценция (LIF) является методом для измерения полей концентраций или температур и основана на том, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуоресцентной краски или уменьшается с увеличением температуры. Для того чтобы получить количественную информацию о поле концентрации в микроканале, необходимо установить связь между интенсивностью флуоресценции и концентрацией флуорофора. Для этого пользуются калибровочной кривой, для построения которой исследуемый объем заполняют красителем в разных постоянных концентрациях с последующей регистрацией набора изображений на цифровую камеру. Такая процедура автоматически учитывает все особенности оптического тракта регистрирующей аппаратуры и возможные неоднородности возбуждающего излучения, которые невозможно учесть при построении аналитической калибровки.

Метод micro-LIF реализован на базе экспериментального стенда для исследования гидродинамики и массообмена в однофазных и двухфаз-

ных течениях в микроканальных устройствах. Для измерения полей концентраций с помощью метода micro-LIF в качестве осветителя используется ртутная лампа. Данный тип излучения постоянен во времени и позволяет избежать погрешности, связанной с нестабильностью энергии импульса, в случае применения лазера в качестве источника освещения. С помощью полосового зеленого светофильтра (максимум пропускания 546 нм, полуширина полосы пропускания 12 нм) из спектра излучения ртутной лампы пропускается зеленая длина волны для освещения потока, далее она попадает на дихроичное зеркало и, отражаясь, освещает микроканальное устройство. В качестве флуоресцентного красителя используется Родамин 6Ж. Свет, эмитированный флуоресцентным красителем, проходит через дихроичное зеркало, попадает на полосовой светофильтр и регистрируется цифровой камерой с разрешением 4 Мпикс, глубиной цвета 16 бит. Обработка полученных данных проводится в программном обеспечении ActualFlow.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЙ В ДВУХФАЗНЫХ ПРОТОЧНЫХ МИКРОРЕАКТОРАХ И МИКРОЭКСТРАКТОРАХ

Анализ размерностей для построения универсальной карты режимов течения. Режим течения обусловлен силами, преобладающими в системе при заданных значениях управляющих параметров. Основными режимами течения в микроканалах являются снарядный, капельный, параллельный и кольцевой (рис. 3). Для построения карт необходимо классифицировать режимы течения и обозначить области их существования либо границы перехода. Типичными параметрами построения карт режимов течения являются приведенные скорости несущей и дисперсной фаз. Однако карты режимов, построенные по приведенным скоростям фаз, подходят только для заданной системы жидкостей и геометрии каналов, используемых в конкретном эксперименте.

В общем случае для определения границ режимов и построения универсальных карт, применимых для произвольного набора жидкостей, геометрии каналов и управляющих параметров, в основном используются два подхода. Оба они имеют как преимущества, так и недостатки. Первый подход – построение полуэмпирических моделей с использованием различных упрощений и аппроксимаций в уравнениях сплошной среды.

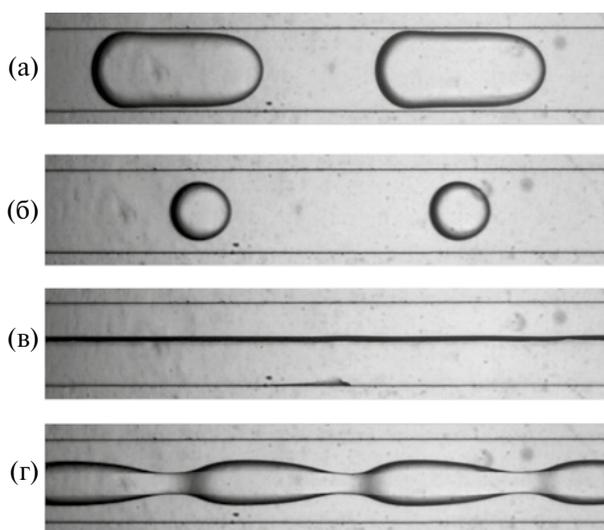


Рис. 3. Примеры характерных режимов течения ионная жидкость – вода в микроканале Т-типа: а) снарядный режим, б) капельный режим, в) параллельный режим, г) кольцевой режим с волновой границей [27].

Основным недостатком такого подхода является сложность исходных уравнений, для преодоления которой необходимо вводить упрощения физических моделей. Второй подход – использование анализа размерностей и поиск подходящих безразмерных комплексов и их степеней. Такой подход значительно облегчает проведение границ перехода между режимами течения. Однако поскольку образующиеся безразмерные комплексы не несут информации о механизме перехода, они чаще всего могут описать только те эксперименты, на основе которых были получены. Поэтому полученные безразмерные комплексы должны подвергаться тщательной проверке данными других исследований.

Для обобщения полученных экспериментальных данных был проведен анализ размерностей при течении несмешивающихся жидкостей в микроканалах [17]. Вначале определены основные параметры, влияющие на установление режима течения: плотность фаз, вязкость фаз, межфазное натяжение, гидравлический диаметр микроканала, приведенные скорости фаз. Физическими переменными, влияющими на течение, являются гидравлический диаметр микроканала D_h с шириной w и высотой h , определенный как

$$D_h = \frac{2wh}{w+h}, \text{ динамическая вязкость несущей фазы } \mu_c \text{ и дисперсной фазы } \mu_d, \text{ плотность несущей фазы } \rho_c \text{ и дисперсной фазы } \rho_d, \text{ межфазное натяжение } \sigma \text{ и среднерасходные (приведенные) скорости фаз через сечение микроканала } u_c \text{ и } u_d. \text{ Их размерности следующие:}$$

Их размерности следующие:

D_h	[м]	L
μ_c	[Па·с]	$ML^{-1}T^{-1}$
μ_d	[Па·с]	$ML^{-1}T^{-1}$
ρ_c	[кг/м ³]	ML^{-3}
ρ_d	[кг/м ³]	ML^{-3}
σ	[кг/с ²]	MT^{-2}
u_c	[м/с]	LT^{-1}
u_d	[м/с]	LT^{-1}

Здесь L, M и T представляют длину, массу и время соответственно. Всего имеем $n = 8$ параметров, которые выражаются $k = 3$ размерностями. Таким образом, из них можно составить $n - k = 5$ безразмерных комплексов. Предполагаем, что безразмерный комплекс, значение которого определяет переход от одного режима течения к другому, связан с физическими параметрами в виде степенной функции:

$$\Pi = A \cdot \rho_d^\alpha \cdot \rho_c^\beta \cdot \mu_d^\gamma \cdot \mu_c^\delta \cdot u_d^\varepsilon \cdot u_c^\zeta \cdot D_h^\eta \cdot \sigma^\theta.$$

Заменяя величины в приведенном выше выражении их единицами измерения, объединяя показатели степени при единицах измерения, получим следующую незамкнутую систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} \alpha + \beta + \gamma + \delta + \theta = 0 \\ -3\alpha - 3\beta - \gamma - \delta + \varepsilon + \zeta + \eta = 0 \\ -\gamma - \delta - \varepsilon - \zeta - 2\theta = 0. \end{cases}$$

Выразим значения степеней δ, η, θ через свободные параметры:

$$\begin{cases} \eta = \alpha + \beta \\ \theta = \alpha + \beta - \varepsilon - \zeta \\ \delta = -2\alpha - 2\beta + \varepsilon + \zeta - \gamma. \end{cases}$$

Таким образом, получаем:

$$\Pi = A \cdot \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{2\alpha + \gamma - \varepsilon} \cdot We_d^\varepsilon \cdot Oh_d^{\varepsilon - 2\alpha} \cdot We_c^\zeta \cdot Oh_c^{\zeta - 2\beta},$$

где $We = \frac{\rho u^2 D_h}{\sigma}$ – число Вебера, $Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho D_h}}$ – число Онезрге.

Переобозначив свободные параметры,

$$\begin{cases} \alpha_0 = 2\alpha + \gamma - \varepsilon \\ \beta_0 = \frac{\varepsilon}{2} \\ \gamma_0 = \varepsilon - 2\alpha \\ \delta_0 = \frac{\zeta}{2} \\ \varepsilon_0 = \zeta - 2\beta \end{cases},$$

получим следующий безразмерный комплекс, отвечающий за переход между режимами течения:

$$\Pi = A \cdot \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{\alpha_0} \cdot We_d^{\beta_0} \cdot Oh_d^{\gamma_0} \cdot We_c^{\delta_0} \cdot Oh_c^{\varepsilon_0}.$$

Анализируя экспериментальные данные о режимах течения в T-образных микроканалах для наборов жидкость–жидкость с различными физическими свойствами, в широком диапазоне безразмерных параметров, мы установили, что значения степеней $\alpha_0 = 0, \beta_0 = 0.4, \gamma_0 = 0.6, \delta_0 = -0.16, \varepsilon_0 = -0.24$ и параметра $A = 17.24$ дают наилучшее совпадение границы перехода между сегментированными и непрерывными режимами течения для разных наборов жидкостей в случае, когда вязкость дисперсной фазы меньше вязкости несущей фазы: при $\Pi > 1$ реализуется

Таблица 1. Диапазон безразмерных параметров в экспериментах по визуализации течений жидкость—жидкость в микроканалах Т-типа

	Несущая фаза	Дисперсная фаза
We	10^{-9} –0.1	10^{-9} –0.1
Oh	1.47–13.9	$8 \cdot 10^{-3}$ –8.1
Re	10^{-6} –1	10^{-5} –100
Ca	10^{-4} –1	10^{-6} –0.3

непрерывный режим течения, при $\Pi \leq 1$ – сегментированный режим течения. Кроме того, предложенный безразмерный комплекс был протестирован на данных других авторов [2, 19], показана его применимость для микроканалов Х- и Y-типа [20]. В табл. 1 представлены диапазоны чисел Вебера We и Онезорге Oh для течений, на которых был апробирован безразмерный критерий, а также числа Рейнольдса ($Re = \frac{\rho u D_h}{\mu}$) и

числа капиллярности ($Ca = \frac{\mu u}{\sigma}$), которые часто

используются для описания таких течений и характеризуют баланс сил инерции, вязкости и межфазного натяжения.

Для демонстрации использования критерия с целью определения границ существования режимов на рис. 4 приведена карта режимов тече-

ния различных пар несмешивающихся жидкостей, полученная по результатам наших экспериментов и экспериментов других авторов. Карта построена в координатах безразмерных критериев $We_c^{0.4} Oh_c^{0.6}$ для несущей (индекс c) и $We_d^{0.4} Oh_d^{0.6}$ дисперсной (индекс d) фаз. Линией на карте показана граница, разделяющая снарядный и капельный режимы с одной стороны и параллельный и кольцевой режимы с другой, т.е. $\Pi = 1$. В заданных координатах линия описывается как

$$We_d^{0.4} Oh_d^{0.6} = 0.058 \cdot (We_c^{0.4} Oh_c^{0.6})^{0.4}$$

и может использоваться для предсказания режимов течения любых пар несмешивающихся жидкостей с параметрами потока из заданного диапазона безразмерных величин We и Oh .

Применение нейронных сетей для построения карт режимов. На сегодняшний день еще не получено универсальное обобщение для переходов между непрерывными и сегментированными режимами для всех случаев микроканальных течений жидкость—жидкость. При отношении вязкостей дисперсной и несущей фаз больше единицы степени $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \delta_0, \epsilon_0$ и параметр A не определены. В последнее время большой интерес вызывает использование методов машинного обучения для построения экспертных систем или систем управления на основе обученной модели, прогнозирующей режим работы и параметры системы. Машинное обучение широко используется в научных исследованиях для решения проблем с неявной зависимостью от данных. Перспективным видится применение искусственных нейронных сетей для классификации режимов течения несмешивающихся жидкостей в прямоугольных Т-образных микроканалах в соответствии с экспериментальными параметрами.

На основе экспериментальных данных по визуализации режимов течения и данных из литературы была составлена база данных о режимах течения несмешивающихся жидкостей в Т-образных микроканалах, содержащая около 6000 записей. Все режимы течения были разделены на три класса: сегментированные, непрерыв-

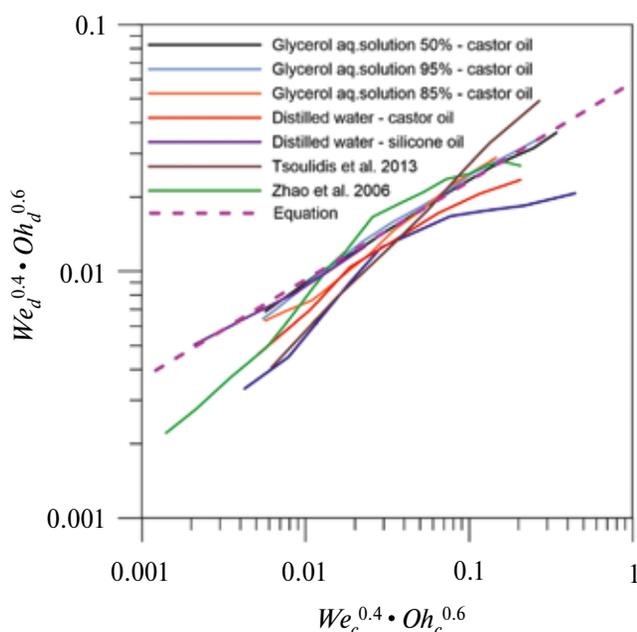


Рис. 4. Границы перехода между сегментированными (снарядный и капельный) и непрерывными (параллельный и кольцевой) режимами двухфазного течения в микроканале Т-типа для различных наборов несмешивающихся жидкостей, в том числе данные других авторов [2, 28].

ные и переходные. Для увеличения данных был применен алгоритм SMOTE [21]. Полносвязная нейронная сеть была обучена на 60% данных, а остальные 40% использовались для валидации и тестирования в равных пропорциях. Входными признаками для нейронной сети были числа Вебера и числа Онезорге непрерывной и дисперсной фаз. Предварительная обработка данных включала переход в логарифмическое пространство входных параметров. Нейронная сеть имела три скрытых слоя с 512, 256 и 16 нейронами. Выходной слой состоял из трех прогнозируемых значений, соответствующих непрерывному, сегментированному и переходному режимам течения. Прогнозируемый режим течения рассчитывался на основе максимального значения в выходном слое. Использовалась функция активации ReLU (выпрямленная линейная единица). При обучении нейронной сети в целях регуляризации применялось выпадение узлов с вероятностью 20%. На рис. 5 представлена матрица несоответствий фактических и прогнозируемых значений для тестового набора данных. Точность прогноза достигла 98%. В большинстве случаев все режимы течения были предсказаны правильно. Количество серьезных ошибок, когда сегментированный режим течения классифицируется как непрерывный и наоборот, составляет менее 5%.

Измерение распределений скорости внутри снарядов дисперсной фазы в двухфазных проточных микроэкстракторах и микроэкстракторах при на-

True	Segmented	1.1%	0	98.9%
	Transient	0	94.4%	5.6%
	Continuous	97.2%	0	2.8%
		Continuous	Transient	Segmented
		Pred		

Рис. 5. Матрица несоответствий фактических и прогнозируемых значений искусственной нейронной сети для классификации режима течения несмешивающихся жидкостей в Т-образных микроканалах для тестового набора данных.

ложении внешних возмущений. Гидродинамика снарядного режима течения является определяющей при разработке двухфазных проточных микрореакторов. Циркуляция скорости внутри снарядов и перемычек за счет возникновения Тэйлоровских вихрей в значительной степени повышает интенсивность массообмена и позволяет достичь одинаковых времен пребывания для реагентов в микрореакторе, что, в свою очередь, приводит к узким распределениям свойств синтезированных продуктов. В то же время в структуре течения внутри снарядов и перемычек могут возникать застойные зоны, которые могут приводить к неравномерному перемешиванию реагентов. Также при наличии симметричных вихрей Тейлора перенос вещества через ось симметрии существенно ограничен. Таким образом, возникает необходимость в интенсификации перемешивания и разрушении симметричных вихревых структур для повышения эффективности проточных двухфазных микрореакторов и микроэкстракторов. Одним из способов интенсификации является наложение на поток внешних возмущений давления. При этом важно знать влияние входных параметров на структуру течения. Для получения достоверных данных о структуре течения в снарядах и перемычках с высоким пространственным разрешением необходимы измерения полей скорости внутри снарядов и перемычек.

Поля скорости в снарядах характеризуются областями с высокими градиентами, поэтому предпочтительным является использование метода *micro*-PTV, основанного на отслеживании отдельных частиц, а не групп, как в методе *micro*-PIV. Алгоритм расчета вектора скорости включает три основных этапа: идентификация частиц, алгоритм релаксации и коррекция результатов. Подробное описание алгоритма релаксации представлено в [22]. На заключительном этапе проводится коррекция результатов по максимуму корреляционной функции [23].

Для отработки фазово-осредненного метода *micro*-PTV и исследования влияния внешних возмущений на двухфазные потоки было проведено измерение полей скорости внутри снарядов дисперсной фазы при наложении синусоидальных пульсаций давления на снарядное течение несмешивающихся жидкостей в микроканале Т-типа. Характерные размеры микроканала были такими же, как и в случае измерений в однофазном потоке: размеры подводящих каналов 200 x 200 мкм и выходного 200 x 400 мкм. В качестве рабочих жидкостей использовали

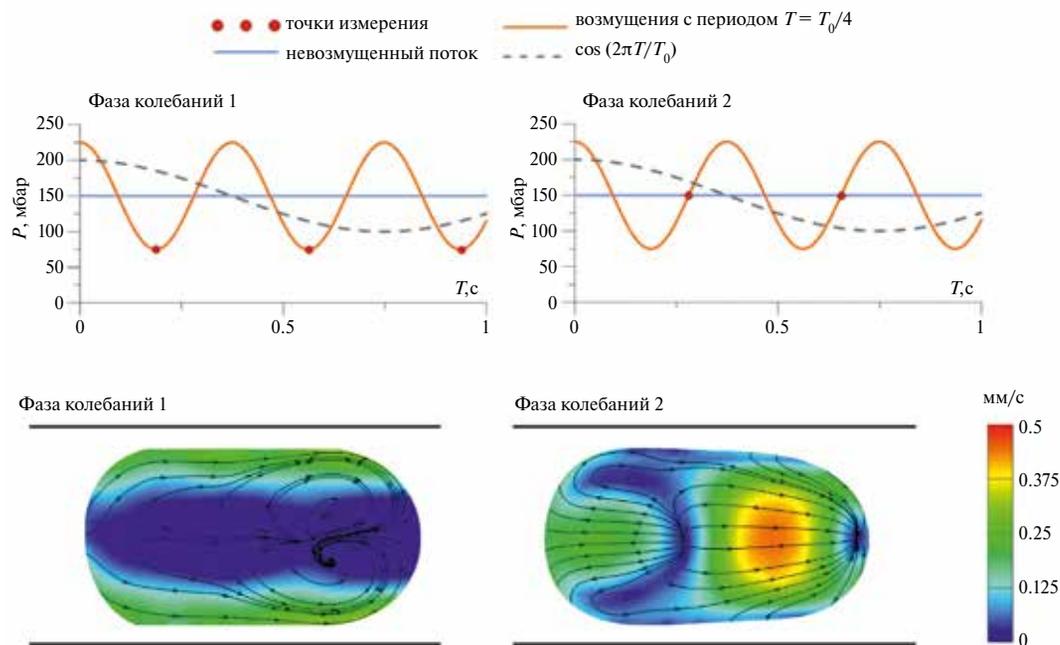


Рис. 6. Поля скорости и линии тока внутри снарядов дисперсной фазы при наложении внешних возмущений на поток. Измерения выполнены в различные фазы колебаний сигнала возмущения.

касторовое масло с вязкостью $\mu_{\text{км}} = 0.65$ Па·с (несущая фаза) и воду (дисперсная фаза). Такой набор жидкостей характеризуется относительно низким отношением вязкостей дисперсной жидкости к несущей ($\mu_{\text{д}}/\mu_{\text{км}} \approx 0.0014$) при межфазном натяжении $\sigma = 16.5$ мН/м. На рис. 6 показаны поля скорости и линии тока, соответствующие различным фазам колебаний сигнала возмущения. Частота сигнала возмущения была в четыре раза выше собственной частоты отрыва снарядов, а амплитуда колебаний давления при этом составляла $A = P_{\text{max}} - P_{\text{min}} = 150$ мбар, что равно среднему давлению в рассматриваемом режиме $A = P_{\text{avg}}$. Ранее было показано, что на частотах меньше собственной длина снарядов зависит от амплитуды и частоты возмущающего сигнала [24]. В то время как на частотах больше собственной длина снарядов определяется геометрией канала и средними значениями расходов, как в невозмущенном потоке. Поэтому частота возмущений была выбрана больше собственной частоты отрыва снарядов для изменения структуры потока внутри них без существенного влияния на размер и длину. Измерения полей скорости были синхронизированы с фазами сигнала возмущения. Видно, что структура потока значительно меняется при изменении фазы колебаний. Такое воздействие на линии тока, приводящее к их значительному перераспределению, может использоваться для интенсификации массообмена и перемешива-

ния внутри снарядов при проектировании микрореакторов и микроэкстракторов.

Измерение локального коэффициента массообмена и эффективности экстракции в микроэкстракторах с помощью метода micro-LIF. Проведение экстракции в снарядном режиме течения несмешивающихся жидкостей является эффективным способом интенсификации массопереноса за счет циркуляции жидкости внутри снарядов и перемычек. Разработана методика локальной оценки эффективности экстракции и объемного коэффициента массообмена при снарядном режиме течения несмешивающихся жидкостей в микроканалах на основе метода micro-LIF. В качестве флуоресцентного красителя – экстрагируемого вещества использовался Родамин 6Ж. Объемный коэффициент массообмена и эффективность экстракции вычислялись по следующим формулам:

$$k_L a = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{C_c^{in} - C_c^*}{C_c^{out} - C_c^*} \right),$$

$$E = \frac{C_c^{out}}{C_c^*},$$

где C_c^{in} и C_c^{out} – измеренная концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте (несущей фазе) на входе и выходе исследуемого участка микроканала, C_c^* – равновесная концентрация, τ – время пребывания. Для расчета объемного коэффициента массообмена необходимы значе-

ния коэффициента распределения экстрагируемого вещества для исследуемых наборов несмешивающихся жидкостей:

$$K = \frac{C_c^*}{C_d^*},$$

где C_c^* и C_d^* – равновесные концентрации в несущей и дисперсной фазе соответственно.

В то время как в ряде работ по исследованию массообмена принимается, что коэффициент распределения велик и остаточной концентрацией экстрагируемого вещества в дисперсной фазе можно пренебречь, данный подход вносит большую неопределенность в вычисление объемного коэффициента массообмена. Для определения коэффициента распределения использовались смеси рафината с экстрагируемым веществом в различных концентрациях. Экстрагент и рафинат приводились в состояние равновесия посредством перемешивания в лабораторном стакане с магнитной мешалкой в течение 48 ч, разделение фаз проводилось в течение нескольких дней. Остаточная концентрация экстрагируемого вещества в рафинате определялась с помощью метода лазерно-индуцированной флуоресценции в микроканале. Полученные после разделения фаз растворы экстрагента с экстрагирующим веществом в известных концентрациях были использованы для построения калибровочной кривой зависимости интенсивности свечения от концентрации вещества для дальнейших экспериментов по определению коэффициентов массообмена. Калибровочная кривая зависимости зарегистрированной интенсивности свечения флуорофора от концентрации строилась в каждой точке измерительной области (попиксельная калибровка), для того чтобы учесть пространственную неравномерность освещения (рис. 7).

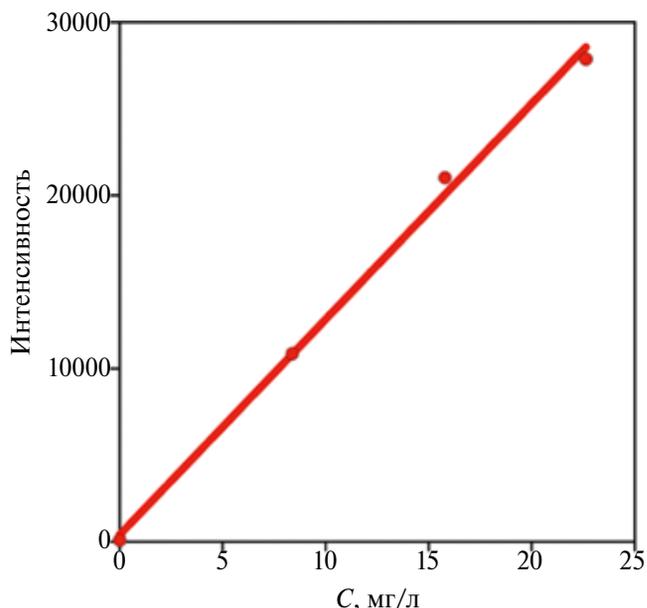


Рис. 7. Калибровочная кривая зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации красителя в экстрагенте.

На рис. 8 представлены поля концентрации в перемычках несущей фазы для различных расходов дисперсной и несущей фаз на расстояниях 5, 7.5, 10 и 15 мм от входа в Т-образный микроканал. Шкала концентрации красителя нормирована на равновесную концентрацию, рассчитанную для заданных отношений расходов фаз с учетом коэффициента распределения. Установлено, что при отношениях расходов несущей и дисперсной фаз, близких к единице, на этапе формирования снарядов возникает существенная неравномерность распределения экстрагируемого вещества, которая сохраняется вниз по потоку на расстояние вплоть до 80 калибров. Эффективность экстракции достигала 30% на расстоянии 5 мм от входа в микрока-

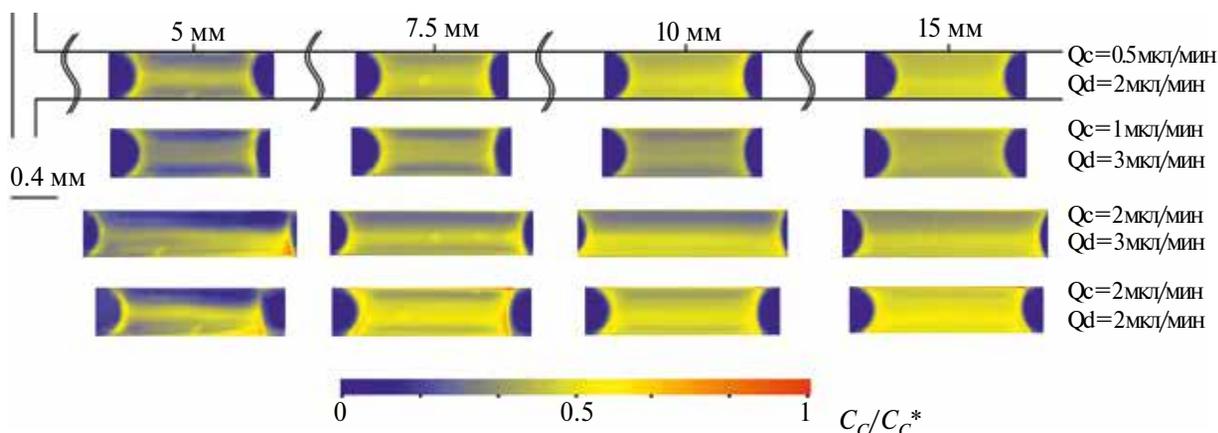


Рис. 8. Поля концентрации в перемычках несущей фазы на различных расстояниях от входа в Т-образный микроканал при вариации расходов несущей и дисперсной фаз.

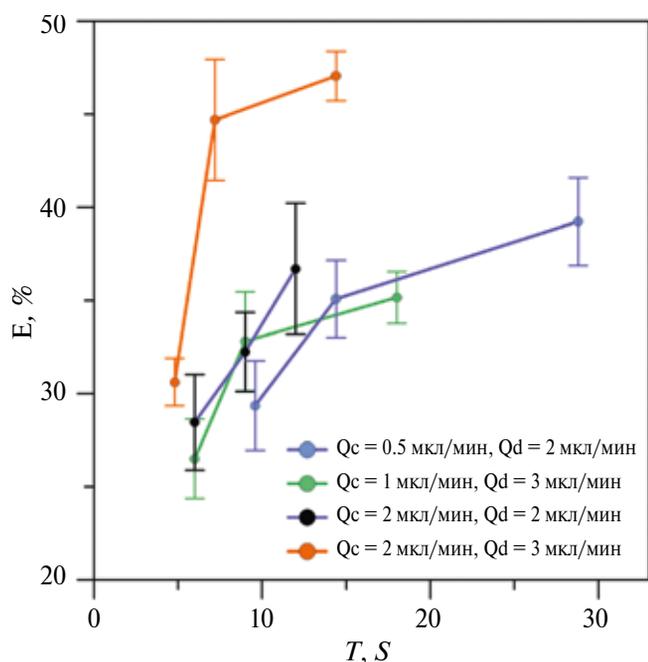


Рис. 9. Эффективность экстракции в снаряжном режиме течения в зависимости от времени пребывания.

нал. На рис. 9 представлена зависимость эффективности экстракции от времени пребывания для различных расходов несущей и дисперсной фаз. Время пребывания рассчитывалось из приближения скорости снаряда суммарной среднерасходной скоростью фаз. Видно, что увеличение суммарного расхода фаз приводит к интенсификации массооб-

мена, что связано с повышением циркуляции скорости внутри снарядов и перемычек.

Преимущество разработанного подхода заключается в его бесконтактности и локальности, что позволяет строить корреляционные зависимости между структурой потока и эффективностью массопередачи, кроме того, данная методика позволяет визуализировать линии тока и эффективность межселевого переноса в снарядах и перемычках.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЙ В ОДНОФАЗНОМ МИКРОРЕАКТОРЕ Т-ТИПА

Измерение полей скорости в однофазном проточном микрореакторе. Проведены измерения полей скорости в микромиксере Т-типа с помощью метода *micro-PIV*. В качестве рабочего участка использовался микромиксер Т-типа с поперечным сечением входных каналов 200 x 200 мкм и поперечным сечением выходного канала 200 x 400 мкм. Длина входных и выходного канала 5 мм. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Жидкость засеивали маркированными Родамином Б флуоресцентными микротрасерами средним диаметром 2 мкм, плотностью 1.05 г/см³. Объемная плотность засева потока равнялась 0.06%. Поток жидкости создавался

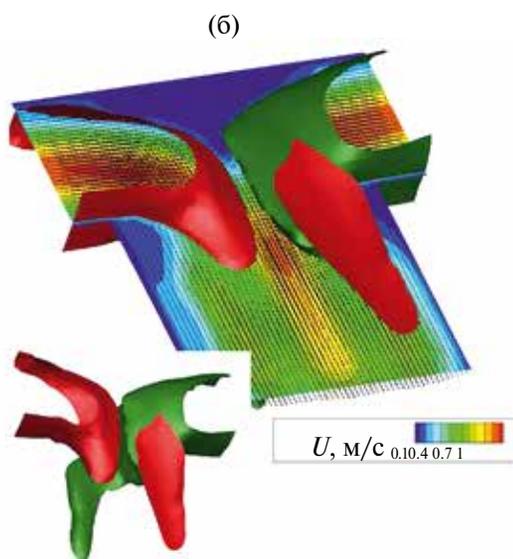
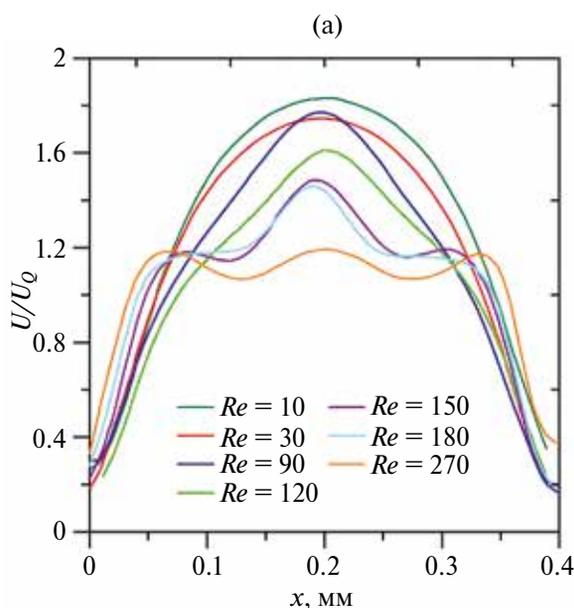


Рис. 10. а) нормированные на среднерасходную скорость профили скорости в центральном сечении Т-микромиксера при различных числах Рейнольдса. Расстояние от торца канала $l = 3.5 D_h$; б) среднее поле скорости в центральном сечении Т-канала и изоповерхности средней поперечной скорости, построенные по полям скорости, измеренным в пяти сечениях микроканала при числе Рейнольдса 186.

с помощью шприцевого насоса с одинаковыми расходами в каждом из входных каналов. Измерения проводили в трех различных областях выходного канала, таким образом, были проведены измерения на расстоянии 7 калибров от торца микромиксера. Измерения проводили в центральном сечении микромиксера, а также на расстоянии ± 33 мкм от центрального сечения и на расстоянии ± 66 мкм от центрального сечения. Число Рейнольдса в экспериментах варьировалось от 10 до 300. Для каждой серии измерений было заснято 500 пар изображений. Время между кадрами варьировалось от 5 мкс до 150 мкс.

На рис. 10а представлены нормированные на среднерасходную скорость профили скорости в центральном сечении микроканала на расстоянии 3.5 калибра от его торца. При малых числах Рейнольдса наблюдается безвихревое ламинарное течение жидкостей, профиль скорости в центральном сечении канала близок к профилю Пуазейля. Увеличение числа Рейнольдса до 90 приводит к увеличению числа Дина, что способствует формированию вторичных течений в канале – возникает пара вихрей, однако плоскость симметрии в канале не нарушается. Об этом свидетельствует изменение профиля скорости, происходит его “поджатие” за счет возникновения нормальной к плоскости измерения скорости. При $Re \geq 150$ на профиле скорости появляются перегибы (вторая производная равна нулю), связанные с возникновением S-образной структуры в течении – течение из вихревого переходит в “захватывающий” режим, при этом теряя симметричность относительно центральной оси микроканала. На рис. 10б показано среднее поле скорости в центральном сечении микроканала и изоповерхности средней поперечной скорости, полученные по полям скорости в пяти сечениях микроканала, равноудаленных симметрично вверх и вниз от центральной плоскости канала. Изоповерхности постоянной поперечной скорости обозначены красным ($V = 0,4$ Q/S) и зеленым цветом ($V = -0,4$ Q/S). Несимметричность изоповерхностей поперечной скорости также свидетельствует о возникновении S-образной структуры.

Измерение полей концентрации в однофазном проточном микрореакторе, определение эффективности перемешивания. Проведено исследование смешения жидкостей в микромиксере Т-типа с помощью метода *micro-LIF*. При измерении полей концентраций в один из входных каналов Т-канала подавалась дистиллированная вода,

в другой входной канал подавался водный раствор Родамина 6Ж в концентрации 60 мг/л. Число Шмидта $Sc = \frac{\nu}{D}$, где ν – кинематическая вязкость, D – коэффициент диффузии красителя, равнялось 2156. В эксперименте исследовались режимы течения при Re от 10 до 300 с шагом 30. Для каждого режима было снято 500 изображений. Затем изображения усреднялись, из среднего вычитался шум камеры. На рис. 11а представлены поля концентрации в микроканале для чисел Рейнольдса 10, 150 и 300.

Измерения полей концентрации в микромиксерах и микрореакторах проводятся с целью оценки эффективности перемешивания, полученного в данных устройствах. Для расчета эффективности перемешивания по экспериментальным данным (измеренным полям концентраций) использовалась интенсивность сегрегации, определяемая как:

$$I = \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2},$$

где $\sigma^2 = \frac{1}{|V|} \int_V (C - \bar{C})^2 dV$ – среднеквадратичное

отклонение концентрации вещества от среднего значения концентрации \bar{C} в объеме, $\sigma_0^2 = \bar{C}(C_{max} - \bar{C})$ – максимально возможное

среднеквадратичное отклонение для смешения жидкостей с концентрациями 0 и C_{max} .

Для оценки эффективности перемешивания I_M используется формула:

$$I_M = 1 - \sqrt{I}.$$

Так, если I_M равно 1, то жидкость полностью перемешанная, если I_M равно 0, жидкость является полностью сегрегированной.

На рис. 11в представлены графики зависимости эффективности перемешивания в Т-канале от расстояния от входа в смешивающий канал при числах Рейнольдса 10, 120, 150 и 300. При малых числах Рейнольдса течение ламинарное безвихревое, и поперечный оси канала перенос примеси происходит только за счет диффузии. При увеличении числа Рейнольдса возникают вихри Дина с сохранением симметрии течения, которые приводят лишь к небольшому увеличению эффективности перемешивания (см. зависимости для $Re = 10$ и $Re = 120$). При достижении $Re = 150$ происходит переход в “захватывающий” режим, структура течения теряет симметрию, эффективность перемешивания в канале резко возрастает, что связано с возникновением S-образной слоистой структу-

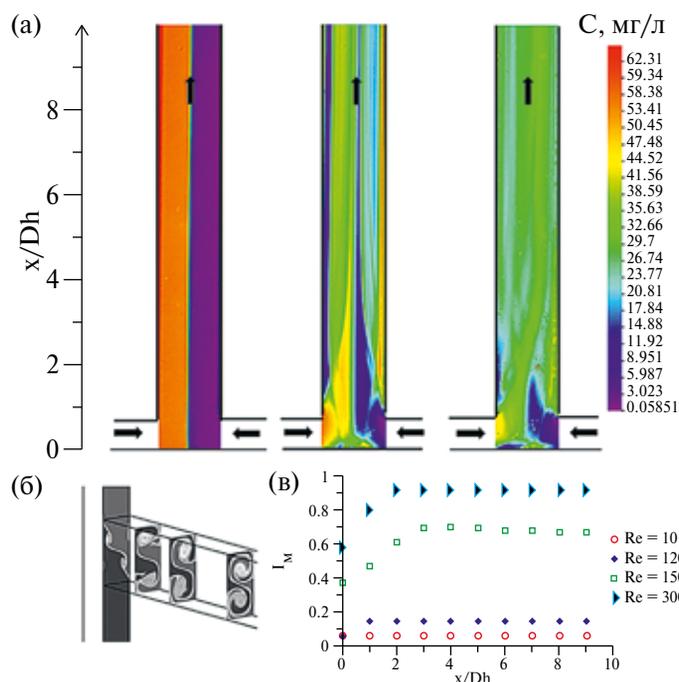


Рис. 11. а) Поля концентрации в выходном канале Т-миксера. Слева: $Re = 10$, в центре: $Re = 150$, справа: $Re = 300$; б) изолинии концентрации красителя в четырех поперечных сечениях микроканала, $Re = 186$, данные численного моделирования [25]; в) эффективность перемешивания в зависимости от расстояния от входа в микроканал при различных числах Рейнольдса.

ры в микроканале, визуализация которой представлена на рис. 11б по данным численного моделирования [26]. При $Re = 300$ эффективность перемешивания на 9 калибрах канала достигает 0.9. Стоит отметить, что использование метода micro-LIF дает завышенные значения эффективности перемешивания при $Re > 150$, так как он позволяет проводить регистрацию только осредненных по глубине канала полей концентраций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты применения современных экспериментальных методов исследования гидродинамики и массообмена в микроканалах для построения фундаментальных основ эффективных микрореакторов и микроэкстракторов.

Проведена визуализация режимов течения для наборов несмешивающихся жидкостей с различными физическими свойствами в Т-образных микроканалах. Все режимы течения разделены на два класса: непрерывный (параллельный, кольцевой) и сегментированный (снарядный, капельный). Для предсказания класса режима течения несмешивающихся жидкостей для произвольного набора управляющих параметров (физических свойств рабочих жидкостей,

геометрии микрореактора и расходов фаз) применен анализ размерностей и построение универсальных режимных карт. Показано, что комбинация чисел Вебера и Онезорге дисперсной и несущей фаз позволяет для разных микроканалов и наборов жидкостей устанавливать границу между сегментированными и непрерывными классами режимов течения в широком диапазоне параметров при отношении вязкости дисперсной и несущей фаз меньше 1.

Применение нейросетевых алгоритмов для большого объема экспериментальных данных является альтернативным подходом для предсказания режимов течения. В этом случае на вход нейронной сети подается набор управляющих параметров (в нашем случае это расходы фаз в микрореакторе, физические свойства фаз и гидравлический диаметр микрореактора), а на выходе нейронной сети мы получаем режим течения. Нами показано, что точность предсказаний класса режима течения может составлять до 98%.

С применением метода micro-PIV исследован снарядный режим течения несмешивающихся с наложением внешних пульсаций давления дисперсной фазы. Показано, что в условиях периодических пульсаций поле скорости внутри снаряда также меняется периодически и конфигурация линий тока зависит от фазы колебаний, что мож-

но использовать для интенсификации массопереноса в проточных микрореакторах с двухфазными потоками. С помощью метода *micro-LIF* для двухфазного микроэкстрактора в снаряжном режиме течения показано, что несмотря на близкие значения эффективности экстракции коэффициенты массообмена при высоких суммарных расходах фаз значительно увеличиваются в связи с малым временем пребывания.

С использованием методов *micro-PIV* и *micro-LIF* для однофазного потока в микромиксере Т-типа было продемонстрировано несколько режимов течения в диапазоне чисел Рейнольдса $10 < Re < 300$. Показано, что в диапазоне чисел Рейнольдса $120 < Re \leq 150$ возникает неустойчивость в зоне смешения, приводящая к развитию двух ламинарных вихрей, направленных вдоль потока, при этом эффективность перемешивания резко увеличивается.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные методики разработаны в рамках государственного задания ИТ СО РАН. Применение искусственных нейронных сетей для прогнозирования режима течения и метода *micro-PTV* для исследования влияния внешних возмущений на структуру течения внутри рядов выполнено в рамках гранта РНФ 21-79-10307.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D_h	гидравлический диаметр микроканала, м
μ	динамическая вязкость жидкостей, Па·с
ρ	плотность жидкостей, кг/м ³
σ	межфазное натяжение, Н/м
u	приведенная скорость фазы, м/с
We	число Вебера
Oh	число Онезорге

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdollahi A., Sharma R.N., Vatani A.* Fluid flow and heat transfer of liquid-liquid two phase flow in microchannels: A review // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 2017. V. 84. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.03.010>
2. *Zhao Y., Chen G., Yuan Q.* Liquid-Liquid Two-Phase Flow Patterns in a Rectangular Microchannel // *AICHE J.* 2006. V. 52. P. 4052–4060.
3. *Foroughi H., Kawaji M.* Viscous oil-water flows in a microchannel initially saturated with oil: Flow patterns and pressure drop characteristics // *Int. J. Multiph. Flow.* 2011. V. 37. P. 1147–1155. <https://doi.org/10.1016/j.jmultiphaseflow.2011.06.004>
4. *Waelchli S., Rudolf von Rohr P.* Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors // *Int. J. Multiph. Flow.* 2006. V. 32. P. 791–806. <https://doi.org/10.1016/j.jmultiphaseflow.2006.02.014>
5. *Kashid M., Kiwi-Minsker L.* Quantitative prediction of flow patterns in liquid-liquid flow in micro-capillaries // *Chem. Eng. Process Process Intensif.* 2011. V. 50. P. 972–978. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.07.003>
6. *Garstecki P., Fuerstman M.J., Stone H.A., Whitesides G.M.* Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - Scaling and mechanism of break-up // *Lab Chip.* 2006. V. 6. P. 437–446. <https://doi.org/10.1039/b510841a>
7. *De Menech M., Garstecki P., Jousse F., Stone H.A.* Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction // *J. Fluid Mech.* 2008. V. 595. P. 141–161. <https://doi.org/10.1017/S002211200700910X>
8. *Xu J.H., Li S.W., Tan J., Luo G.S.* Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: From squeezing to dripping // *Microfluid Nanofluidics.* 2008. V. 5. P. 711–717. <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0306-4>
9. *Dore V., Tsaoulidis D., Angeli P.* Mixing patterns in water plugs during water / ionic liquid segmented flow in microchannels // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 80. P. 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.030>
10. *Anna S.L., Bontoux N., Stone H.A.* Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 364–366. <https://doi.org/10.1063/1.1537519>
11. *Ma S., Sherwood J.M., Huck W.T.S., Balabani S.* On the flow topology inside droplets moving in rectangular microchannels // *Lab Chip.* 2014. V. 14. P. 3611–3620. <https://doi.org/10.1039/C4LC00671B>
12. *Abiev R.S., Butler C., Cid E. et al.* Mass transfer characteristics and concentration field evolution for gas-liquid Taylor flow in milli channels // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 1331–1340. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.046>
13. *Abiev R.S.* Mathematical model of two-phase Taylor flow hydrodynamics for four combinations of non-Newtonian and Newtonian fluids in microchannels // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 247. P. 116930. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116930>
14. Ягодницына А. Создание системы онлайн-мониторинга режима течения несмешивающихся жидкостей в микроканалах. In: XXXVIII Сибирский теплофизический семинар, посвященный 65-летию Института теплофизики им. С.С.Кутателадзе СО РАН. Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодых ученых. Труды кон-

- ференции. Новосибирск, 2022. С. 329–332.
15. *Santiago J.G., Wereley S.T., Meinhart C.D. et al.* A particle image velocimetry system for microfluidics // *Exp. Fluids*. 1998. V. 25. P. 316–319.
<https://doi.org/10.1007/s003480050235>
 16. *Ахметбеков Е.К., Бильский А.В., Ложкин Ю.А. и др.* Система управления экспериментом и обработки данных, полученных методами цифровой трассерной визуализации (ActualFlow) // *Вычислительные методы и программирование*. 2006. № 7. С. 79–85.
 17. *Yagodnitsyna A.A., Kovalev A.V., Bilsky A.V.* Flow patterns of immiscible liquid-liquid flow in a rectangular microchannel with T-junction // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 303. P. 547–554.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.023>
 18. *Kovalev A.V., Yagodnitsyna A.A., Bilsky A.V.* Determination of the transition boundary between segmented and continuous flow patterns in microfluidic liquid-liquid flows using dimensional analysis // *Thermophys. Aeromechanics*. 2021. V. 28. P. 827–833.
<https://doi.org/10.1134/S086986432106007X>
 19. *Tsaoulidis D., Dore V., Angeli P. et al.* Flow patterns and pressure drop of ionic liquid-water two-phase flows in microchannels // *Int. J. Multiph. Flow*. 2013. V. 54. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.02.002>
 20. *Darekar M., Singh K.K., Mukhopadhyay S., Shenoy K.T.* Liquid-liquid two-phase flow patterns in Y-junction microchannels // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 12215–12226.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03164>
 21. *Chawla N.V., Bowyer K.W., Hall L.O., Kegelmeyer W.P.* SMOTE: synthetic minority over-sampling technique // *J. Artif. Intell. Res.* 2011. V. 16. P. 321–357.
<https://doi.org/10.1613/jair.953>
 22. *Theunissen R., Stitou A., Riethmuller M.L.* A novel approach to improve the accuracy of PTV methods. 12th Int Symp Appl Laser Tech to Fluid Mech Lisbon, Port 12–15, 2004.
 23. *Akhmetbekov Y.K., Markovich D.M., Tokarev M.P.* Study of the PTV method with individual particle correlation correction // *Comput. Technol.* 2010. V. 15. P. 57–72.
 24. *Ковалев А.В., Ягодницына А.А., Бильский А.В.* Влияние синусоидальных пульсаций расхода дисперсной фазы на характеристики течений вязких несмешивающихся жидкостей в микроканале Т-типа // *Прикладная механика и техническая физика*. 2023. Т. 64. № 3. С. 20–31.
<https://doi.org/10.15372/pmtf202215175>
 25. *Danckwerts P.V.* The definition and measurement of some characteristics of mixtures // *Appl. Sci. Res. Sect. A*. 1952. V. 3. P. 279–296.
<https://doi.org/10.1007/BF03184936>
 26. *Minakov A., Yagodnitsyna A., Lobasov A. et al.* Study of fluid flow in micromixer with symmetrical and asymmetrical inlet conditions // *La Houille Blanche*. 2013. P. 12–21.
<https://doi.org/10.1051/lhb/2013038>
 27. *Yagodnitsyna A.A., Kovalev A.V., Bilsky A.V.* Ionic liquid-water flow in T-shaped microchannels with different aspect ratios // *Chem. Eng. Res. Des.* 2020. V. 153. P. 391–400.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.008>
 28. *Tsaoulidis D., Dore V., Angeli P. et al.* Flow patterns and pressure drop of ionic liquid-water two-phase flows in microchannels // *Int. J. Multiph. Flow*. 2013. V. 54. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.02.002>

УДК 536.46+51.7

ДВУХУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТА ИЗ ПОРОШКОВ Ti-Al-Fe₂O₃ В 3D-ТЕХНОЛОГИИ

© 2024 г. А. Г. Князева^{а, *}, О. Н. Крюкова^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 18.02.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Предложена двухуровневая модель синтеза композита из порошков, способных к химическим превращениям. Процесс управляется лазерным воздействием. Химические превращения моделируются на масштабном уровне частиц (в реакционной ячейке), где учитывается контролирующая роль диффузии в механизме реакций. Задача для реакционной ячейки решается аналитически, что удобно при численной реализации всей модели. Продемонстрирована роль важных параметров – плотности мощности луча лазера, ширины сканирования и даны параметры, характеризующие потери тепла. Показана возможность управления фазовой структурой.

Ключевые слова: синтез композита, управление лазером, двухуровневая модель, реакционная ячейка, плавление, эволюция состава

DOI: 10.31857/S0040357124030041 **EDN:** BWJKSQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы получили развитие комбинированные лазерные и электронно-лучевые технологии, в которых формирование состава происходит непосредственно в процессе создания изделия или синтеза покрытия [1]. Большой интерес в комбинированных технологиях вызывают сплавы и композиты на основе Ti и Al. Ни для кого не секрет, что интерметаллидные сплавы на основе Ti–Al являются одним из наиболее ценных материалов в аэрокосмической и автомобильной промышленности благодаря привлекательному сочетанию низкой плотности, отличных механических свойств [2]. Однако их применение ограничено температурами до 873–973 К из-за склонности к окислению при более высоких температурах [3]. Сочетание низкой плотности, низкого модуля Юнга, хороших механических свойств, хорошей коррозионной стойкости и высокой биосовместимости делает титановые сплавы одним из наиболее востребованных материалов для биомедицинских имплантатов [4]. Модификация поверхностей сплавов с помощью упрочняющих частиц или синтеза металломатричных композитов на основе сплавов Ti–Al [5–9] по-

могает решить многие проблемы. Фазовый состав продукта синтеза в подобных технологиях далек от равновесного, а кинетические закономерности не очевидны, что не поддается объяснению с традиционной точки зрения. Поскольку непосредственное наблюдение эволюции фазового состава в технологии проблематично, на помощь приходит математическое моделирование, сопоставление результатов которого с данными эксперимента позволяет говорить о сложных механизмах процесса. “Предсказание” изменения состава на основе равновесной термодинамики или по расчетам поля температуры и динамики стационарной ванны расплава не учитывает особенностей технологий и взаимовлияния процессов разной физической природы, даже если при этом используются современные популярные методы [10, 11], требующие много информации о свойствах (точность определения которых невелика) и содержащие множество параметров с нечетко определенным смыслом.

Для того чтобы исследовать особенности формирования состава композита в неравновесных условиях лазерной технологии, в настоящей работе предложена двухуровневая модель, учиты-

вающая диффузионный механизм химических реакций на уровне частиц порошка.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Общая постановка проблемы. Полагаем, что на поверхности плоской подложки расположена смесь порошков $Ti+Al+Fe_2O_3$, которую опишем в приближении эффективной сплошной среды. Нагрев плоского слоя осуществляется лазерным или электронным лучом; за время наблюдения формируется тонкий прогретый слой, толщина которого сравнима с характерным тепловым масштабом. В процессе продвижения источника за ним формируется область прогрева, ванна расплава и зона термического влияния, основные процессы в которых протекают однородно по толщине. Возможные потери тепла в подобных моделях учитываются в изменении плотности мощности внешнего источника тепла и за счет слагаемого, формально подобного закону конвективного теплообмена. Для исследования качественных закономерностей полагаем, что все свойства являются некоторыми средними и/или рассчитанными при некоторой характерной для процесса температуре. В настоящей работе для описания физико-химических процессов, происходящих в тонком поверхностном слое в условиях управляемого синтеза покрытия на подложке, используем двумерную модель, которая включает тепловую подзадачу и диффузионно-кинетическую подзадачу, связанные между собой.

Тепловая задача. Двумерное уравнение теплопроводности имеет вид:

$$cp \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + W_{ch} + W_{ext} - H, \quad (1)$$

где $H = \alpha_{eff}(T - T_0) + \sigma_0 \varepsilon_{eff}(T^4 - T_w^4)$ – суммарные потери тепла; $\alpha_{eff}(T - T_0)$ – потери тепла за счет конвекции (лазерное управление процессом происходит в атмосфере инертных газов; α_{eff} – эффективный коэффициент теплоотдачи; дополнительные потери тепла в подложку или в основной материал можно учесть как формальное увеличение этого коэффициента); слагаемое $\sigma_0 \varepsilon_{eff}(T^4 - T_w^4)$ описывает потери тепла по закону Стефана–Больцмана; σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана; ε_{eff} – эффективная степень черноты поверхности. Слагаемое W_{ch} отражает суммарное тепловыделение вследствие химических реакций и зависит от решения диффузион-

но-кинетической задачи, которая будет описана ниже.

Распределение энергии в луче лазера опишем законом Гаусса:

$$W_{ext} = (1 - f_L) \frac{W_0}{k S_L h} \exp \left[- \frac{(x - x_0 - V_{L,x}t)^2 + (y - y_0 - V_{L,y}t)^2}{R_L^2} \right],$$

где W_0 – мощность излучения лазера ($Вт = Дж/с$); S_L – эффективная площадь пятна нагрева; h – толщина пластины; k – коэффициент сосредоточенности лазерного излучения (при численном моделировании служит для согласования с экспериментом); f_L – коэффициент отражения лазерного излучения; $V_{L,x}$ и $V_{L,y}$ – скорости движения луча лазера вдоль обрабатываемой поверхности (задаются с помощью простого алгоритма так же, как и в эксперименте); x_0, y_0 – координаты точки, с которой лазерный луч начинает движение; R_L – эффективный радиус луча лазера.

В окрестности температуры плавления T_m теплоемкость вещества значительно изменяется. Простейший вариант учета скрытой теплоты плавления и состоит в учете изменения теплоемкости [12]:

$$cp = \rho_s L_m \delta(T - T_m) + \begin{cases} (cp)_s, & T < T_m; \\ (cp)_L, & T \geq T_m, \end{cases} \quad (2)$$

где L_m – скрытая теплота плавления; $\delta(T - T_m)$ – дельта-функция Дирака (в расчетах она заменяется дельта-образной функцией при условии выполнения закона сохранения энергии при плавлении); индекс “s” относится к твердой фазе; “L” – к жидкой. В данной работе легкоплавким компонентом является алюминий, поэтому за температуру плавления T_m принимается температура плавления алюминия. К описанию плавления возможны и другие подходы.

Так как толщина пластины h много меньше ширины L_y и длины L_x , то потерями тепла с торцов пластины можно пренебречь. Тогда граничные условия к уравнению (1) примут вид:

$$x = 0, x = L_x : \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad (3)$$

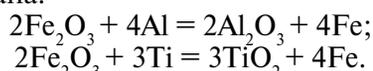
$$y = 0, y = L_y : \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (4)$$

В начальный момент времени $t = 0$ имеем $T = T_0$.

Химическое тепловыделение W_{ch} и состав в каждой точке макрообразца определяется из решения отдельной задачи. Она может быть сформулирована разными способами. Поскольку де-

тальная кинетика реакций для данной системы в неравновесных условиях лазерного синтеза не очевидна, ограничим эту часть задачи некоторой суммарной реакционной схемой, включающей стадию формирования упрочняющих частиц и стадию формирования матрицы. Для учета особенностей реакций на уровне частиц порошка рассмотрим отдельную диффузионно-кинетическую задачу.

Описание эволюции состава. В системе $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ принципиально возможны две основные реакции с образованием оксидов алюминия и титана:



Реакции этого типа наиболее экзотермические, по сравнению с иными реакциями, возможными в смеси. Однако полагаем, что более мелкие частицы титана быстро растворяются в расплаве алюминия, так что к началу взаимодействия оксидной частицы с расплавом можно представить такую ситуацию: в центре расплава $\text{Al} + \text{Ti}$ находится частица оксида железа. Далее идет реакция замещения железа алюминием. Высвобождающееся железо поступает в расплав, где также возможны химические реакции, приводящие к образованию сложного состава матрицы, окружающей новую частицу.

Для описания процессов, протекающих на уровне частиц, выделим некоторый мезообъем, содержащий достаточное количество частиц

разных сортов так, чтобы осреднение состава по объему было корректным. Заменяем выделенную ячейку эквивалентной ячейкой сферической формы радиуса R_0 так, чтобы в ее центре находилась тугоплавкая частица исходного оксида Fe_2O_3 . На каждую частицу приходится некоторая доля матрицы, размер и состав которой в начальный момент времени могут быть рассчитаны исходя из размера частиц и их процентного соотношения в исходной смеси аналогично более простым системам [13, 14]. Каждая такая эквивалентная ячейка соответствует некоторой точке макрообразца (пластины) с координатами (x, y) . Начальным моментом времени для диффузионно-кинетической задачи является время достижения температуры плавления T_m в макрозадаче в точке, которой соответствует реакционная ячейка. До этого момента эквивалентная ячейка будет иметь вид, показанный на рис. 1а.

В начальный момент времени $t = 0$ имеем: в области от 0 до R_0 : $C_{\text{O},0} = 0.222$, $C_{\text{Fe},0} = 0.778$,

$$C_{\text{Al},0} = 0, C_{\text{Ti},0} = 0,$$

в области от R_0 до 1: $C_{\text{O},0} = 0$, $C_{\text{Fe},0} = 0$,

$$C_{\text{Al},0} = 0.64, C_{\text{Ti},0} = 0.36.$$

Затем идет образование оксида алюминия по механизму реакционной диффузии и перераспределение элементов в области, окружающей

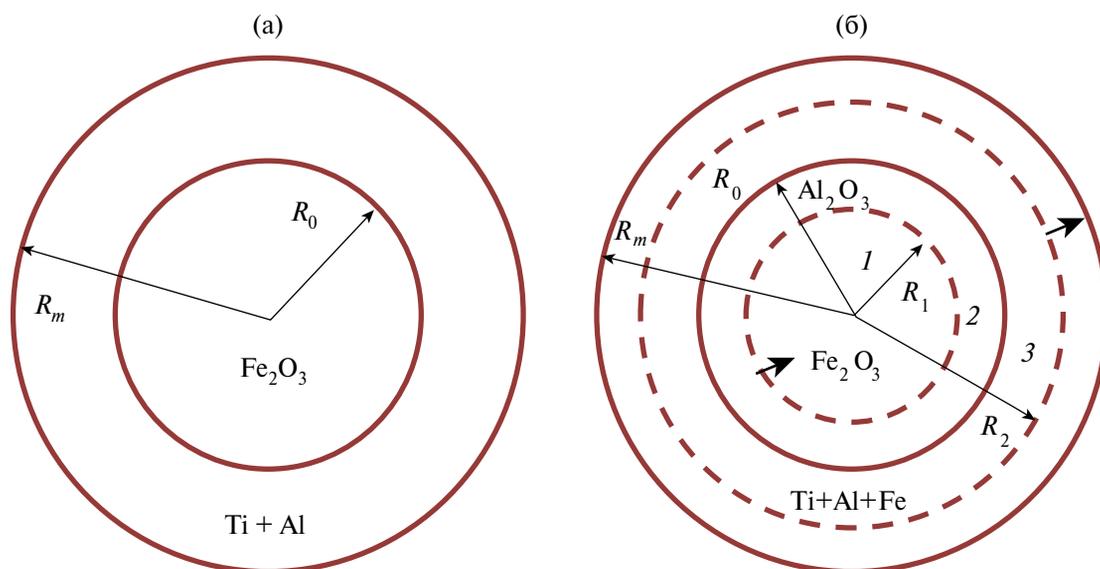


Рис. 1. Структура реакционной ячейки: а) до начала химических реакций, б) после начала реакции и диффузии. Обозначения: 1 – область оксида железа; 2 – область оксида алюминия; 3 – область матрицы. Пунктирными линиями отмечены подвижные границы раздела: $R_1 = R_1(t)$ – граница между двумя оксидами; $R_2 = R_2(t)$ – граница между раствором, содержащим железо, и исходным раствором Ti-Al . В диффузионно-кинетической задаче эта граница может не учитываться явно, как в [16].

суммарную частицу, размер которой не изменяется (рис. 16). Полагаем, что кислород из оксидной фазы в матрицу не попадает, точно так же, как титан не попадает в оксидную фазу. Железо, как сказано выше, поступает в расплав, окружающий частицу, посредством диффузии.

Величины $[Fe]_0, [Al]_0$ определяются составом оксидов Fe_2O_3 и Al_2O_3 :

$$[Fe]_0 = \frac{2m_{Fe}}{m_{Al_2O_3} + 2m_{Fe}} = 0.523 ;$$

$$[Al]_0 = \frac{2m_{Al}}{m_{Fe_2O_3} + 2m_{Al}} = 0.252 .$$

Массовые концентрации элементов в фазах частицы и матрицы будут следовать из решения диффузионной подзадачи, подобной [15, 16]:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = \frac{D_{Al,k}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} \right); \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_{Fe}}{\partial t} = \frac{D_{Fe,k}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{Fe}}{\partial r} \right), \quad (6)$$

$$k = 2, 3$$

$$r = R_1 : D_{Al,2} \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} = [1 - [Fe]_0 - [Al]_0] \frac{dR_1}{dt};$$

$$C_{Fe} = [Fe]_0; C_{Al} = [Al]_0; \quad (7)$$

$$r = R_0 : D_{Al,2} \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} = D_{Al,3} \frac{\partial C_{Al}}{\partial r};$$

$$C_{Al,2} = C_{Al,3} \gamma_{Al}; \quad (8)$$

$$D_{Fe,2} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial r} = D_{Fe,3} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial r}; C_{Fe,2} = C_{Fe,3} \gamma_{Fe}. \quad (9)$$

Условие (8) есть условие на подвижной границе раздела оксидов R_1 , положение которой нужно найти. Условия (9) и (10) есть условия на границе R_0 суммарной частицы и матрицы для диффундирующих элементов. Условия заключаются в равенстве диффузионных потоков и химических потенциалов компонентов по разные стороны от границы. Последнее условие вследствие разной подвижности элементов в разных фазах приводит к разрыву в концентрациях, что и отражают безразмерные коэффициенты γ_{Al}, γ_{Fe} .

На внешней границе ячейки $r = R_m$ или вдали от границ раздела фаз источники и стоки для компонентов отсутствуют.

Коэффициенты диффузии элементов в фазах зависят от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$D_{Al,k} = D_{Al0,k} \exp\left(-\frac{E_{Al,k}}{RT}\right),$$

$$D_{Fe,k} = D_{Fe0,k} \exp\left(-\frac{E_{Fe,k}}{RT}\right),$$

где $E_{Al,k}$ и $E_{Fe,k}$ — энергии активации диффузии

в фазах; $D_{Al0,k}$ и $D_{Fe0,k}$ — предэкспоненциаль-

ные множители для коэффициентов диффузии в фазах; $k = 2, 3$.

По объему эквивалентной ячейки температура неизменна и зависит только от координат макрозадачи.

Таким образом, диффузионная задача для двух элементов решается в области от R_1 до R_m . Положение границы R_1 зависит от времени. Границы R_m и R_0 — неподвижные. Возможные реакции образования интерметаллидов в первом приближении не рассматриваем.

Принципиальных проблем нет для численного решения нестационарной диффузионной задачи с подвижной границей совместно с задачей макроуровня. Однако более удобен иной подход, допускающий частичное аналитическое решение, что сразу позволяет увидеть качественные закономерности. Решение диффузионно-кинетической задачи в квазистационарном приближении представлено в Приложении. Метод решения является вполне корректным и часто используется в подобных задачах. Его обоснование имеется, например, в [13]. Более того, поскольку сама постановка задачи с выделением реакционной ячейки является приближенной, решение ее приближенным аналитическим методом не делает ее ни точнее, ни грубее. Достоинством применения аналитического решения в вычислительном алгоритме для двухуровневой модели является сокращение объема вычислений. Однако строгое обоснование квазистационарного подхода в каждой двухуровневой модели (содержащей несколько временных и пространственных масштабов) требует отдельного рассмотрения, что выходит за рамки настоящей работы.

После решения диффузионной задачи в каждый момент времени можем рассчитать объемы, занимаемые разными фазами:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_1^3 \text{ и } V_1 = \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - R_1^3).$$

Объемы, занимаемые матрицей и суммарной частицей, остаются неизменными. Однако объемные доли оксидных фаз в общем объеме реакционной ячейки изменяются:

$$\eta_{Fe_2O_3} = \frac{V_0}{V_0 + V_1 + V_2}; \eta_{Al_2O_3} = \frac{V_1}{V_0 + V_1 + V_2},$$

МЕТОД РЕШЕНИЯ

где $V_2 = \frac{4}{3}\pi(R_m^3 - R_0^3)$. Так что

$$\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(t, x, y) \text{ и } \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}(t, x, y).$$

Изменение во времени доли оксида алюминия определяет скорость тепловыделения на макроуровне:

$$W_{ch} = W_{ch}(t, x, y) = Q_{ch} \frac{d\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{dt},$$

где Q_{ch} – тепловыделение в реакции замещения.

В общем случае фаза Al_2O_3 содержит свободные Al и Fe, а фаза матрицы содержит Al, Ti, и Fe. Средний состав матрицы в эквивалентной сферической ячейке, соответствующей макроочке (x, y) , находим из формул:

$$Y_{\text{Al}}(t, x, y) = \langle C_{\text{Al}} \rangle = \frac{4}{V_2} \int_{R_0}^{R_m} C_{\text{Al}} r^2 dr;$$

$$Y_{\text{Ti}}(t, x, y) = \langle C_{\text{Ti}} \rangle = \frac{4}{V_2} \int_{R_0}^{R_m} C_{\text{Ti}} r^2 dr;$$

$$Y_{\text{Fe}}(t, x, y) = \langle C_{\text{Fe}} \rangle = \frac{4}{V_2} \int_{R_0}^{R_m} C_{\text{Fe}} r^2 dr.$$

Таким образом, микро- и макрозадачи оказываются полностью связанными. Имеется возможность изучить изменение состава композита в процессе сканирования в деталях, однако с увеличением параметров и появлением двух масштабных уровней явно возникают и дополнительные проблемы, которые накладывают ограничения как на выбор численных значений физических величин, так и на вычислительный алгоритм.

С учетом характерных тепловых и диффузионных масштабов условие применимости подобной двухуровневой модели имеет вид:

$$x_*^2 = (kR_m)^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho} = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{R_m^2}{D_{\text{AlO},2}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Al},2}}{RT_*}\right).$$

По определению эквивалентной ячейки, $k > 1$ и

$$\frac{\lambda}{c\rho} \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{Al},2}}{RT_*}\right)}{D_{\text{AlO},2}} > 1,$$

что заведомо выполняется для твердофазных процессов. Однако для процессов, протекающих с участием жидкой фазы, это неравенство всегда требует предварительной проверки. Здесь $E_{\text{Al},2}$ и $D_{\text{AlO},2}$ – энергия активации и предэкспоненциальный фактор для коэффициента диффузии в области 2.

Безразмерные переменные. Перейдем в макрозадаче к безразмерным переменным:

$$\theta = \frac{T - T_*}{T_* - T_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}; \quad \eta = \frac{y}{x_*},$$

где

$$T_* = \frac{Q_{ch}}{c\rho} + T_0, \quad x_*^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho} \text{ и } t_* = \frac{R_m^2}{D_{\text{AlO},2}} \exp\left(\frac{E_{\text{Al},2}}{RT_*}\right),$$

t_* – характерный диффузионный масштаб; в случае реакции, контролируемой диффузией, ее энергию активации можно принять равной $E_{\text{Al},2}$ – энергия активации диффузии в слое, диффузия через который тормозит реакцию; $D_{\text{AlO},2}$ – предэкспонент в законе Аррениуса для коэффициента диффузии; R_m – размер реакционной ячейки. Тогда тепловая задача принимает вид:

$$f_C(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \frac{d\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{d\tau} + S_e F(\xi, \eta, \tau) - \quad (10)$$

$$-S_b \left[(\sigma^{-1} + \theta)^4 - (\sigma^{-1} - \theta_W)^4 \right] - Nu(\theta + 1)$$

$$\xi = 0, \quad h_\xi: \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \quad \eta = 0, \quad h_\eta: \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \quad (11)$$

$$\tau = 0: \theta = -1, \quad (12)$$

где

$$f_C(\theta) = S_m \delta_0(\theta - \theta_m) + \begin{cases} 1, & \theta < \theta_m \\ K_S, & \theta \geq \theta_m \end{cases},$$

$$F(\xi, \eta, \tau) = \exp\left[-\frac{(\xi - \bar{V}\tau)^2 + \eta^2}{\delta_T^2}\right],$$

$$S_e = \frac{W_0}{hS_L} \frac{t_*}{(T_* - T_0)(c\rho)_s}; \quad \theta_W = \frac{T_* - T_W}{T_* - T_0};$$

$$Nu = \alpha_{eff} \frac{t_*}{(c\rho)_s}; \quad \theta_m = \frac{T_* - T_m}{T_* - T_0},$$

$$S_b = \frac{t_* \sigma \varepsilon (T_* - T_0)^3}{(c\rho)_s}; \quad S_m = \frac{L_m}{c_s (T_* - T_0)};$$

$$\sigma = \frac{T_* - T_0}{T_*}; \quad K_S = \frac{(c\rho)_L}{(c\rho)_s}; \quad \delta_T = \frac{a_T}{x_*};$$

$$\bar{V} = \frac{Vt_*}{x_*}; \quad \bar{\sigma}_* = \frac{\sigma_*}{T_* - T_0}.$$

Дельтаобразная функция

$$\delta_0(\theta - \theta_m) = \frac{1}{\bar{\sigma}_* \sqrt{\pi}} \left[-\left(\frac{\theta - \theta_m}{\bar{\sigma}_*} \right)^2 \right]$$

удовлетворяет сохранению энергии при фазовом переходе.

Распределение концентраций в фазах рассчитывается из аналитического решения [15]. В квазистационарном приближении в задаче появляется еще одна подвижная граница R_2 , которая разделяет области матрицы, содержащей железо и не содержащей его (пунктир на рис. 1б в области матрицы). Так что диффузионная задача решается между двумя подвижными границами. В переменных:

$$\theta, \tau \text{ и } \bar{\xi} = r / R_m$$

имеем в области оксида алюминия

$$C_{Al} = -\frac{C_1}{\bar{\xi}} + C_2; C_{Fe} = -\frac{C_3}{\bar{\xi}} + C_4 \quad (12)$$

и в области новой матрицы, которая образуется в результате растворения железа в расплаве алюминия и титана:

$$C_{Al} = -\frac{B_1}{\bar{\xi}} + B_2; C_{Fe} = -\frac{B_3}{\bar{\xi}} + B_4. \quad (13)$$

Постоянные интегрирования C_1, C_2, C_3, C_4 и B_1, B_2, B_3, B_4 зависят от параметров мезоуровня и представлены в Приложении, чтобы не загромождать текст. Там же представлены уравнения для подвижных границ.

Средний состав матрицы $Y_j(t, \xi, \eta)$, $j = Al, Ti, Fe$ также можно определить в явном виде, проинтегрировав полученное аналитическое решение в пределах от $\bar{\xi}_0 = R_0 / R_m$ до 1 и разделив его на объем матрицы $4\pi(1 - \bar{\xi}_0^3)/3$ (см. Приложение).

Алгоритм. Задачу теплопроводности (задача на макроуровне) решаем, используя неявную разностную схему расщепления второго порядка аппроксимации по пространственным шагам и первого по времени. Граничные условия аппроксимируем также со вторым порядком по пространственным шагам, используя представление искомым величин в виде ряда Тейлора относительно их значений на границах. Для диффузионной задачи используем аналитическое приближение. Последовательность расчетов на каждом шаге по времени состоит в следующем.

Находим распределение температуры для момента времени $\tau + \Delta\tau$. При этом величина тепловыделения вследствие фазообразования считается известной с предыдущего слоя для момента τ .

Следующий шаг – расчет в каждой точке макрообразца распределения концентраций в диффузионной задаче. После этого на этом же шаге от τ до $\tau + \Delta\tau$ находим положение границ раздела

между оксидами в каждой реакционной ячейке и между исходным расплавом и новым раствором. Задача для нахождения нового положения границ раздела представляет собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений, которая решается численно (используется метод Эйлера).

Далее можем определить размеры областей, занятых оксидными фазами в каждой ячейке и объемные доли фаз

$$\eta_{Fe_2O_3} = \bar{\xi}_1^3; \eta_{Al_2O_3} = \bar{\xi}_0^3 - \bar{\xi}_1^3.$$

После этого определяем состав матрицы и переходим на следующий слой по времени.

Используя данные по кинетическим и теплофизическим параметрам для разных веществ (Ti, Al, Fe, O), находим область изменения входящих в модель параметров:

$$S_e = 10^{-8} \div 10^3; \theta_W = 0.4 \div 0.9; Nu = 0 \div 4;$$

$$\theta_m = 0 \div 5, S_m = 0.1 \div 1; \sigma = 0.3 \div 0.9;$$

$$K_S = 0.1 \div 10; \delta_T = 0.03 \div 10^5; \bar{V} = 10^{-8} \div 10^3.$$

Для иллюстрации возможностей модели принято:

$$\theta_m = 0.5; S_m = 0.5; \sigma = 0.5; \theta_W = 0.5;$$

$$S_b = 0.0015; K_S = 1; \delta = 10^4; \delta_T = 0.25;$$

$$\beta_{Al,2} = 0.114; \beta_{Fe,2} = 0.04; \varepsilon_{D,Al} = 0.055;$$

$$\varepsilon_{D,Fe} = -1.167; z_{D,Al} = 0.01; z_{D,Fe} = 0.008.$$

Начальный состав для примеров выбран следующим:

$$\text{в области от } 0 \text{ до } \bar{\xi}_0: C_{O,0} = 0.222, C_{Fe,0} = 0.778,$$

$$C_{Al,0} = 0, C_{Ti,0} = 0,$$

$$\text{в области от } \bar{\xi}_0 \text{ до } 1: C_{O,0} = 0, C_{Fe,0} = 0,$$

$$C_{Al,0} = 0.64, C_{Ti,0} = 0.36.$$

Модель позволяет анализировать эволюцию состава как в каждой ячейке, так и в образце в целом при изменении макроскопических параметров: скорости движения лазерного луча \bar{V} , шага сканирования h_η (расстояния между двумя траекториями движения лазера вдоль оси ξ и в обратном направлении), мощности излучения S_e .

На каждом шаге по времени в каждой точке макрообразца изменение состава определяется из задач мезоуровня, для которых температура является входным параметром. С другой стороны, результат решения мезозадач учитывается в суммарном химическом тепловыделении. Так что уровни оказываются полностью связанными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные ниже иллюстрации демонстрируют возможности двухуровневой модели.

На рис. 2 представлен пример распределения температуры и объемных долей оксидных фаз в последовательные моменты времени для четы-

рех проходов лазерного луча вдоль поверхности. Для выбранного набора параметров форма ванны расплава и зоны термического влияния быстро устанавливаются, как и величина максимальной температуры. Однако в области за лучом лазера химические реакции продолжают-

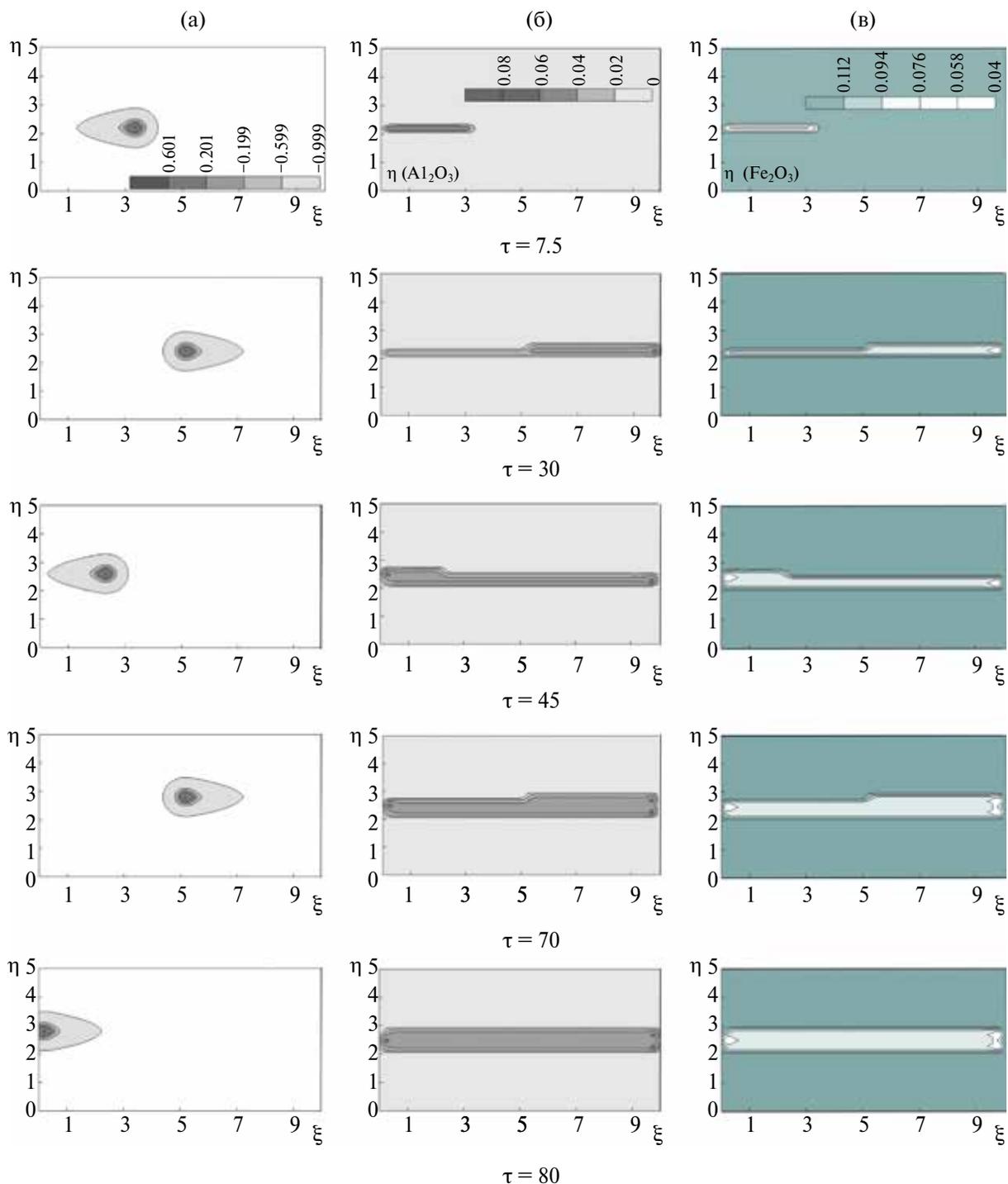


Рис. 2. Изменение температурного поля (а) и фазового состава продукта (б, в) со временем; (б) объемная доля оксида алюминия; (в) объемная доля оксида железа. $S_c = 18; \bar{V} = 0.5, Nu = 2, h_\eta = 40$.

что приводит к формированию дорожки с новым составом. На рисунках можно заметить и краевые эффекты – неоднородный состав вблизи левой и правой границ пластины. Неоднородный состав наблюдается и во всей области, которую покинул лазерный луч, вследствие неоднородного поля температуры.

Изменение состава во времени и эволюция радиуса частицы оксида железа в разных точках макрообразца (рис. 3а, в, д) отражают динамику температурного поля. Даже всего при четырех проходах температура в каждой точке несколько раз быстро растет и также быстро уменьшается практически до начальной

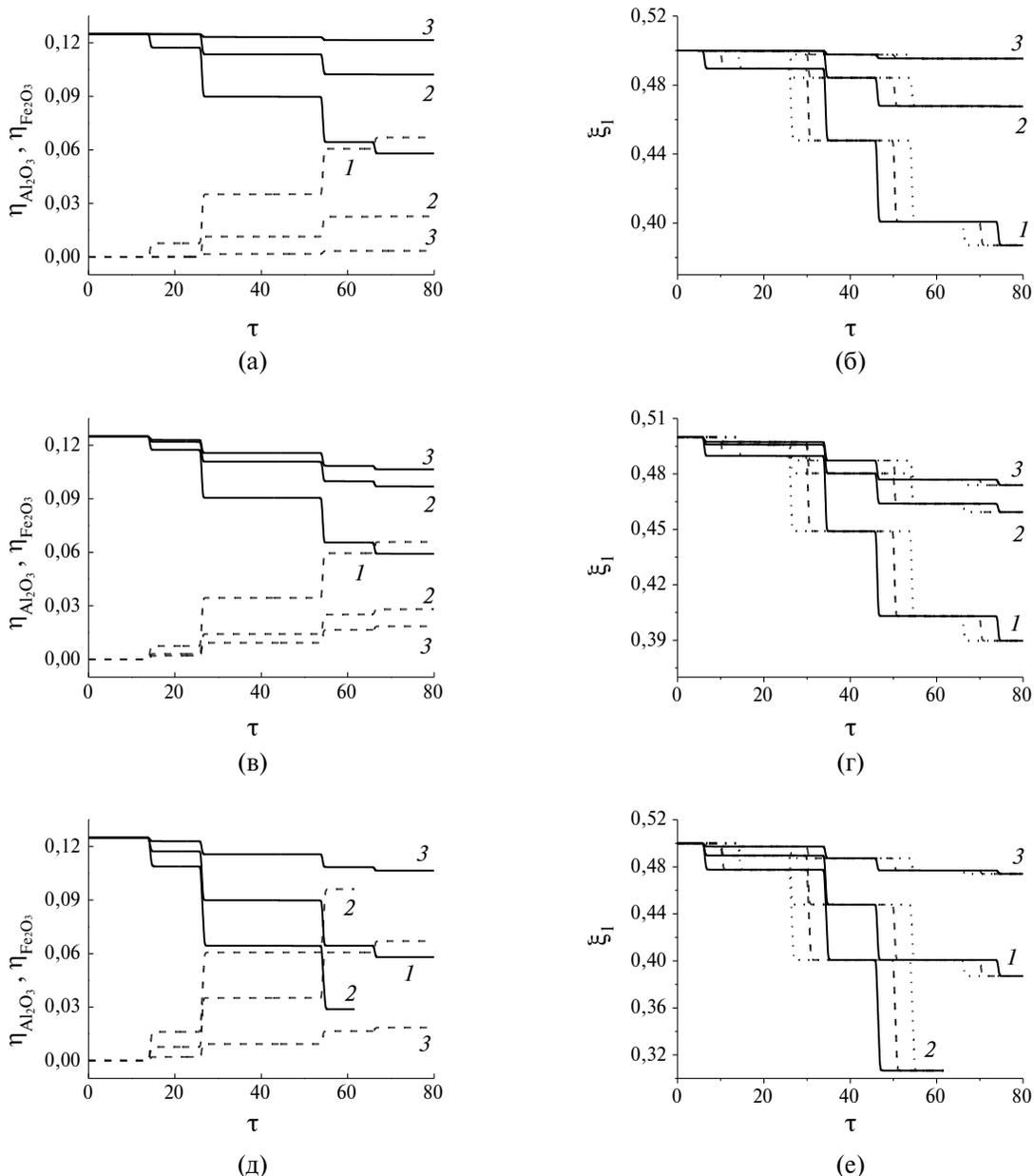


Рис. 3. Зависимости объемных долей оксидных фаз в макроточке ($\xi = 7, \eta = 2.5$) $\eta_{Fe_2O_3}$ – сплошные линии, $\eta_{Al_2O_3}$ – пунктирные линии (а, в, д, слева) и радиуса частицы оксида железа (б, г, е) от времени. Зависимости от времени радиуса частицы (б, г, е) представлены для разных макроточек: сплошные кривые – ($\xi = 7, \eta = 1.5$), штриховые – ($\xi = 3, \eta = 2.5$), пунктирные – ($\xi = 5, \eta = 2.5$). (а, б) – варьируется ширина сканирования: 1 – $h_\eta = 20$, 2 – $h_\eta = 40$, 3 – $h_\eta = 80$; $S_e = 18$, $\bar{V} = 0.5$, $Nu = 3$. (в, г) – варьируется плотность мощности лазерного луча: 1 – $S_e = 25$, 2 – $S_e = 20$, 3 – $S_e = 18$; $\bar{V} = 0.5$, $Nu = 4$, $h_\eta = 20$. (д, е) – варьируется безразмерный параметр Nu : 1 – $Nu = 2$, 2 – $Nu = 3$, 3 – $Nu = 4$; $S_e = 18$, $\bar{V} = 0.5$, $h_\eta = 20$.

температуры. Очевидно, что со временем доля оксида железа уменьшается, а доля оксида алюминия увеличивается. Наибольшее влияние на процесс оказывает шаг сканирования лазерного луча (рис. 3а), плотность мощности луча (рис. 3б), потери тепла по конвективному механизму (рис. 3в) и скорость движения луча. С увеличением ширины сканирования, например, увеличивается размер области вблизи лазерной дорожки, куда уходит тепло, с чем связано уменьшение температуры и замедление реакций. Чем выше плотность потока энергии луча, скорость сканирования и чем меньше шаг сканирования, тем быстрее происходит превращение.

Увеличение потерь тепла приводит как к уменьшению температуры, так и к появлению более высоких градиентов в окрестности луча, что опять приводит к замедлению реакций. В результате четырех проходов получаем композит, содержащий некоторую долю оксида железа и некоторую долю оксида алюминия в

матрице сложного элементного состава. Например, к концу процесса обработки в точке на поверхности образца с координатами $(\xi = 5, \eta = 2.5)$ радиус частицы будет иметь значение $\xi_1 = 0.3$ при $Nu = 2$; $\xi_1 = 0.386$ при $Nu = 3$ и $\xi_1 = 0.474$ при $Nu = 4$.

Распределение концентраций в частицах качественно аналогично моделям [15, 16] и здесь не представлено.

Рис. 4 свидетельствует о том, что, варьируя ширину сканирования, можно получать разные периодические структуры, соответствующие разному фазовому составу композита в области, где прошел лазерный луч, и в областях между проходами. Разные структуры соответствуют разным термическим циклам. Хотя температурные кривые на рис. 5 внешне похожи друг на друга, каждой точке макрообразца при разных шагах сканирования соответствуют разные температуры и разные скорости ее изменения, что непременно сказывается на скоростях реакций.

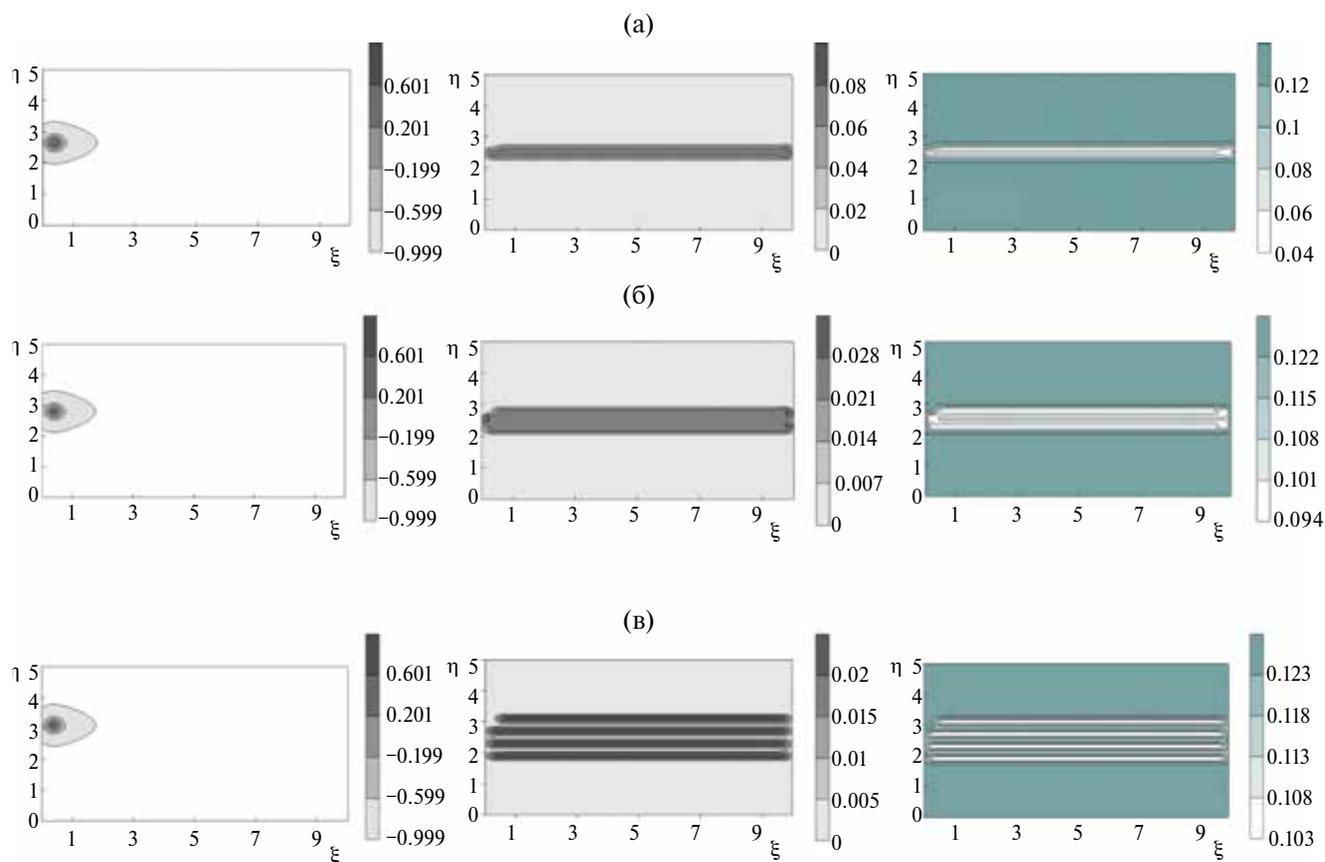


Рис. 4. Поле температуры и фазового состава продукта к моменту времени $\tau = 80$, объемная доля оксида алюминия и объемная доля оксида железа для разной ширины сканирования: (а) $h_1 = 20$, (б) $h_1 = 40$, (в) $h_1 = 80$; $S_e = 18$, $\bar{V} = 0.5$, $Nu = 3$.

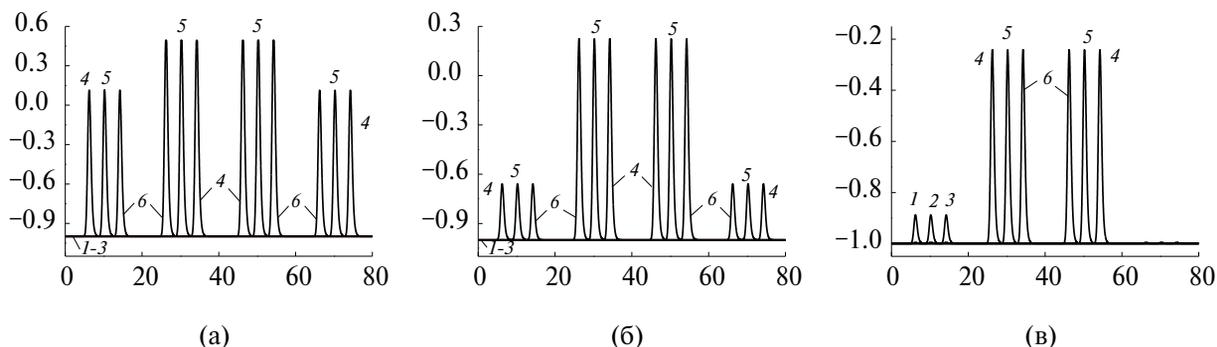


Рис. 5. Зависимость температуры в различных точках на поверхности образца от времени при варьировании ширины сканирования: (а) – $h_n = 20$, (б) – $h_n = 40$, (в) – $h_n = 80$; $S_e = 18$, $\bar{V} = 0.5$, $Nu = 3$. Температурные кривые соответствуют координатам: 1 – ($\xi = 3, \eta = 1.5$), 2 – ($\xi = 5, \eta = 1.5$), 3 – ($\xi = 7, \eta = 1.5$), 4 – ($\xi = 3, \eta = 2.5$), 5 – ($\xi = 5, \eta = 2.5$), 6 – ($\xi = 7, \eta = 2.5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложена двухуровневая модель синтеза композита из смеси порошков, соответствующая упрощенному представлению о механизме реакций на уровне частиц. Модель построена по принципу разделения по физическим процессам. Предполагается, что процесс теплопроводности характеризуется много большим пространственным масштабом, чем диффузионно-контролируемые процессы фазообразования. Выявлены безразмерные комплексы, оказывающие наибольшее влияние на процесс. Показано, что, несмотря на квазистационарное температурное поле, формирующееся в центре пластины в области сканирующего лазерного луча, процесс эволюции фазового состава является неоднородным и немонотонным во времени. Продемонстрировано, что изменение ширин сканирования позволяет из химически реагирующих смесей получать периодические структуры, связанные с разным фазовым составом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-11-00100), <https://rscf.ru/project/22-11-00100/>

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, масс. %
c	теплоемкость, Дж/К
D_{Al}, D_{Fe}	коэффициенты диффузии, м ² /с
$D_{Al,0}, D_{Fe,0}$	предэкспоненты
E_{Al}, E_{Fe}	энергии активации диффузии, кДж/моль
f_L	коэффициент отражения лазерного излучения
h	толщина пластины (много меньшая ее ширины и длины), м

k	коэффициент сосредоточенности лазерного излучения
L_m	скрытая теплота плавления, Дж/кг
Q_{ch}	тепловыделение в реакции замещения
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
R_0	радиус частицы оксида железа, м
R_L	эффективный радиус луча лазера, м
R_m	внешняя граница ячейки, м
S_L	эффективная площадь пятна нагрева, м ²
T	температура, К
T_0	начальная температура, К
T_w	температура стенок камеры, где происходит процесс, К
T_m	температура плавления алюминия, К
T^*	адиабатическая температура, К
t	время, с
t^*	период адиабатической индукции или время завершения реакции в адиабатических условиях, с
V_0	объем, занимаемый оксидом железа, м ³
V_1	объем, занимаемый оксидом алюминия, м ³
$V_{L,x}, V_{L,y}$	компоненты вектора скорости источника тепла в направления осей координат на плоскости объекта, м/с
W_{ch}	суммарное химическое тепловыделение, Дж/(м ³ ·с)
W_{ext}	источник тепла, связанный с нагревом подвижным источником энергии, Дж/(м ³ ·с)
W_0	эффективная мощность лазерного излучения, Вт
x, y	пространственные координаты, м
x_0, y_0	координаты точки, с которой лазерный луч начинает движение
x^*	характерный тепловой масштаб для верхнего слоя (для суммарного реагента), м

α_{eff}	эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
$\delta(T - T_m)$	дельта-функция Дирака
ε_{eff}	эффективная степень черноты поверхности
γ_{Al}, γ_{Fe}	безразмерные коэффициенты, отражающие отличие подвижностей элементов в разных фазах
λ	коэффициент теплопроводности материала пластины, Вт/(м·К)
σ_0	постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(м ² ·К ⁴)
ρ	плотность, кг/м ³
$\eta_{Fe_2O_3}, \eta_{Al_2O_3}$	объемные доли оксидных фаз
θ, τ, ξ, η	безразмерные переменные
$\bar{\xi}_0, \bar{\xi}_1, \bar{\xi}_m$	безразмерные радиусы частицы и матрицы
$S_b, S_e, h_\eta, \bar{V}, \bar{\xi}_0, Nu$	– безразмерные параметры

ИНДЕКСЫ

s, L соответствуют твердой и жидкой фазам

1, 2, 3 соответствуют областям на рис. 1б

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dadbakhsh S., Mertens R., Hao L., Van Humbeeck J., and Kruth J.-P.* Selective laser melting to manufacture “in situ” metal matrix composites: a review // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. P. 1801244.
2. *Clemens H., Mayer S.* Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2013. V. 15. P. 191.
3. *Arcobello Varlese F., Tului M., Sabbadini S., Pellissero F., Sebastiani M., Vemporad E.* Optimized coating procedure for the protection of TiAl intermetallic alloy against high temperature oxidation. // *Intermetallics.* 2013. V. 37. P. 76.
4. *By Lai-Chang Zhang and Hooyar Attar* Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review // *Adv. Eng. Mater.* 2016. V. 18 № 4. P. 463.
5. *Yeh C.L., Li R.F.* Formation of TiAl₂Ti₅Si₃ and TiAl₂-Al₂O₃ in situ composites by combustion synthesis // *Intermetallics.* 2008. V. 16. P. 64.
6. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogacheva A.S., and Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // *Int. Mater. Rev.* 2017. V. 62. № 4. P. 203.
7. *Horvitz D., Gotmana I., Gutmanas E.Y., Clausen N.* In situ processing of dense Al₂O₃–Ti aluminide interpenetrating phase composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 947.
8. *Fereiduni E., Ghasemi A. and Elbestawi M.* Selective Laser Melting of Aluminum and Titanium Matrix Composites: Recent Progress and Potential Applications in the Aerospace Industry // *Aerospace.* 2020. V. 7. P. 77.
9. *Teichmanova A., Michalcova A., Necas D.* Microstructure and Phase Composition of thin Protective Layers of Titanium Aluminides Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) for Ti-6Al-4V Alloy // *Manuf. Technol.* 2022. V. 22. № 5. P. 605.
10. *Matouš K., Geers M.G.D., Kouznetsova V.G., Gillman A.* A review of predictive nonlinear theories for multiscale modeling of heterogeneous materials // *J. Comput. Phys.* 2017. V. 330. P. 192.
11. *Yang M., Wang Lu, Yan W.* Phase-field modeling of grain evolution in additive manufacturing with addition of reinforcing particles // *Addit. Manuf.* 2021. V. 47. P. 102286.
12. *Самарский А.А., Вабищевич П.Н.* Вычислительная теплопередача. М.: Эдиториал УРСС, 2003. 784 с.
13. *Ковалев О.Б., Беляев В.В.* Математическое моделирование металлохимических реакций в двухкомпонентной реагирующей дисперсной смеси // *Физика горения и взрыва.* 2013. Т. 49. № 5. С. 64. [*Kovalev O.B., Belyaev V.V.* Mathematical modeling of metallochemical reactions in a two-species reacting disperse mixture // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2013. V. 49. P. 563.]
14. *Ковалев О.Б., Фомин В.М.* К теории межфазного взаимодействия в смеси реагирующих металлических порошков // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38. № 6. С. 44. [*Kovalev O.B., Fomin V.M.* On the Theory of Interphase Interaction in a Mixture of Reacting Metal Particles // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2002. V. 38. P. 655.]
15. *Knyazeva A.G., Bukrina N.V.* Simulation of reaction initiation in powder compacting from the surface with composite formation in equivalent reaction cell // *Combust. Theory Model.* 2023. V.27. № 7. P. 883.
16. *Kryukova O.N., Knyazeva A.G.* Two-Level Model Controlled Synthesis of a Composite on a Substrate // *Multiscale Sci. Eng.* 2023. № 5. P. 10.

УДК 665.6/7

ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

© 2024 г. Е. Н. Ивашкина^{а,*}, Г. Ю. Назарова^а, А. Ю. Дементьев^б,
В. А. Чузлов^а, Д. Ю. Сладков^а, Е. Р. Самойлов^а, М. С. Григораш^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

^бООО «КИНЕФ», Кириши, Россия

*e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 30.04.2024 г.

В данной работе представлены результаты определения состава вакуумного газойля – сырья процессов глубокой переработки нефти с помощью двумерной газовой хроматографии. Данные результаты являются основой для описания формализованного механизма превращений углеводородов высококипящих нефтяных фракций в процессах гидрокрекинга и каталитического крекинга. Установленный углеводородный состав использован при моделировании состава вакуумного газойля с помощью метода structure-oriented lumping, или структурно-ориентированного объединения. Составлены векторы приращений углеводородов, содержащихся в вакуумном газойле. Для данных векторов рассчитана нормальная температура кипения фракции. С помощью разработанного алгоритма воссоздан компонентный состав сырья второй ступени гидрокрекинга, согласно которому рассчитан его фракционный состав, погрешность расчета не превышает 4°C. На основе лабораторных и численных исследований составлены реакционные схемы процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга вакуумного газойля. Выполненные исследования с использованием математической модели крекинга показали, что вовлечение в переработку смесового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел, позволяет увеличить производительность установки каталитического крекинга и обеспечивает благоприятный топливный режим ее работы.

Ключевые слова: гидрокрекинг вакуумного газойля, углеводородный состав, двумерная газовая хроматография, моделирование состава, структурно-ориентированное объединение, каталитический крекинг

DOI: 10.31857/S0040357124030056 EDN: BWHRSD

ВВЕДЕНИЕ

Процессы глубокой переработки нефти сегодня активно внедряются на НПЗ России, обеспечивая увеличение выхода светлых нефтепродуктов при переработке вакуумных газойлей и нефтяных остатков. В связи с этим роль процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга чрезвычайно велика как базовых технологий получения компонентов моторных топлив из высококипящего нефтяного сырья.

Поэтому актуальными становятся исследования, направленные на совершенствование технологий переработки фракций с высоким содержанием ароматических, гетероциклических, смолисто-асфальтеновых компонентов [1–2]. В качестве инструмента таких исследований ре-

зультативно может быть использован метод математического моделирования в комплексе с экспериментальными методами определения состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов процессов глубокой переработки нефти.

Вместе с тем описание формализованного механизма превращений углеводородов высококипящих нефтяных фракций является нетривиальной задачей, требующей создания подходов к формированию набора компонентов и расчету их физико-химических свойств.

Для моделирования процессов глубокой переработки нефти, в частности процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, крайне важно определение детального углево-

дородного состава вакуумного газойля. Традиционные техники не позволяют получить точное представление о составе таких высококипящих фракций, поэтому необходимо использовать методы анализа с высоким разрешением, такие, например, как анализ масс-спектропии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием [3, 4], спектропия ядерно-магнитного резонанса ^{13}C и протонного магнитного резонанса ^1H [5], а также сверхкритическая флюидная хроматография, в которой в качестве подвижной фазы используется вещество в сверхкритическом состоянии [6].

При построении моделей сложных процессов переработки высококипящих фракций нефти применяется объединение определенных углеводородов в группы согласно их строению для облегчения описания взаимодействий между ними.

Метод структурно-ориентированного объединения (SOL) [7], который был разработан в компании Mobil в 1992 г. учеными Quann и Jaffe, позволяет охарактеризовать молекулу углеводорода с помощью вектора из 22 структурных приращений. Данный вектор обеспечивает основу для создания схемы превращений и кинетических уравнений, включающих тысячи компонентов и многие тысячи реакций. Данный метод в комплексе с методом группового вклада [8] обеспечивает определение различных параметров молекул благодаря комбинированию с методами определения физико-химических свойств, включая температуру кипения, плотность, энтальпию и др.

Целью данного исследования является разработка подходов к описанию состава и свойств высококипящих фракций нефти, используемых в качестве сырья процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, для формирования списка компонентов и реакций при построении математических моделей.

Объектами исследований стали нефтяные фракции, используемые в качестве сырья про-

мышленных установок гидрокрекинга и каталитического крекинга, а также их полупродукты и продукты.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В нефтепереработке широко распространена технология двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля. Принципиальная технологическая схема установки, приведенная на рис. 1, включает в себя две производственные линии с четырьмя последовательно работающими реакторами.

Сырьем установки гидрокрекинга, в частности реакторов первой ступени, могут выступать: легкий вакуумный газойль (фракция 300–400°C) и тяжелый вакуумный газойль (фракция 300–570°C); прямогонный вакуумный газойль; бензин висбрекинга (фракция 30–175°C), а также водородсодержащий газ (ВСГ) чистотой 99,9%.

Кубовые продукты двух колонн фракционирования направляются в два отдельных реактора второй ступени, откуда возвращаются в колонны фракционирования. Основными продуктами такой конфигурации являются сжиженные углеводородные газы, нестабильный бензин (легкая и тяжелая нефтя), компоненты зимнего и летнего дизельного топлива.

Технологические режимы работы реакторов гидрокрекинга первой и второй ступеней указаны в табл. 1. В табл. 2 представлен усредненный материальный баланс установки гидрокрекинга вакуумного газойля.

Технология каталитического крекинга наряду с гидрокрекингом позволяет значительно повысить глубину переработки нефтяного сырья. Основным назначением в данном случае является производство бензиновой фракции и ценных олефинсодержащих газов. Сырьем процесса является гидроочищенный вакуумный газойль. Превращения осуществляются на цеолитсодержащих катализаторах с использованием цеолитов типа ZSM-5 и Y [9].

Таблица 1. Технологические режимы работы реакторов гидрокрекинга первой и второй ступеней

Технологические параметры	Реакторы 1-й ступени	Реакторы 2-й ступени
Расход сырья, кг/ч	360 000	330 000
Расход ВСГ, включая квенч, кг/ч	95 000	50 000
Кратность циркуляции ВСГ, включая квенч, м ³ /м ³	1040	940
Температура внутри реактора, °C	390–420	360–370
Давление, МПа	17,5	15,7

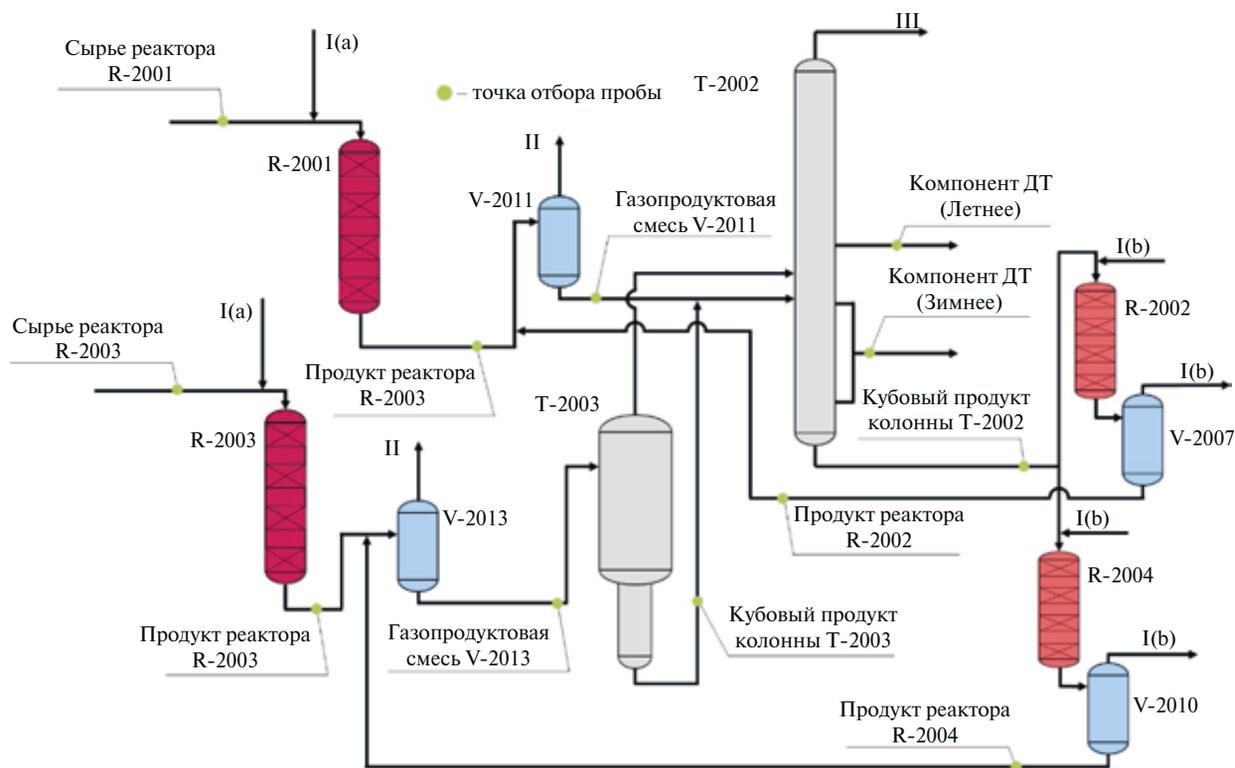


Рис. 1. Технологическая схема двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга с точками отбора образцов для лабораторных исследований: R-2001, R-2003 – реакторы гидрокрекинга первой ступени, V-2011, V-2013 – горячие сепараторы низкого давления, T-2002 – колонна фракционирования продуктов реакторов, T-2003 – отпарная колонна продуктов реакторов второй линии, R-2002, R-2004 – реакторы гидрокрекинга второй ступени, V-2007, V-2010 – горячие сепараторы высокого давления; I – циркуляционный ВСГ первой (а) и второй (б) ступеней, II – ВСГ низкого давления, III – углеводородные газы и нестабильный бензин.

Температура сырья составляет 270–320°C, температура регенерированного катализатора 655–695°C, температура в лифт-реакторе – 510–525°C, давление в лифт-реакторе – 100–150 кПа.

Таблица 2. Материальный баланс установки гидрокрекинга вакуумного газойля

Наименование	% масс.
Поступило:	
Вакуумный газойль	96,92
Водород	3,08
Получено:	
Сероводород	2,29
Аммиак	0,12
Сухой газ	0,55
Легкие углеводородные газы	1,84
Легкая нефтя	6,77
Тяжелая нефтя	12,50
Зимнее дизельное топливо	28,27
Летнее дизельное топливо	43,76
Непревращенный остаток	1,91
Отходящие газы	1,99

Продуктами процесса каталитического крекинга являются [10]:

- 1) бензин каталитического крекинга, который направляется на компаундирование с другими высокооктановыми компонентами;
- 2) олефинсодержащий газ (пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции) – сырье процессов алкилирования и нефтехимии;
- 3) легкий и тяжелый газойли – компоненты дизельного топлива и котельного топлива соответственно.

Экспериментальное определение углеводородного состава вакуумного газойля выполнено с использованием комплекса хроматографических методов:

1. Жидкостно-адсорбционная хроматография с градиентным вытеснением для количественного анализа с определением содержания в сырье насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов с разделением по цикличности (преимущественно моно-, ди-, полиароматических компонентов соответственно), бензольных и спиртобензольных смол [11, 12]. Данный метод реализован с применением прибора “Градиент М”.

2. Колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография (КЖХ) с целью удаления смол (обессмоливания) из образцов сырья процессов глубокой переработки нефтяного сырья. Колонка заполнялась силикагелем АСКГ с размером зерен 0,3–0,5 мм при соотношении “проба: неподвижная фаза”, равном 1 : 80. Подвижными фазами стали *n*-гексан (химически чистый), толуол (особой чистоты), бензол (химически чистый) и этанол [13].

Предварительное разделение нефтепродуктов выполнено по стандартам ГОСТ 32269-2013 и ASTM D 2549-02.

3. Двумерная газовая хроматография (2ГХ) для определения углеводородного состава обессмоленных образцов с распределением по числу атомов углерода в молекулах углеводородов.

Углеводородный состав выделенных мальтенов вакуумного газойля определен на приборе CMS Agilent 7890В с пламенно-ионизационным детектором.

Характеристики первой колонки: неполярная колонка VF-5htUltiMetal, неподвижная фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан; длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,1 мкм.

Характеристики второй колонки: колонка средней полярности DB-17HT, неподвижной фазой которой является (50% фенил)-метилполисилоксан; длина 5 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,15 мкм.

Измерение проводили в режиме программирования температуры в диапазоне от 40 до 340°C со скоростью нагрева 3°C в минуту, скорость потока поддерживали 0,9 и 35 мл/мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроматографических исследований. Для более эффективного разделения были проведены несколько экспериментов по подбору подвижных фаз для разделения компонентов вакуумного газойля с помощью КЖХ:

1. Разделение 1: *n*-гексан, смесь *n*-гексана и толуола в соотношении 4 : 1, смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

2. Разделение 2: *n*-гексан, толуол, смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

3. Разделение 3: *n*-гексан, смесь *n*-гексана и бензола (соотношение 3 : 1 и соотношение 1 : 1), смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

Результаты двумерной газовой хроматографии выделенных мальтенов из образцов вакуумного газойля после предварительного разделения показали (табл. 3), что вакуумный газойль содержит углеводороды с числом атомов углерода от 12 до 46, основное содержание представляют углеводороды с числом атомов углерода от 25 до 35 (рис. 2–4). Преобладающими компонентами являются изоалканы, моноарены и *n*-алканы.

В результате сравнения полученных составов (табл. 4), определенных двумя хроматографическими методами (двумерной газовой хроматографии и жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением), выяснено, что наиболее близким по значениям является разделение 2, что подтверждает, что полярный растворитель позволяет выделить все ароматические углеводороды. Разделение 1 с менее полярной подвижной фазой не позволяет более четко разделять смолы и ароматические углеводороды.

По результатам разделений 2 и 3 было обнаружено более высокое содержание ароматических соединений, в частности триаренов, при исполь-

Таблица 3. Результаты двумерной газовой хроматографии образцов вакуумного газойля после предварительного разделения

Компонент	Содержание компонента, % масс.		
	Разделение 1 (ПФ – <i>n</i> -гексан и бензол (4:1))	Разделение 2 (ПФ – толуол)	Разделение 3 (ПФ – <i>n</i> -гексан и бензол (3:1 и 1:1))
<i>n</i> -Алканы	21,01	17,32	19,57
Изоалканы	24,12	21,86	22,81
Нафты	13,50	12,45	14,20
Моноарены	18,50	33,08	29,79
Диарены	8,99	5,47	5,16
Триарены	2,81	2,90	1,43
Тетраарены	0,11	–	–
Смолы	10,96	7,02	7,04
Итого	100	100	100

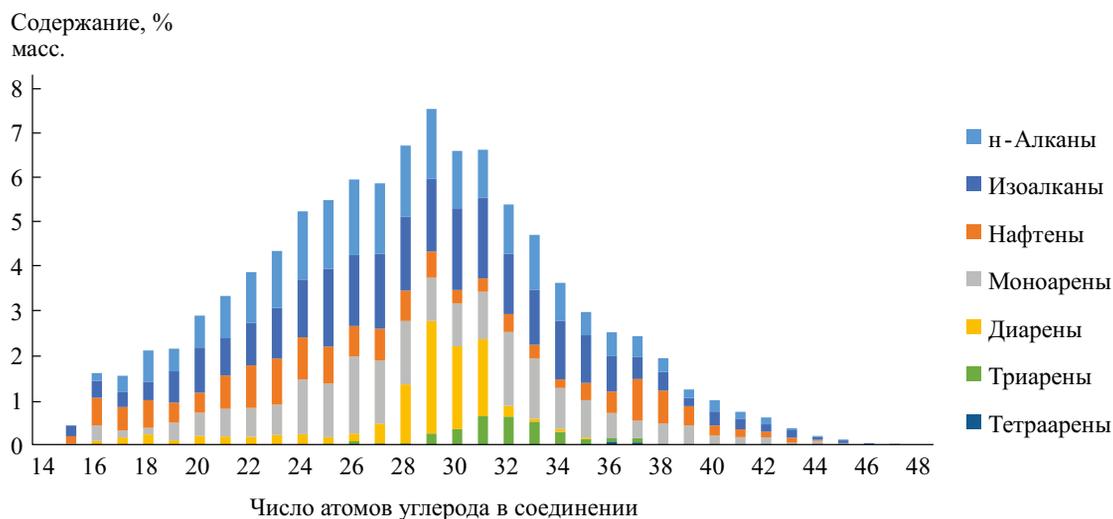


Рис. 2. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 1.

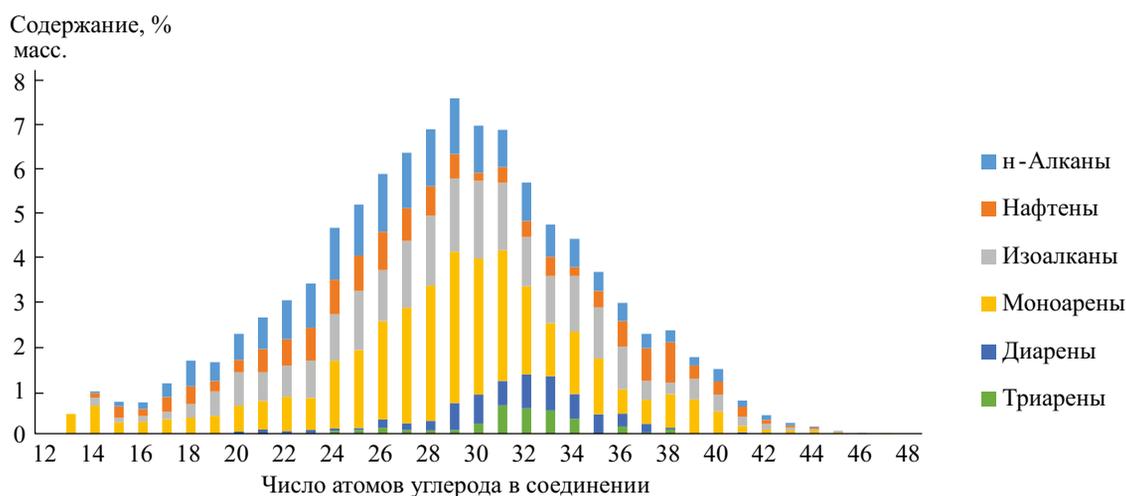


Рис. 3. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 2.

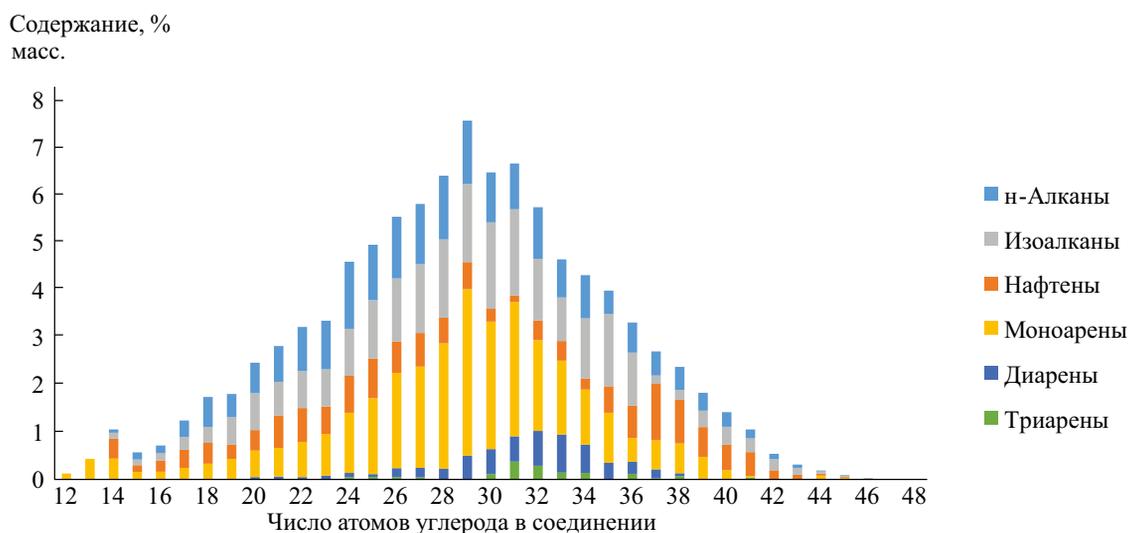


Рис. 4. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 3.

Таблица 4. Сравнение результатов определения состава вакуумного газойля различными хроматографическими методами

Компонент	Содержание, % масс.			
	Разделение 1	Разделение 2	Разделение 3	“Градиент М”
Насыщенные УВ	58,63	51,63	56,58	52,69
Ароматические УВ	30,41	41,45	36,38	39,68
Смолы	10,96	7,02	7,04	7,63

Таблица 5. Результаты двумерной хроматографии продуктов и полупродуктов установки гидрокрекинга

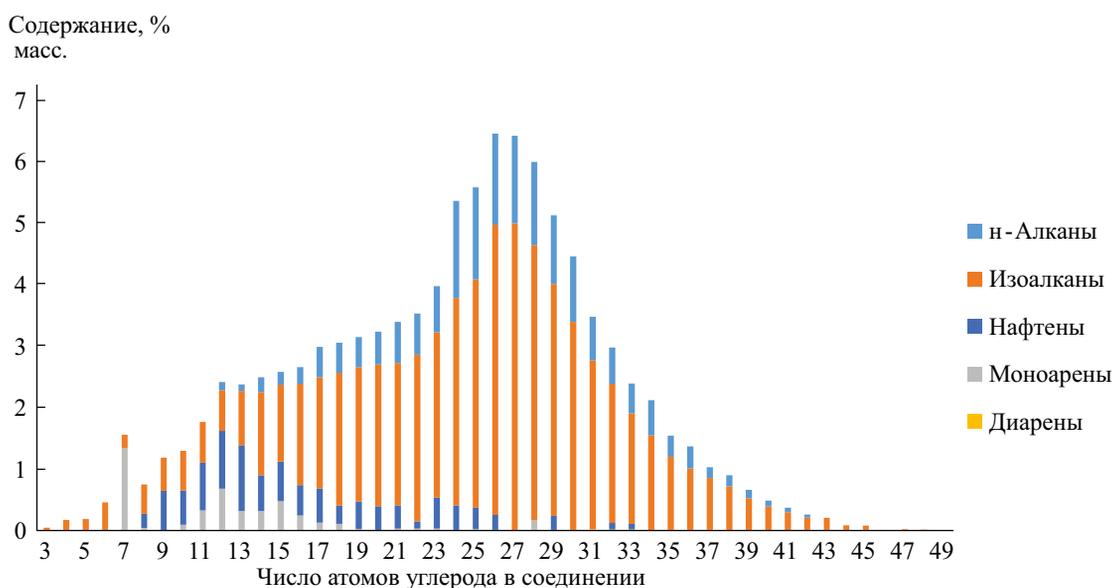
Компонент	Содержание компонента, % масс.				
	Вакуумный газойль	Газопродуктовая смесь V-2011	Кубовый продукт колонны Т-2002	Летнее дизельное топливо	Зимнее дизельное топливо
n-Алканы	17,32	18,31	23,80	7,12	14,12
Изоалканы	21,86	67,46	74,07	36,67	57,77
Нафтены	12,45	10,02	1,86	36,17	18,70
Моноарены	33,08	4,18	0,20	19,26	8,89
Диарены	5,47	0,03	0,05	0,78	0,53
Триарены	2,90	–	–	–	–
Смолы	7,02	–	–	–	–
Итого	100	100	100	100	100

зовании толуола в качестве подвижной фазы. Содержание смол в каждом из этих испытаний близко. Наибольшее содержание характерно для молекул моноаренов с числом атомов от 24 до 34, диаренов – от 28 до 36 атомов углерода, триаренов – от 30 до 34 атомов углерода.

Таким образом, наиболее эффективной подвижной фазой для разделения смол и мальтенов

является толуол, это подтверждают результаты хроматографии с градиентным вытеснением и двумерной газовой хроматографии.

Путем хроматографического анализа продуктов процесса гидрокрекинга (газопродуктовой смеси реактора первой ступени, кубового продукта колонны фракционирования – сырья второй ступени гидрокрекинга, компонентов

**Рис. 5.** Распределение групп углеводородов в газопродуктовой смеси V-2011 по числу атомов углерода в молекуле.

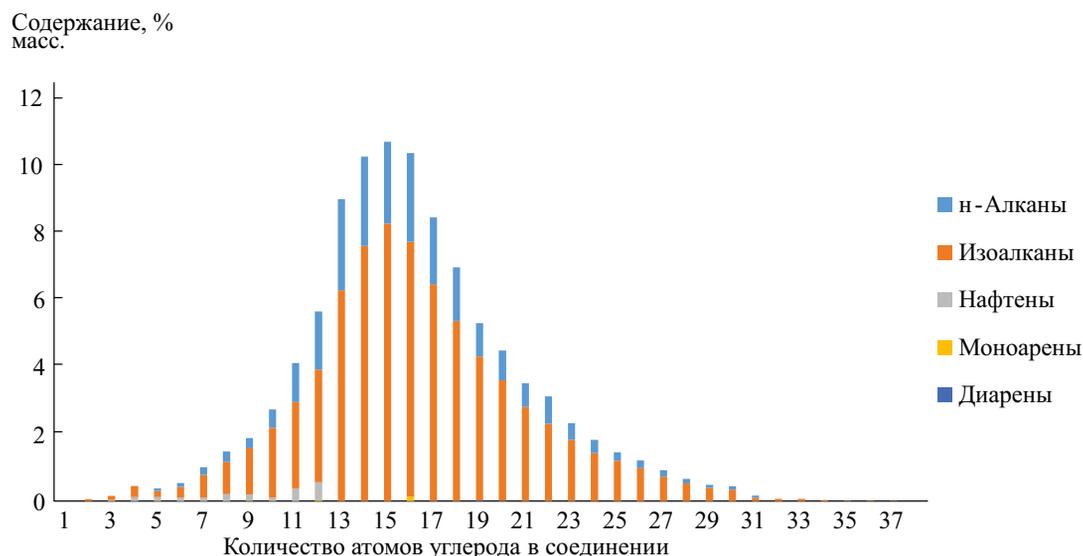


Рис. 6. Распределение групп углеводородов в кубовом продукте колонны фракционирования по числу атомов углерода в молекуле.

зимнего и летнего дизельное топлива), установлено (табл. 5), что в процессе глубокого гидрокрекинга высокая доля аренов гидрируется или крекируется до насыщенных углеводородов (рис. 5–6).

Экспериментальные исследования показали (рис. 7–8), что компоненты летнего и зимнего дизельного топлива преимущественно состоят из насыщенных углеводородов (~80 и ~90% соответственно).

Определение состава вакуумного газойля представляет собой сложное и объемное исследование, направленное как на установление

особенностей потенциального сырья установок глубокой переработки нефти, таких как гидрокрекинг и каталитический крекинг, так и на верификацию подходов к моделированию состава тяжелых нефтяных фракций.

Результаты численных исследований. Моделирование состава вакуумного газойля как сырья процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга. Благодаря различным хроматографическим методам стало возможным детальное описание нефтяных фракций согласно их фактическому углеводородному составу, на основании чего были созданы композиционные модели с раз-

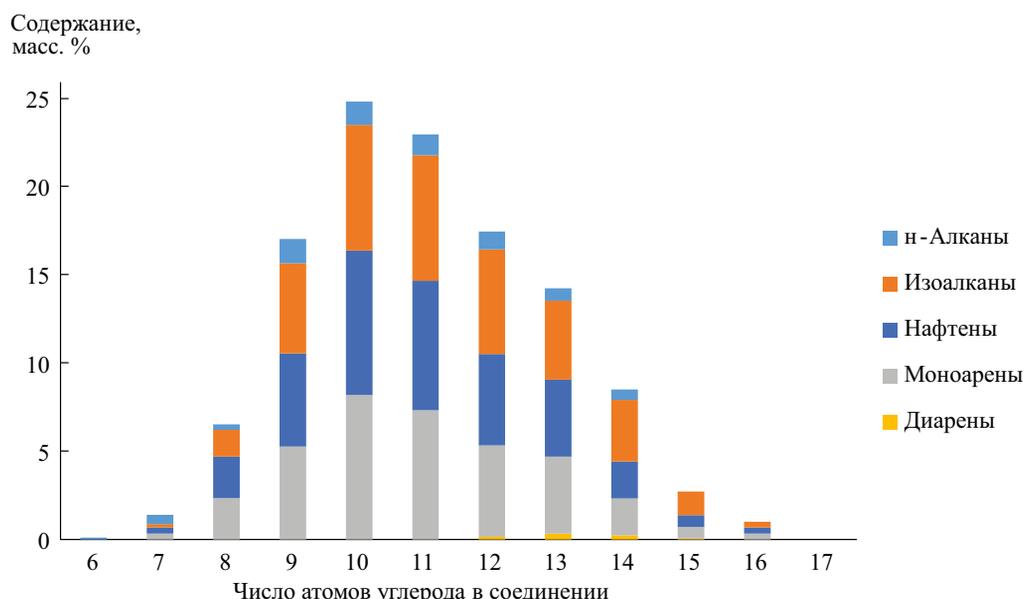


Рис. 7. Распределение групп углеводородов в образце компонента летнего дизельного топлива по числу атомов углерода в молекуле.

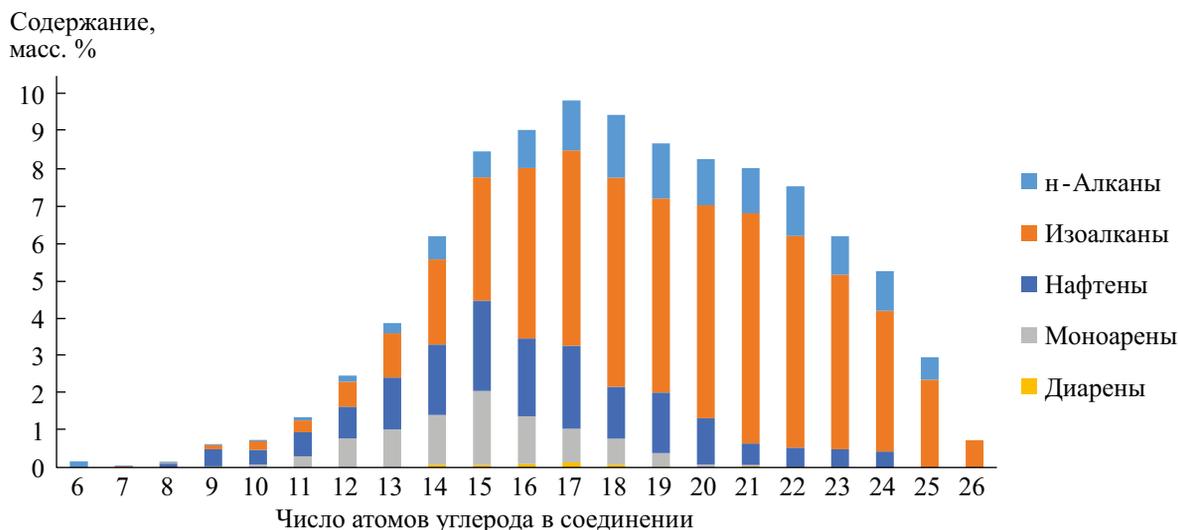


Рис. 8. Распределение групп углеводородов в образце компонента зимнего дизельного топлива по числу атомов углерода в молекуле.

личными молекулами, которые соответствуют углеводородному составу вакуумного газойля и коррелируют с его фракционным составом.

Использование метода SOL в совокупности с методом группового вклада позволило представить углеводороды вакуумного газойля с помощью векторов структурных приращений. Данные структурные приращения приведены в табл. 6, на их основе были рассчитаны нормальные температуры кипения углеводородов.

Вектор структурных приращений на примере молекулы нонилбензола (рис. 9), приведен в табл. 7. Данное вещество входит в состав вакуумного газойля согласно результатам экспериментальных исследований. Данный вектор отражает основные структурные особенности молекулы. С помощью метода групповых вкладов удалось определить основные свойства вещества, такие как нормальная температура кипения, плотность, стандартная энтальпия образования и др.

Нормальная температура кипения нонилбензола по экспериментальным данным составляет 282°C, рассчитанная нормальная температура кипения согласно методу группового вклада составляет 281,1°C, ошибка составляет 0,9°C.

Для моделирования углеводородного состава были описаны: *n*-парафины с длиной цепи от 2 до 50; изопарафины с одним ответвлением и количеством атомов углерода от 4 до 24; нафтены (циклопентан и циклогексан) с боковой цепью и с количеством атомов углерода от 5 до 40; моноарены с боковой цепью с количеством атомов углерода от 7 до 41.

Расчет нормальной температуры кипения проводился с помощью дополнительного параметра, предложенного Мареро и Гани в [14]:

$$T_{\text{HTK}} = 222,543 \cdot \ln \left(\sum_i N_i \cdot T_i \right).$$

Здесь N_i – количество структурных приращений, T_i – групповой вклад нормальной температуры кипения структурного приращения.

На данном этапе работы выполнена программная реализация алгоритма воссоздания молекул и смесей углеводородов различных классов (парафины, изопарафины, нафтены, моноарены, диарены, триарены) в среде Python. Программа предназначена для составления векторов приращений углеводородов разных классов с заданным количеством атомов углерода в углеводороде и расчета их нормальной температурой кипения.

С применением программно-реализованного алгоритма выполнено моделирование состава сырья второй ступени гидрокрекинга (кубового остатка колонны). Фракционный состав данного сырья представлен в табл. 8.

Из воссозданных векторов молекул углеводородов выбраны те, состав которых был ранее установлен с использованием двумерной хроматографии сырья второй ступени гидрокрекинга. Состав реального сырья второй ступени и воссозданной смеси сырья второй ступени гидрокрекинга приведены в табл. 9.

Для воссозданных векторов углеводородов были рассчитаны температуры их кипения. Тем-

Таблица 6. Структурные приращения и их групповой вклад [8]

Структурное приращение	Обозначение	Структура приращения	Групповой вклад в НТК, К
Ароматические приращения	A6		5,01
	A4		5,137
	A2		3,464
Нафтоновые приращения	N6		4,94
	N5		4,117
	N4		4,019
	N3		3,196
	N2		2,372
	N1		1,549
Приращения алкильной цепи	R		0,7141
Разветвления алкильной цепи	br		-0,255
Наличие боковой цепи у аренов	me		0,014
Степень ненасыщенности	IH		-0,202
Бифенильный мостик	AA		-0,457
Серосодержащие приращения	NS		1,4806
	RS		1,8977
Азотсодержащие приращения	AN		5,58
	NN		5,36
	NO		4,2215
Кислородсодержащие приращения	RO		2,484
	KO		5,111

Таблица 7. Представление молекулы нонилбензола с помощью метода структурно-ориентированного объединения

A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br	me	IH	AA	NS	RS	AN	NN	RN	NO	RO	KO
1	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

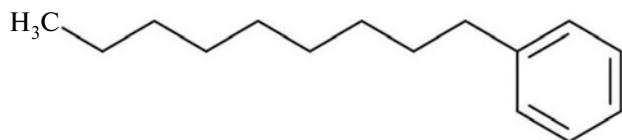


Рис. 9. Молекула нонилбензола.

пературы выкипания фракций определены на основании данных о содержании углеводородов в воссозданной смеси. Таким образом, рассчитанный фракционный состав кубового остатка представлен в табл. 10.

Погрешность расчета фракционного состава не превышает 3–4°C, что приемлемо для моделирования. Данную погрешность можно в дальнейшем минимизировать за счет уточнения величин группового вклада для структурных приращений.

Исходя из фракционного состава сформирован компонентный состав смеси углеводородов, на основании которого разработана реакционная схема процесса и набор кинетических уравнений.

Реакционная схема процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля, представленная

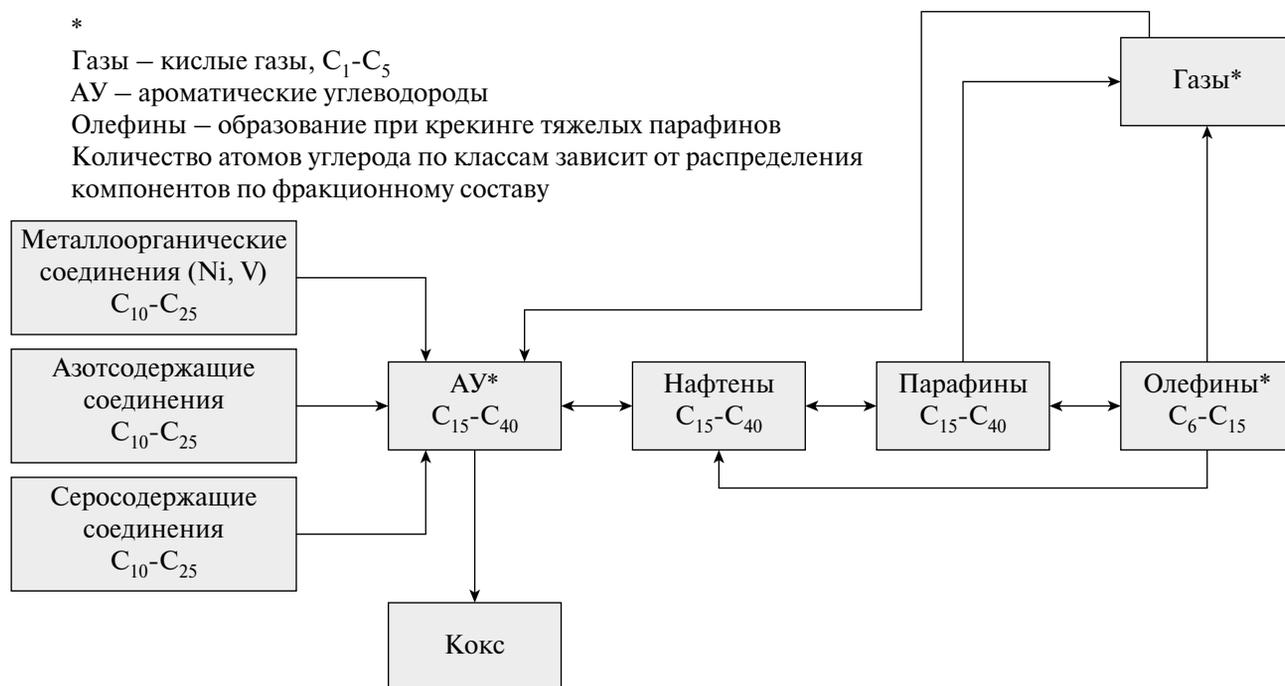


Рис. 10. Реакционная схема процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Таблица 8. Фракционный состав сырья второй ступени гидрокрекинга

Содержание, %	н.к.	10%	50%	90%	к.к.
Температура, °С	313	382	425	484	517

Таблица 9. Составы фактического и воссозданного по SOL-методу сырья второй ступени гидрокрекинга

Компонент	Фактическое сырье второй ступени гидрокрекинга (результаты 2ГХ)	Воссозданное сырье второй ступени гидрокрекинга по методу SOL
Парафины	23,80	23,80
Изопарафины	74,07	74,10
Нафтены	1,86	1,90
Моноарены	0,20	0,20
Диарены	0,05	–

Таблица 10. Рассчитанный фракционный состав сырья второй ступени гидрокрекинга

Содержание, %	н.к.	10%	50%	90%	к.к.
Температура, °С	317	380,1	421,3	480,9	521,8

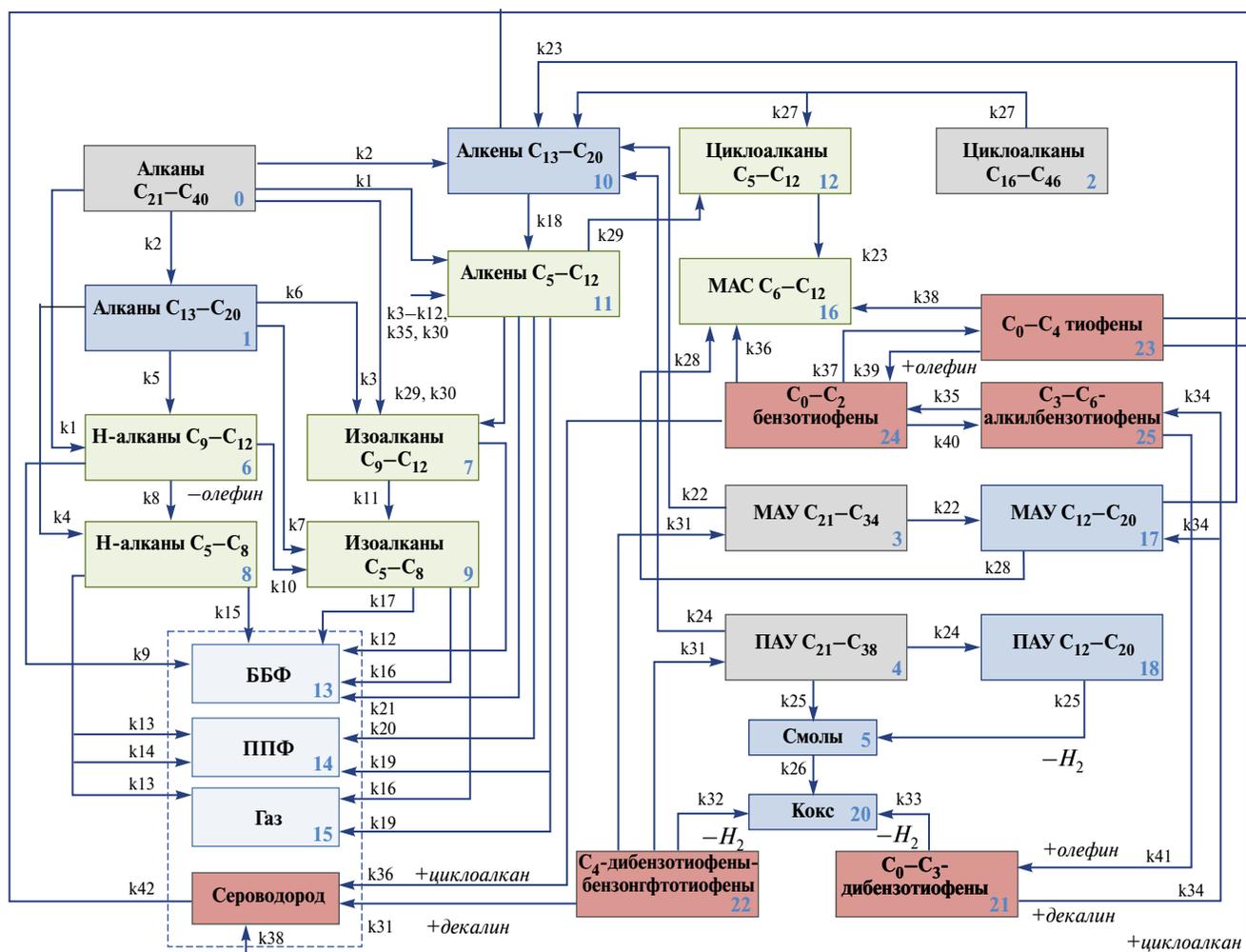


Рис. 11. Реакционная схема процесса каталитического крекинга вакуумного газойля.

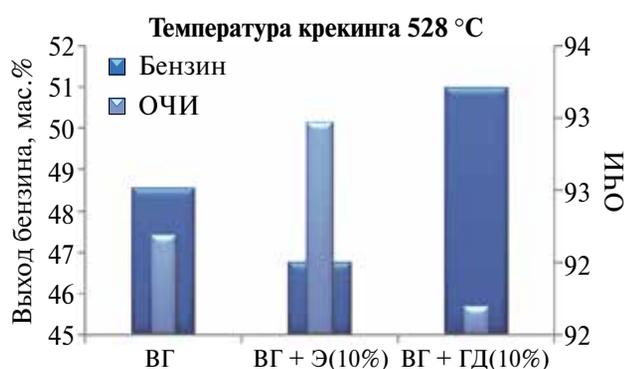


Рис. 12. Влияние состава смеси сырья на выход и октановое число бензина (при постоянной температуре крекинга и расходе сырья), расчет по модели.

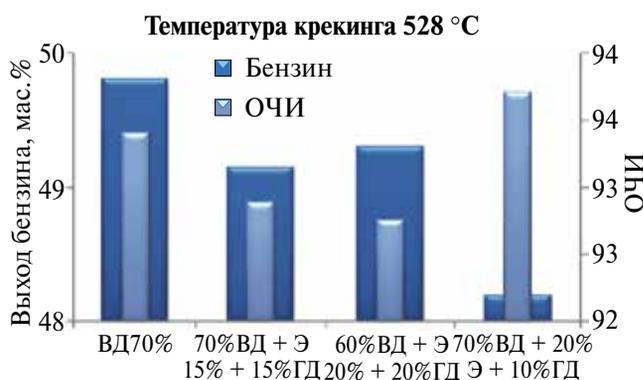


Рис. 13. Влияние состава смеси сырья на выход и октановое число бензина при увеличении загрузки установки по сырью (при постоянной температуре крекинга), расчет по модели.

на рис. 10, учитывает реакции деметаллизации; гидрогенизации; гидрокрекинга; гидрирования; изомеризации и коксообразования.

На рис. 11 приведена реакционная схема процесса каталитического крекинга, базирующаяся

на результатах жидкостно-адсорбционной и газовой хроматографии, в общем виде представлена набором 43 реакций с участием 26 компонентов.

Данная реакционная схема легла в основу математической модели лифт-реактора [9], с ис-

пользованием которой выполнены численные исследования и разработаны рекомендации по расширению ресурсов сырья на установке каталитического крекинга в условиях дефицита сырьевого потока, который может достигать 50%. На рис. 12–13 представлено изменение выхода бензина и его октанового числа по исследовательскому методу при вовлечении в переработку вакуумного газойля, его смеси с экстрактом селективной очистки масел и гачем дистиллятным.

Прогнозные расчеты показали, что при вовлечении в переработку вакуумного газойля 10% высокоароматизированного компонента – экстракта селективной очистки масел, выход бензина снижается на 1,8% масс. с увеличением его октанового числа на 0,8 п., выход и содержание кокса возрастает на 0,56 и 0,11% масс. Снижение октанового числа бензина, вызванное вовлечением высокопарафинового компонента в переработку вакуумного газойля, составило 1,5 пункта при увеличении выхода бензина на 2,44% масс., при этом выход легких олефинов значительно возрос на 3% (153 т/сут). Установлено, что вовлечение в переработку смесового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел, позволяет увеличить производительность установки каталитического крекинга с 56,2 до 80,3% и является благоприятным при организации топливного режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных комплексных и экспериментальных исследований сформирован подход к описанию состава и свойств высококипящих фракций нефти, используемых в качестве сырья процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, для составления списка компонентов и реакций при построении математических моделей.

С этой целью проведены исследования по определению состава образцов вакуумного газойля и продуктов его переработки. В качестве пробоподготовки выполнено обессмоливание вакуумного газойля для определения наиболее эффективной подвижной фазы для обеспечения четкости разделения насыщенных и ароматических углеводородов и смол. Показано, что наиболее подходящей подвижной фазой для разделения вакуумного газойля является толуол, так как его использование позволило наиболее эффективно выделить триарены и ароматические компоненты в целом.

С помощью разработанного алгоритма, основанного на методе structure-oriented lumping,

воссоздан компонентный состав сырья второй ступени гидрокрекинга, согласно которому рассчитан его фракционный состав с погрешностью не более 4°C. Таким образом, данный метод позволяет на основе заводских лабораторных данных формировать компонентный состав вакуумного газойля, на основании которого составляется реакционная схема процесса и набор кинетических уравнений.

Составленные реакционные схемы процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумного газойля легли в основу математических моделей технологий глубокой переработки нефти. Использование математической модели процесса каталитического крекинга позволило оценить эффективность вовлечения в переработку смесового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел при работе на топливном режиме.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А.* Нефтяные остатки – сырье гидрогенизационных процессов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 1. С. 12–18.
2. *Анчита Х., Снейт Д.* Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2012.
3. *Muller H., Alawani N.A., Adam F.M.* Innate sulfur compounds as an internal standard for determining vacuum gas oil compositions by APPI FT-ICR MS // Energy & Fuels. 2020. V. 34. №. 7. P. 8260–8273.
4. *Rakhmatullin I.Z. et al.* Application of high resolution NMR (1H and 13C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils // J. Petr. Sci. Eng. 2018. V. 168. P. 256–262.
5. *Rakhmatullin I. et al.* Qualitative and quantitative analysis of heavy crude oil samples and their SARA fractions with 13C nuclear magnetic resonance // Processes. 2020. V. 8. №. 8. P. 995.
6. *Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoincini F., Hennion M.C.* Application to SFC-GCxGC to heavy petroleum fractions analysis // Fuel. 2013. V. 104. P. 583–592.
7. *Quann R.J., Jaffe S.B.* Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 11. P. 2483–2497.

8. *Chen J., Fang Z., Qiu T.* Molecular reconstruction model based on structure-oriented lumping and group contribution methods // *Chinese J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. № 8. P. 1677–1683.
9. *Nazarova G. et al.* A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 217. № 106720.
10. *Назарова Г.Ю.* Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования. Томск: ТПУ, 2020. С. 22–23.
11. *Виноградов О.В.* Лабораторная установка для хроматографического анализа “Градиент-М” конструкции ИНХП РБ. Методика определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300°C. Уфа, 2009.
12. *Абилова Г.Р.* Особенности состава смол тяжелых нефтей и их влияние на стабильность асфальтенов в нефтяных системах: дис... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т, 2021.
13. *Богомолов А.И.* Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, П.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984.
14. *Marrero J., Gani R.* Group-contribution based estimation of pure component properties // *Fluid Phase Equilibria.* 2001. V. 183. P. 183–208.
15. *Кривцов Е.Б., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И.* Математическое моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля // *Катализ в промышленности.* 2022. Т. 22. № 5.
16. *Mahé L. et al.* Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts // *J. of Chromatography A.* 2011. V. 1218. № 3. P. 534–544.
17. *Yakubov M.R. et al.* Composition and properties of heavy oil resins // *Petroleum Chem.* 2020. V. 60. № 6. P. 637–647.
18. *Jaffé S.B., Freund H., Olmstead W.N.* Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 26. P. 9840–9852.
19. *Tian L. et al.* Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping // *Energy & fuels.* 2010. V. 24. № 8. P. 4380–4386.
20. *Feng S. et al.* Molecular composition modelling of petroleum fractions based on a hybrid structural unit and bond-electron matrix (SU-BEM) framework // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 201. P. 145–156.
21. *Kolská Z., Záborský M., Randová A.* Group contribution methods for estimation of selected physico-chemical properties of organic compounds. London, UK: IntechOpen, 2012. P. 135–161.

УДК 665.658.2

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С УЧЕТОМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ И ДЕАЗОТИРОВАНИЯ

© 2024 г. Н. И. Кривцова^а, Н. Н. Герасимова^б, К. Н. Туралин^а, Е. Б. Кривцов^{а, *}, Д. О. Судаков^а

^аТомский политехнический университет, Томск, Россия

^бИнститут химии нефти СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: krivtcova@tpu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Разработана математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля, в основу которой легли превращения индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений. Представлены результаты анализа изменения состава азотсодержащих и сернистых соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки на промышленной установке КТ-1/1. Установлено, что степень обессеривания не превышает 93% отн., при этом в составе продуктов присутствуют только гомологи дибензотиофена и бензонафтотиофены. Изменение структуры усредненных молекул высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований обусловлено протеканием реакций гидрогенолиза C-N и C-S связей, гидрированием ароматических структур и деструкцией алифатического обрамления молекул. Показано ингибирующее действие азотистых соединений нейтрального и основного характера на гидродесульфуризацию производных дибензотиофена и бензонафтотиофена, которое может быть обусловлено протеканием конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора. С использованием разработанной математической модели показано влияние температуры на остаточное содержание серы и азота в продуктах гидроочистки вакуумного газойля.

Ключевые слова: математическое моделирование, процесс гидроочистки, вакуумный газойль, азотсодержащие соединения, серосодержащие соединения

DOI: 10.31857/S0040357124030068 EDN: BWFCDB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция утяжеления добываемой нефти. С ухудшением качества перерабатываемых нефтей, утяжелением их фракционного состава, увеличением доли дистиллятов вторичных процессов, вовлекаемых в производство товарных продуктов, в сырье гидроочистки возрастает не только содержание серы, но и концентрация соединений азота, до 30% из которых представлено основаниями (в основном хинолинового и анилинового ряда) [1–4], являющихся для катализаторов гидроочистки не только коксогенными примесями, но и сильнейшими ядами [5, 6].

В свою очередь, процесс гидроочистки является одним из наиболее распространенных процессов облагораживания нефтяного сырья, в частности вакуумных газойлей. Однако при

каталитическом гидрообессеривании таких тяжелых дистиллятов в присутствии азотсодержащих соединений происходит ингибирование реакций гидрогенолиза сероорганических соединений [7, 8]. При этом степень гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций сравнительно невысока.

Взаимное ингибирование реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования представляется труднопредсказуемым. Это связано с тем, что гидрообессеривание пространственно-затрудненных сернистых соединений протекает по маршруту как прямого гидрообессеривания, так и предварительного гидрирования с различными скоростями, зависящими от строения молекул, и на различных активных центрах: координационно-ненасыщенных (кислотах Льюиса) или –SH-группах (кислотах Бренстеда) [9].

Так, в работе [10] отмечается, что добавление хинолина в сырье в концентрациях 100–1000 ppm

приводит к существенному снижению конверсии дибензотиофена вследствие конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора хинолина и продуктов его гидрокаталитических превращений, а также индуктивного отравляющего действия сильного азотистого основания на соседние кислотные центры. В работе [3] установлено, что в присутствии азотистого основания при каталитическом крекинге негидроочищенного вакуумного газойля замедляется побочный процесс – десульфуризация бензиновых фракций, что приводит к увеличению содержания серы в бензине. Это, вероятно, связано с блокировкой кислотных центров катализатора и уменьшением вклада реакций переноса водорода [11]. Таким образом, азотсодержащие соединения в процессах нефтепереработки оказывают негативное влияние и должны быть учтены при рассмотрении процессов гидрооблагораживания сырья.

Ранее в работе [12] была предложена математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом превращения ароматических углеводородов, реакций гидрообессеривания различных групп серосодержащих углеводородов и суммы азотистых соединений. Основным недостатком предложенной модели является отсутствие детализации по маршрутам гидрирования и влиянию азотистых соединений, в частности азотистых оснований, на глубину гидроочистки вакуумного газойля и закономерности реакций гидрообессеривания. Для более полного описания процесса гидроочистки вакуумного газойля необходимо детальное исследование азотсодержащих соединений и уточнение формализованной схемы с учетом их распределения в сырье.

Цель работы – создание математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом взаимного влияния превращений серосодержащих и азотсодержащих соединений, а также изучение влияния природы азотистого соединения на остаточное содержание серы в продуктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание процесса гидроочистки. Гидроочистка вакуумного газойля, выделенного в процессе первичной переработки смеси парафинистой казахстанской и западносибирской нефтей, осуществлялась на установке КТ-1/1, секции С-100 установки глубокой переработки нефти. Данная секция обеспечивает гидроочистку вакуумного газойля, являющегося сырьем процесса каталитического крекинга.

Процесс гидроочистки вакуумного газойля проходит в реакторе со стационарным слоем кобальт-молибденового катализатора при следующих технологических параметрах: температура 380°C, давление 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹ соотношении Н₂/сырье = 400 м³/м³.

Результаты мониторинга технологического режима работы установки, а также материальный баланс процесса приведены в [12].

Объект исследования. Объектами исследования являлись вакуумный газойль (ВГ) и полученный после установки КТ-1/1 гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГ) (табл. 1).

Исходный образец ВГ характеризуется плотностью 903.3 кг/м³ и молекулярной массой 363.5 г/моль, после процесса гидроочистки эти показатели ГВГ составили 890.7 кг/м³ и 338.8 г/моль соответственно.

В результате гидроочистки ВГ степень удаления серы составила 82.80 отн. %, азота – 6.56 отн. %.

Методы исследования. Для определения общего содержания серы использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S. Идентификацию серосодержащих соединений в исходном и гидроочищенном вакуумном газойле проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа “Кристалл-200М” с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0.22 мм со стационарной фазой SE-54. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор [8].

Массовое содержание элементов (С, Н, N, S) определяли с помощью автоматического элементного CHNS-анализатора Vario EL Cube. Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала ±0.1%. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100% и содержанием элементов С, Н, N, S.

Концентрацию основного азота (N_{осн}) определяли неводным потенциометрическим титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты [13]. Для установления основных классов азотсодержащих соединений проводили выделение азотистых оснований (АО) и их разделение на высокомолекулярные (ВМ) АО и низкомолекулярные (НМ) АО [14] с последующим анализом выделенных экстрактов методами элементного анализа, потенциометрического титрования, криоскопии в бензоле, ЯМР ¹H спектроскопии, структурно-группового анализа. Блок-схема выделения АО приведена на рис. 1.

Структурно-групповые параметры усредненных молекул АО рассчитывали с помощью

Таблица 1. Характеристики сырья и продукта установки КТ-1/1

Характеристика	Вакуумный газойль	Гидроочищенный вакуумный газойль
Общее содержание серы, ppm	15700	1300
Содержание общего азота, ppm	6100	5700
Содержание основного азота, ppm	300	200
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	25,042	27,257
Динамическая вязкость при 50°C, мПа·с	21,904	23,240
Фракционный состав		
начало кипения	242	310
выход 10 об. %	399	349
выход 50 об. %	422	418
выход 90 об. %	507	493
конец кипения	542	540
Вещественный состав		
Асфальтены, мас. %	0.57	0.73
Смолы, мас. %	3.58	1.89
Масла, мас. %	95.85	97.38
Элементный состав		
Углерод, мас. %	86.66	86.45
Водород, мас. %	11.83	12.32
Общий азот, мас. %	0.61	0.57
Основной азот, мас. %	0.03	0.02
Сера, мас. %	1.57	0.13
Кислород, мас. %	0.33	0.39
H/C, мас. %	1.66	1.71
Углеводородный состав масел		
Насыщенные (алканы + нафтены), мас. %	60.68	69.64
Моноароматические, мас. %	10.96	15.54
Биароматические, мас. %	6.66	5.37
Полиароматические, мас. %	21.70	9.45

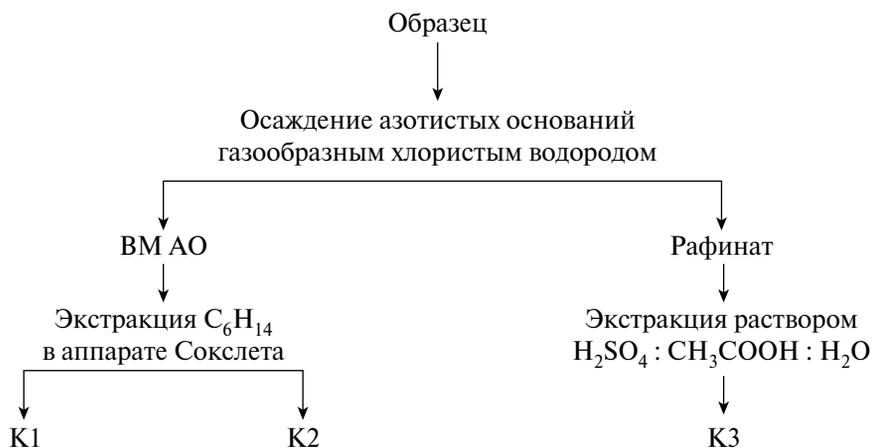


Рис. 1. Схема выделения азотистых оснований. К1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания. К2 – гексанонерастворимые высокомолекулярные азотистые основания. К3 – низкомолекулярные азотистые основания.

метода структурно-группового анализа, основанного на сочетании значений молекулярных масс, элементного состава и данных о распределении протонов между различными фрагментами молекул [15–17]. Определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах усредненной молекулы; общее число (K_o), число ароматических (K_a) и нафтеновых (K_n) циклов в усредненной молекуле; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; общее число (C_n^*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_p^*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим циклам (C_α^*), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах (C_γ^*); число гетероатомов в структурном блоке (N^* , S^* , O^*). Далее полученные численные значения были использованы для построения усредненных структур молекул высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном сырье и гидрогенизате. Методика расчета усредненных структур подробно описана в работах [18, 19] и проводилась с использованием разработанного в ИХН СО РАН и зарегистрированного в Роспатенте программного обеспечения [20].

Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля осуществлялась на языке программирования Python.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращения серосодержащих соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки. Наиболее простым сероароматическим компонентом исходного образца вакуумного газойля является бензотиофен (табл. 2). Количественное определение обнаруженных сероароматических соединений показало, что на долю дибензотиофена и его алкильных гомологов приходится 53 отн. %, из них около 43 отн. % представлено химически малоактивными C_2 -производными. Ряд неидентифицированных сероароматических соединений отнесен к изомерам бензонафтотиофена (БНТ), антраценотиофена и фенантротиофена, содержащих в своей структуре по три бензольных кольца ($C_{16}H_{10}S$) [21] – далее по тексту БНТ.

Степень удаления серы в процессе гидроочистки составила не более 93 мас. %. Соединения бензотиофенового ряда удаляются полностью, остаточное содержание серы в гидроочищенном образце вакуумного газойля представлено гомологами дибензотиофена, а также полиароматическими серосодержащими соединениями. Степень удаления данных соединений составила 95 и 90 отн. % соответственно. На долю дибензотиофенов в ГВГ приходится 39 отн. %, из которых 32 отн. % – это C_2 -ДБТ.

Превращения азотсодержащих соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки. В процессе гидроочистки содержание гексанорастворимых высокомолекулярных азотистых оснований (концентрат К1) снизилось на 22.68 отн. %, нерастворимых в гексане высокомоле-

Таблица 2. Содержание сернистых соединений в сырье и продуктах

Соединение	Содержание, мас. %					
	Вакуумный газойль			Гидроочищенный вакуумный газойль		
Дата отбора пробы	01.2021	06.2021	09.2021	01.2021	06.2021	09.2021
Собщ	1.589	1.611	1.794	0.126	0.124	0.122
Σ С1-БТ	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ С2-БТ	0.001	0.004	0.007	0.000	0.000	0.000
Σ С3-БТ	0.021	0.080	0.060	0.000	0.000	0.000
Σ С4-БТ	0.141	0.355	0.246	0,000	0,000	0,000
Σ (С5+С6)-БТ	0.465	1.078	0.648	0.000	0.000	0.000
Σ ДБТ	0.101	0.282	0.280	0.000	0.000	0.000
Σ С1-ДБТ	0.993	1.627	1.526	0.014	0.026	0.063
Σ С2-ДБТ	2.478	2.435	2.604	0.095	0.203	0.286
Σ (С3+С4)-ДБТ	2.164	1.384	2.879	0.186	0.267	0.204
Σ БНТ	4.475	4.483	4.395	0.445	0.425	0.450

БТ – бензотиофен; ДБТ – дибензотиофен; БНТ – бензонафтотиофен.

Таблица 3. Содержание выделенных концентратов азотистых соединений в вакуумном газойле

Соединение	Содержание, мас. %					
	Вакуумный газойль			Гидроочищенный вакуумный газойль		
Дата отбора пробы	01.2021	06.2021	09.2021	01.2021	06.2021	09.2021
K1	1.4282	1.4366	1.3488	1.1043	1.1108	1.0429
K2	0.2344	0.367	0.1854	0.1715	0.2937	0.1338
K3	0.1984	0.3961	0.3636	0.1895	0.384	0.3472

K1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K2 – негексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K3 – низкомолекулярные азотистые основания.

Таблица 4. Результаты элементного анализа концентратов вакуумного газойля (дата отбора пробы 01.2021)

Проба	Содержание, мас. %				
	N	S	O	C	H
Вакуумный газойль					
K1	2.22	1.60	1.24	84.9	10.04
K2	0.99	0.65	7.19	79.76	11.41
K3	0.61	1.47	3.73	82.76	11.43
Гидроочищенный вакуумный газойль					
K1	0.91	0.11	0.49	86.35	12.14
K2	1.57	0.15	4.17	82.91	11.20
K3	0.68	0.15	0.49	86.27	12.41

K1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K2 – негексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K3 – низкомолекулярные азотистые основания.

кулярных азотистых оснований (концентрат K2) – на 23.87 отн. % и низкомолекулярных азотистых оснований (концентрат K3) – на 3.9 отн. % (табл. 3). Таким образом, установлено, что стабильность азотистых оснований в процессе гидроочистки напрямую зависит от среднего размера их молекул (мол. масса, табл. 4) и их полярности (содержание гетероатомов, способность растворяться в гексане).

Согласно данным табл. 4, в процессе гидроочистки вакуумного газойля происходит уменьшение содержания азота в гексанорастворимых высокомолекулярных азотистых основаниях (концентрат K1) на 59% относительно исходного значения, в то время как содержание азота в концентратах K2 и K3, напротив, возрастает на 36.9 и на 10.3 отн. % соответственно. Полученный результат может свидетельствовать о том, что именно в составе концентратов K2 и K3 остаются наиболее устойчивые в процессе гидроочистки азотистые основания.

Изменение выхода концентратов также связано с уменьшением содержания серы в гидрогенизате, что уменьшает вклад в общую массу азотсодержащих соединений.

Высокомолекулярные АО, сконцентрированные в смолах и асфальтенах образцов ВГ, являются более реакционноспособными и претерпевают наибольшие превращения в ходе ги-

дроочистки [22]. Низкомолекулярные концентраты АО, входящие в состав масел, в данном процессе оказались наиболее устойчивыми соединениями. Можно предположить, что высокомолекулярные АО подвергаются гидрированию до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и далее не вступают в реакцию в условиях гидроочистки.

Суммарный выход концентратов АО из исходного ВГ и ГВГ составил 1.17 и 0,87 мас. % соответственно (табл. 5). По сравнению с образцом ВГ из ГВГ снизился в 2.2 раза выход ВМ АО, осаждаемых газообразным хлористым водородом, и в 1.7 раза увеличился выход НМ АО, экстрагируемых уксуснокислым раствором серной кислоты. Это может быть связано как с процессом гидрирования АО и потерей атома азота, так и с процессом гидрокрекинга крупных молекул с образованием более низкомолекулярных АО [2].

Согласно результатам расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул ВМ и НМ АО сырья и гидрогенизата (табл. 6) молекулы претерпели стандартные для гидрогенизационных процессов преобразования. В продуктах гидрирования увеличилось содержание водорода (Н/С), уменьшилось общее количество колец (K_o) за счет гидрирования ароматических циклов (K_a). В составе НМ ГВГ значительно увеличилась доля насыщенных структур (суммар-

Таблица 5. Результаты выделения азотистых оснований из вакуумных газойлей (дата отбора пробы 01.2021)

Образец	Выход, отн. %.	Содержание N _{общ.} , %		Содержание N _{осн.} , %	
		мас.	отн.	мас.	отн.
Вакуумный газойль					
Высокомолекулярные азотистые основания	0.91	2.88	4.30	2.19	66.43
Низкомолекулярные азотистые основания	0.26	2.70	1.15	2.29	19.85
Рафинат (нейтральные азотистые соединения)	98.83	0.58	94.55	следы	13.72*
Гидроочищенный вакуумный газойль					
Высокомолекулярные азотистые основания	0.42	3.25	2.39	2.22	46.62
Низкомолекулярные азотистые основания	0.45	3.32	2.62	2.27	51.08
Рафинат (нейтральные азотистые соединения)	99.13	0.54	94.99	следы	2.30*

* – определено по разности между относительным содержанием N_{осн.} в газойле, принятом за 100 % отн., и в концентратах.

Таблица 6. Основные структурно-групповые параметры высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и гидрогенизате

Параметры	Высокомолекулярные азотистые основания вакуумного газойля	Высокомолекулярные азотистые основания гидроочищенного вакуумного газойля	Низкомолекулярные азотистые основания вакуумного газойля	Низкомолекулярные азотистые основания гидроочищенного вакуумного газойля
Молекулярная масса, а.е.м.	838	611	385	313
Отношение Н/С	1.26	1.31	1.30	1.37
Число атомов в усредненной молекуле				
С	59.72	43.41	27.09	21.81
Н	74.66	56.68	35.22	29.81
N	1.72	1.42	0.74	0.74
S	0.54	0.08	0.15	0.19
O	0.30	0.65	0.57	0.30
Кольцевой состав				
Ко	12.94	3.97	7.24	6.10
Ка	5.38	2.90	4.37	0.93
Кнас	7.56	1.08	2.87	5.17
Число блоков в молекуле, m _а	2.06	1.08	1.62	1.00
Распределение атомов углерода, %				
f _а	36.12	41.31	48.01	17.36
f _н	52.91	27.82	16.40	71.92
f _п	10.97	30.88	35.59	10.72

ное количество атомов углерода в нафтеновых f_n и парафиновых f_n фрагментах). Молекулярная масса АО снизилась вследствие уменьшения количества гетероатомов и гидрогенолиза части структурных блоков (m_a).

Построение усредненных молекул азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и продуктах его гидроочистки, позволяет наглядно продемонстрировать выявленные закономерности изменения структуры этих компонентов (рис. 2). Усредненная молекула

ВМ ВГ отличается от НМ ВГ большим количеством, а также более развитым алифатическим обрамлением (нафтеновые кольца и парафиновые заместители) ароматических фрагментов. В процессе гидрокрекинга НМ АО протекает гидрогенолиз одного из двух структурных блоков молекулы и практически полное гидрирование ароматических структур второго, значительно снижается количество и длина алкильных заместителей. Гидрирование ВМ АО приводит в первую очередь к удалению атомов серы и азота из

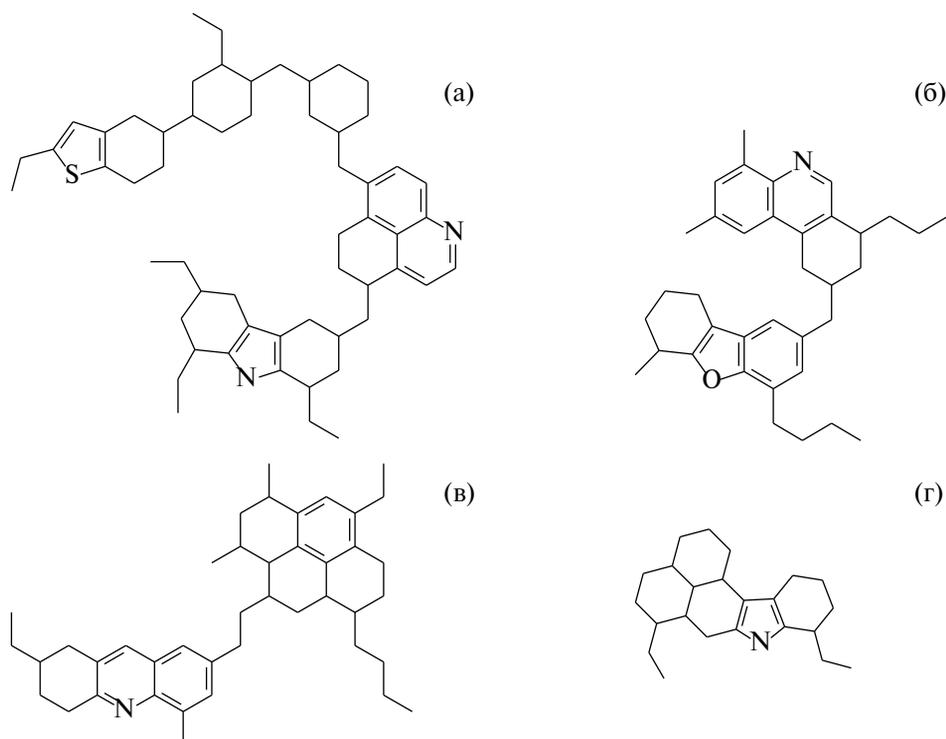


Рис. 2. Усредненные структуры высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и гидрогенизате (а – высокомолекулярное азотистое основание вакуумного газойля, б – высокомолекулярное азотистое основание гидроочищенного вакуумного газойля, в – низкомолекулярное азотистое основание вакуумного газойля, г – низкомолекулярное азотистое основание гидроочищенного вакуумного газойля).

состава молекулы, также деструкции подвергается развитое алифатическое обрамление, что приводит к замедлению процессов гидрирования ароматических ядер.

Разработка схемы превращений процесса гидроочистки вакуумного газойля. Математическое моделирование процесса гидроочистки нефтяных фракций представляет собой сложную задачу вследствие одновременного протекания большого количества реакций и взаимных превращений, а также многокомпонентного состава реагирующей смеси. Таким образом, разработана формализованная схема процесса, отражающая основные химические превращения псевдокомпонентов, что позволяет математической модели быть чувствительной по отношению к составу перерабатываемого сырья (рис. 3).

Формализованная схема процесса гидроочистки вакуумного газойля учитывает реакции гидрирования-дегидрирования моно-, ди- и полиароматических углеводородов, реакции гидрогенолиза и гидрирования азотсодержащих и серосодержащих соединений, реакцию образования кокса.

Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля и определение кинетических параметров. Исходными данными

для моделирования стали экспериментальные данные (составы сырья и продуктов), полученные в период промышленного пробега установки КТ-1/1.

Скорость реакций гидрирования-дегидрирования ароматических углеводородов представлена реакциями первого порядка:

$$\frac{dC_{a_i}}{d\tau} = k_{a_i} p_{H_2} C_{a_i} - k_{-a_i} (1 - C_{a_i}), \quad (1)$$

где i – порядковый номер группы соединений в кинетической схеме; C_{a_i} – концентрация ароматического соединения, моль/л; τ – время контакта, с ($\tau = \frac{1}{\text{объемная скорость}}$), k_{a_i} и k_{-a_i} – констан-

ты скорости прямой и обратной химической реакции, с^{-1} ; p_{H_2} – парциальное давление водорода, бар.

Наблюдаемую скорость превращения индивидуальных серосодержащих веществ с учетом влияния сероводорода описывали уравнением типа Ленгмюра–Хиншеллуда [23]:

$$\frac{dC_{S_i}}{d\tau} = - \frac{k_{S_i} C_{S_i}}{1 + K_{H_2S} P_{H_2S}}, \quad (2)$$

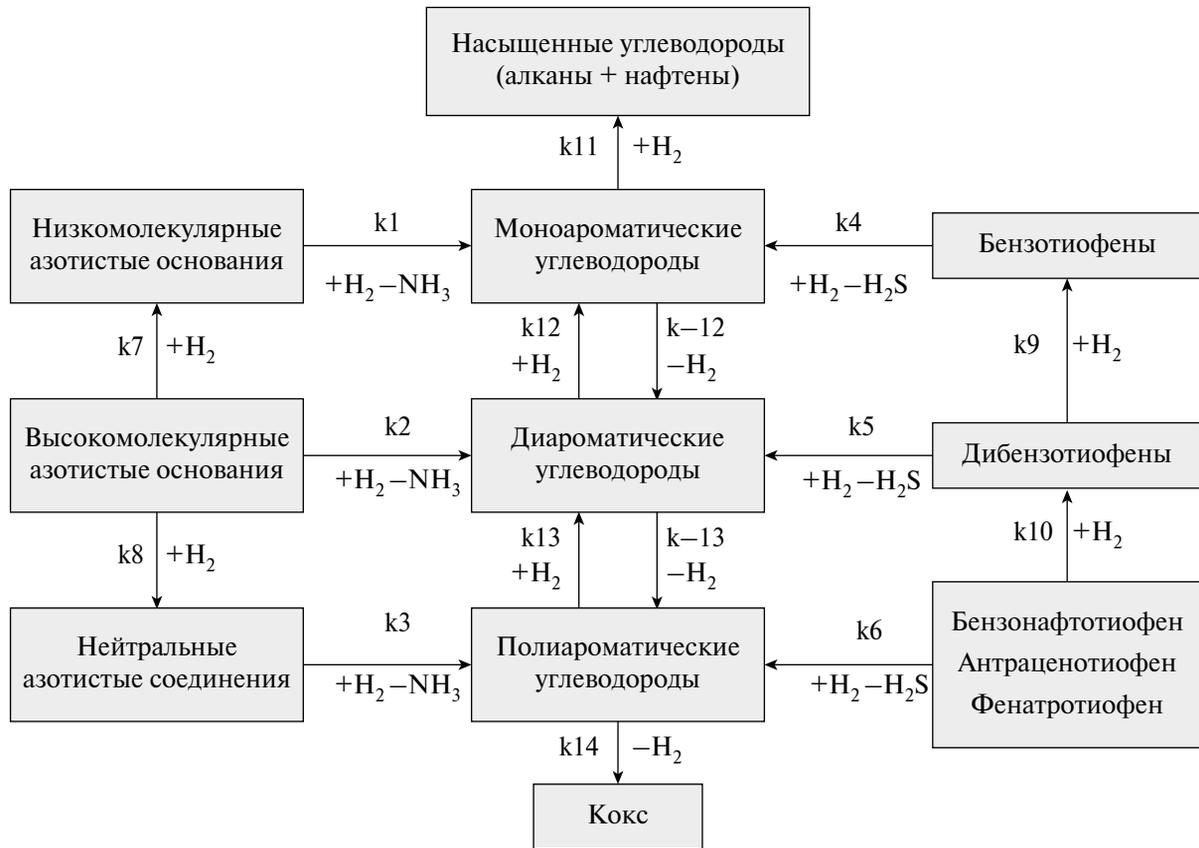


Рис. 3. Формализованная схема химических превращений углеводородов в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

где C_{S_i} – концентрация серосодержащего вещества, моль/л; P_{H_2S} – парциальное давление сероводорода, бар; k_{S_i} – кинетические параметры превращения серосодержащих соединений; K_{H_2S} – константа адсорбции сероводорода.

Основное кинетическое уравнение превращения азотсодержащих соединений представлено в виде:

$$\frac{dC_{N_i}}{d\tau} = -k_{N_i} C_{N_i}, \quad (3)$$

где C_{N_i} – концентрация азотсодержащего вещества, моль/л; k_{N_i} – кинетические параметры превращения азотсодержащих соединений.

Температурная зависимость скорости выражена через уравнение Аррениуса:

$$k_j = k_{0j} \exp\left(-\frac{Ea_j}{RT}\right), \quad (4)$$

где j – порядковый номер реакции в кинетической схеме; k_0 – предэкспоненциальный множитель, s^{-1} ; Ea – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Ингибирующий эффект азотсодержащих соединений на реакции превращения серосодержащих веществ описывается уравнением [0]:

$$I_{S_i} = \frac{k_{S_i} C_{S_i}}{(1 + K_N C_N)}, \quad (5)$$

где C_{N_i} – концентрация азотсодержащего вещества, моль/л; K_N – константа адсорбции азотсодержащих соединений.

Таким образом, кинетическое уравнение для индивидуальных серосодержащих соединений может быть описано с учетом влияния сероводорода (2) и конкурентной адсорбции азотсодержащих соединений (5) следующим образом:

$$\frac{dC_{S_i}}{d\tau} = -\frac{k_{S_i} C_{S_i}}{(1 + \sum K_N C_N)(1 + K_{H_2S} P_{H_2S})}. \quad (6)$$

Вид дифференциальных кинетических уравнений для каждой группы серосодержащих и азотсодержащих соединений определяется отдельно на основе скоростей реакций согласно формализованной схеме процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Итоговая математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений с начальными условиями: для $\tau = 0$, $P = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$.

При разработке математической модели процесса не учтено изменение активности катализатора со временем; считается что реактор работает в стационарном режиме при постоянном давлении и температуре; все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области; порядок реакции первый.

Поиск констант (табл. 7) осуществлен путем решения обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных по составу сырья и продуктов процесса гидроочистки вакуумного газойля путем минимизации целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{(C_{i, \text{экс}} - C_{i, \text{рас}})^2}{C_{i, \text{экс}}} \rightarrow \min, \quad (7)$$

где $C_{i, \text{экс}}$ и $C_{i, \text{рас}}$ — экспериментальные и рассчитанные значения концентрации веществ, n — количество групп соединений в кинетической схеме.

Сравнение полученных значений констант скоростей показало, что скорости реакций превращения серосодержащих углеводородов на несколько порядков выше превращения азотсодержащих соединений. С наименьшей скоростью

протекает реакция превращения НМАО. Константы скорости превращения нейтральных АО соизмеримы с константой скорости превращения C_2 -ДБТ. Рассчитанные значения констант скоростей реакций гидродеазотирования и гидрооссеривания согласуются с литературными данными.

Верификация математической модели. Адекватность математической модели проверена при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных (табл. 8) по общему содержанию серы и азота в гидроочищенном вакуумном газойле для трех дат работы промышленной установки и отличающихся технологическими условиями процесса, такими как температура и расход сырья.

Относительная погрешность расчета содержания гетероатомов не превышает 6.5 и 8.9% по общему содержанию серы и азота в гидрогенизате соответственно. Модель может быть признана верифицированной. С использованием разработанной математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля было оценено влияние температуры и состава сырья на содержание сернистых соединений в получаемом продукте.

Влияние природы азотистого соединения в сырье на содержание серы в продукте гидроочистки вакуумного газойля. Исследовано влияние содержания азотистых соединений основного и нейтрального характера на содержание групп

Таблица 7. Кинетические параметры реакций гидродеазотирования и гидродесульфуризации математической модели гидроочистки вакуумного газойля

Обозначение константы скорости	Реакция	k_p , c^{-1}	E_a , кДж/моль [23]	k_0 , c^{-1}
k_1	Гидродеазотирование соединений низкомолекулярных азотистых оснований	1.12×10^{-8}	165	1.80×10^5
k_2	Гидродеазотирование соединений высокомолекулярных азотистых оснований	1.26×10^{-4}	165	2.02×10^9
k_3	Гидродеазотирование нейтральных азотистых соединений	1.61×10^{-2}	165	2.58×10^{11}
k_4	Гидродесульфуризация бензотиофенов	1.25×10^{-1}	132	4.58×10^9
k_5	Гидродесульфуризация дибензотиофенов	2.26×10^{-2}	150	2.29×10^{10}
k_6	Гидродесульфуризация бензонафтоотиофенов, антраценоотиофенов и фенантроотиофенов	2.16×10^{-1}	132	7.92×10^9

Таблица 8. Сравнение экспериментальных и расчетных значений остаточного содержания серы и азота при гидроочистке вакуумного газойля

v , $m^3/ч$	P , бар	T , $^{\circ}C$	H_2 /сырье	S_{exp} , мас. %	$S_{\text{рас}}$, мас. %	N_{exp} , мас. %	$N_{\text{рас}}$, мас. %
121	40	335	400	0.261	0.279	0.570	0.625
125	40	336	400	0.242	0.253	0.491	0.530
120	40	339	400	0.220	0.229	0.520	0.571

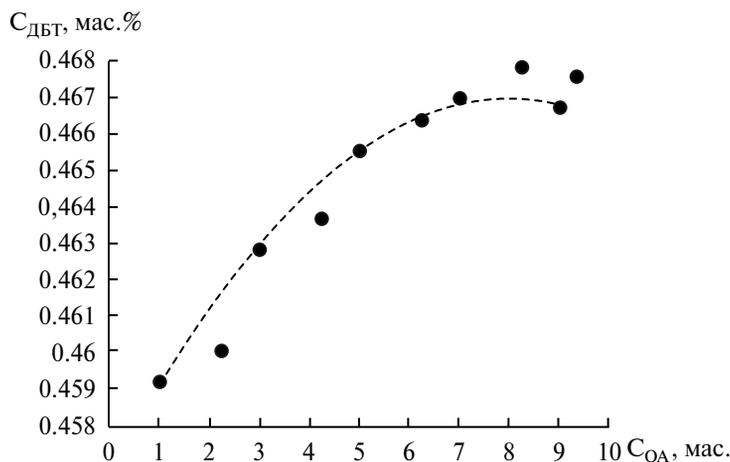


Рис. 4. Изменение содержания дибензотиофеновых углеводородов в продукте от содержания основного азота в сырье.

сернистых соединений, таких как дибензотиофены и бензонафтоотиофены (рис. 4–7). Расчет остаточного содержания сернистых соединений в продукте процесса проводили при следующих технологических параметрах: температура 410°C; давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, соотношение водорода к сырью – 400/1.

Согласно полученным результатам, при увеличении содержания нейтрального азота в исходном вакуумном газойле происходит незначительное ингибирование реакций гидродеазотирования. Увеличение содержания сернистых соединений в гидрогенизате составило 3 ppm. При изменении концентрации основного азота содержание ДБТ и БНТ в продукте возрастает на 7.5 и 6.7 ppm, степень удаления сернистых соединений при этом снижается в 1.6 и 1.5 отн. % соответственно. Таким образом, большим ингибирующим эффектом обладают азот-

содержащие соединения основного характера. Кривая зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизате от концентрации основного азота носит нелинейный характер с максимумом при концентрации АО 7 мас. %.

Влияние температуры на содержание гетероатомных компонентов в продукте гидроочистки вакуумного газойля. Оценка влияния температуры на остаточное содержание гетероатомных соединений в гидроочищенном вакуумном газойле проведена в диапазоне 370–410°C. Давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, соотношение водорода к сырью – 400/1.

Установлено, что при увеличении температуры процесса гидроочистки на 40°C остаточное содержание азота в продукте снижается на 18 отн. %, серы – на 34.8 отн. %, что связано с увеличением скорости гидрирования серо- и азотсодержащих соединений (рис. 9, 10).

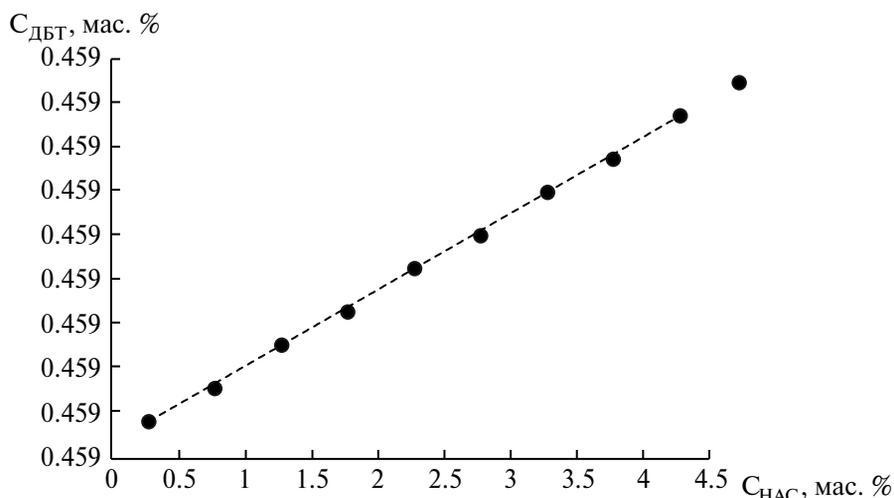


Рис. 5. Изменение содержания дибензотиофеновых углеводородов в продукте от содержания нейтрального азота в сырье.

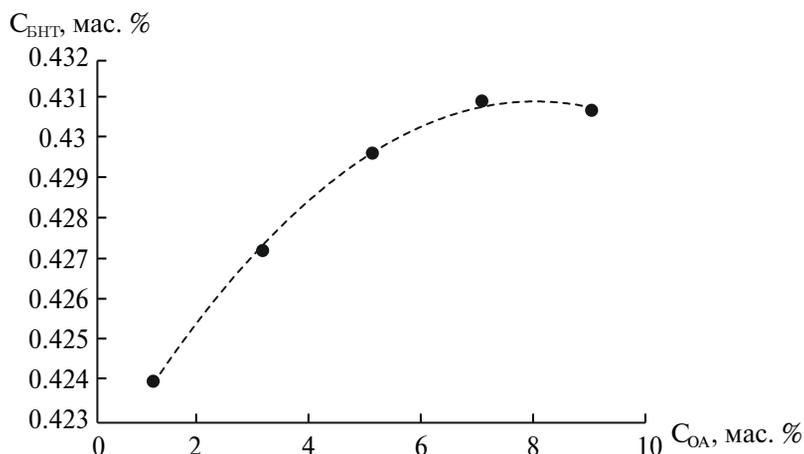


Рис. 6. Изменение содержания дибензонафтотиофеновых углеводородов в продукте от содержания основного азота в сырье.

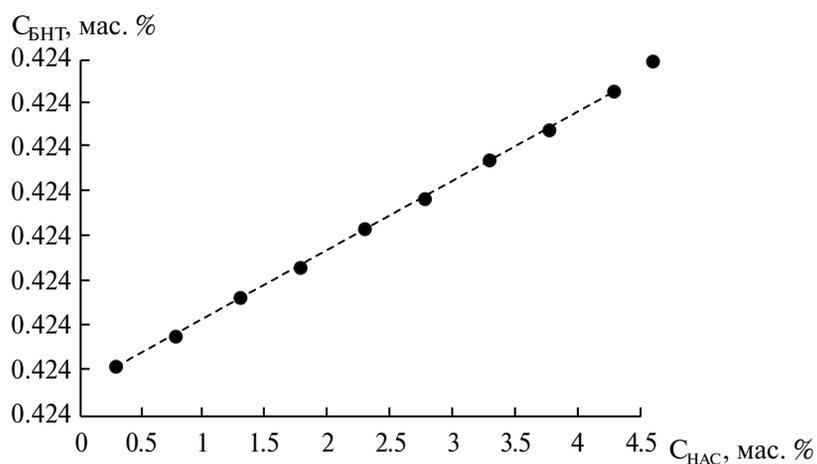


Рис. 7. Изменение содержания дибензонафтотиофеновых углеводородов в продукте от содержания нейтрального азота в сырье.

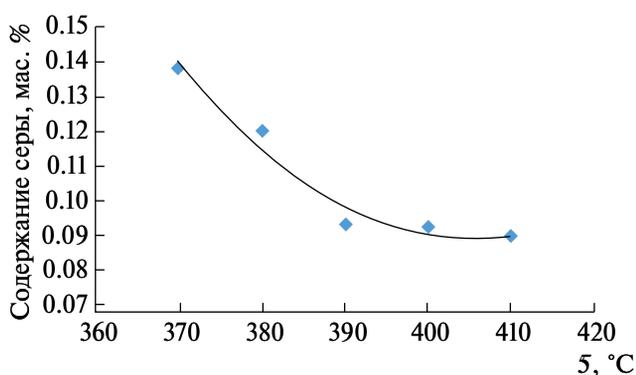


Рис. 8. Зависимость остаточного содержания серы в гидроочищенном вакуумном газойле от температуры процесса.

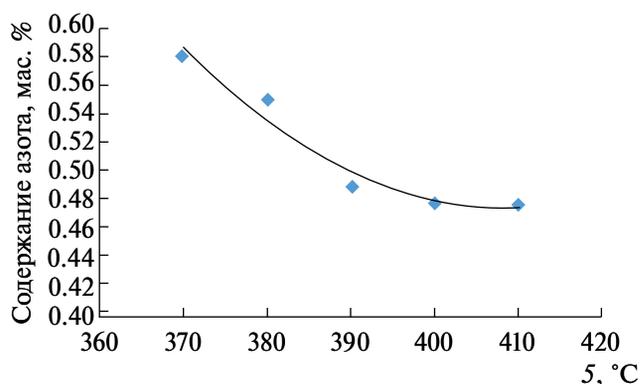


Рис. 9. Зависимость остаточного содержания азота в гидроочищенном вакуумном газойле от температуры процесса.

Интенсивное удаление гетероатомов происходит при повышении температуры до 380°C, дальнейшее увеличение температуры процесса до 410°C не приводит к значительному изменению

содержания общей серы и азота в гидрогенизате. Таким образом, повышение температуры выше 380°C является нецелесообразным, поскольку эффективность удаления серы и азота незначительна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в составе исходного вакуумного газойля содержатся гомологи бензотиофена, дибензотиофена, а также производные бензонафтотиофена. Выделены и проанализированы концентраты низкомолекулярных и высокомолекулярных азотистых снований, нейтральных азотсодержащих соединений. Показано, что в процессе гидроочистки вакуумного газойля на промышленной установке КТ-1/1 степень обессеривания не превышает 93 отн. %, при этом в составе продуктов присутствуют только гомологи дибензотиофена и бензонафтотиофены. Установлено, что гидрирование высокомолекулярных азотистых оснований приводит к протеканию реакций гидрогенолиза C-N и C-S связей, гидрированию ароматических структур и деструкции алифатического обрамления молекул.

Разработана математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля, включающая реакции гидрирования-дегидрирования моно-, ди- и полиароматических углеводородов, реакции гидрогенолиза и гидрирования азотсодержащих и серосодержащих соединений, чувствительная к составу перерабатываемого сырья.

С использованием разработанной математической модели показано влияние азотистых соединений нейтрального и основного характера на скорость удаления дибензотиофенов и бензонафтотиофенов из вакуумного газойля в процессе его гидроочистки. Выявлено, что увеличение концентрации основного азота в большей степени влияет на удаление серы из сырья, чем содержание нейтральных азотистых соединений. С использованием разработанной математической модели показано, что оптимальная температура гидроочистки вакуумного газойля составляет 390°C.

Авторы выражают благодарность ЦКП ФХМА (ТПУ).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования и в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект № 0295-2021-0005).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация соединения, моль/л
Ea	энергия активации, Дж/моль
I	ингибирующий эффект, моль/л·с
k	константа скорости химической реакции, с ⁻¹
K	константа адсорбции, с ⁻¹
P	давление, Па
p	парциальное давление, бар

R	газовая постоянная, Дж/моль·К
T	температура, К
τ	время контакта, с
v	расход сырья, м ³ /ч

ИНДЕКСЫ

i	– номер реакции
j	– номер вещества
exp	– экспериментальные значения
gas	– расчетные значения
S	– серосодержащие вещества
N	– азотсодержащие вещества

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai T., Mao Y., Wang W., Wang X., Wang N., Liu Z.* Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product // *Fuel*. 2020. V. 262. P. 116–523.
2. *Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A.* Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14.
3. *Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Соколова Т.П., Островский Н.М.* Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга // *Катализ в промышленности*. 2014. № 2. С. 40.
4. *Гончаров Д.А., Гончаров А.С., Шабалина Т.Н.* Гидродеазотирующая способность катализаторов гидроочистки // *Технология нефти и газа*. № 1. 2009. С. 32.
5. *El-Gendy N.S., Speight J.G.* Handbook of refinery desulfurization. Boca Raton: CRC Press. 2016. P. 10.
6. *Srinivas B.K., Pant K.K., Santosh K.G., Saraf D.N., Choudhury I.R., Sau M.* A carbon-number lump based model for simulation of industrial hydrotreaters: Vacuum gas oil (VGO) // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 504.
7. *Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ефремов А.В., Басыров М.И.* Влияние свойств вакуумного газойля на эффективность процесса его гидрооблагораживания // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2008. № 2. С. 11.
8. *Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нурждин А.Л., Алешина Г.И., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С.* Сравнительное исследование NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования вакуумного газойля // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2010. № 9. С. 3.
9. *Минаев П.П., Коклюхин А.С., Маслаков К.И., Никольшин П.А.* Ингибирование хинолином реакций

- гидродесульфуризации и гидрирования на Co(Ni)PMo(W)/Al₂O₃ катализаторах: влияние состава активной фазы на устойчивость в гидроочистке модельного и нефтяного сырья // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 37.
10. Болдушевский Р.Э., Коклюхин А.С., Можяев А.В., Минаев П.П., Гусева А.И., Никульшин П.А. Ингибирующее влияние хинолина на гидропревращения дибензотиофена и нафталина на триметаллических NiCoMoS-катализаторах, нанесенных на Al₂O₃, SiO₂ и SBA-15 // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13 С. 1714.
 11. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: КДУ, 2008. 278 с.
 12. Воробьев А.М., Белинская Н.С., Афанасьева Д.А., Аркенова С.Б., Калиев Т.А., Кривцов Е.Б., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И. Математическое моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 5. С. 40.
 13. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction // Analytical Chemistry. 1965. V. 37. № 1. P. 54.
 14. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // Energy & Fuels. 2020. V. 34. № 8. P. 9563.
 15. Головки А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокмолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786.
 16. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Методическое пособие. Томск: ТГУ. 2016.
 17. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.2010 г.
 18. Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Kamyayov V.F. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // Fuel. 2005. V. 84. № 2–3. P. 189–199.
 19. Дмитриев Д.Е. Головки А.К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 177–187.
 20. Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: специальность 02.00.13 “Нефтехимия”: дис.... канд. хим. Наук. Томск, 2010. 123 с.
 21. Свириденко Ю.А. Закономерности термических превращений серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля: дис. ...канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2023.
 22. Буцыкина Е.Р., Герасимова Н.Н., Шалева Е.А., Кривцова Н.И. Азотсодержащие соединения вакуумного газойля казахстанской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 12. С. 209–219.
 23. Mederos F.S., Rodriguez M.A., Ancheyta J., Arce E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors // Energy Fuels. 2006. V. 20. № 3. P. 936.
 24. Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нурждин А.Л., Алешина Г.И., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С. Сравнительное исследование NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования вакуумного газойля // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2010. № 9. С. 3.

УДК 541.64

ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ РЕАКТОРОВ ДЛЯ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

© 2024 г. Ю. П. Юленец^{а,*}, А. В. Марков^а

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

*e-mail: yur2807@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Рассмотрены температурные режимы реакторов каталитического процесса блочной полимеризации изопрена – реакторов периодического действия с неподвижным тонким слоем реакционной смеси и каскада аппаратов форполимеризатор – реакторы с неподвижным слоем. Оптимальные температурные режимы определены из условия минимизации времени процесса при ограничениях на максимальную температуру полимеризации и допустимый перепад температур по высоте слоя. Методом вычислительного эксперимента определены оптимальные температурные режимы блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии 90% применительно к двум различным вариантам аппаратного оформления процесса. Оптимальный температурный режим реакторов с неподвижным слоем предусматривает однократное ступенчатое увеличение температуры хладагента в рубашке. Оптимальный режим полимеризации в каскаде реакторов предусматривает проведение процесса в две стадии – на первой стадии в реакторе с перемешиванием до конверсии 15%, на второй стадии в реакторах с неподвижным слоем при постоянной температуре хладагента в рубашке.

Ключевые слова: изопрен, блочная полимеризация, реактор с неподвижным слоем, высота слоя, перепад температур, минимальное время, каскад реакторов, оптимальные режимы

DOI: 10.31857/S0040357124030075 EDN: BWEACZ

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с типовыми процессами химической технологии известен класс процессов промышленности полимерных материалов, осуществление которых в аппаратах с перемешиванием оказывается невозможным. К их числу относятся полимеризация в массе (блоке), а также процессы отверждения и вулканизации [1–4]. При блочной полимеризации вязкость реакционной среды увеличивается на 4–5 порядков, что исключает возможность применения каких-либо перемешивающих устройств уже при низких конверсиях. Существенную проблему составляет и теплоотвод из объема аппарата. Из-за затрудненного теплоотвода температура реакционной смеси неоднородна, в силу чего неоднородны и свойства полимера.

Как следствие, процесс ведут с невысокой скоростью в реакторах периодического действия небольших размеров (полимеризационных формах) с неподвижным тонким слоем реакционной смеси. Этот тип аппаратов ограниченно применяется при производстве поли-

меров линейного строения (поливинилхлорид, стирол, полиметакрилат) и сополимеров акриловых мономеров [1, 3, 5–8]. При блочной полимеризации отсутствует посторонняя среда, конечным продуктом является готовый полимер. При полимеризации мономера в водной среде или в растворителе полимер необходимо выделить из среды и очистить от примесей [9–12], что требует дополнительных затрат. Например, следующие за растворной полимеризацией цис-1.4-полиизопрена стадии (введение стоппера и антиоксиданта, выделение, отмывка и сушка полимера, регенерация растворителя) и их аппаратное оформление составляют до 80% энергоемкости и 70% металлоемкости всей технологической цепочки. При блочной полимеризации нет необходимости в рецикле растворителя, готовый продукт получается свободным от примесей. Определенным преимуществом блочной технологии является и высокая скорость химических превращений, обусловленная возможностью использования максимальной концентрации мономера.

В работах [13–18] показана эффективность синтеза цис-1.4-полиизопрена методом блочной полимеризации изопрена в присутствии редкоземельных катализаторов. В работах [16, 19–26] в качестве аппаратного оформления процесса предложено использовать реакторы с неподвижным тонким (высотой 3–4 мм) слоем реакционной смеси в различных температурных режимах. Реакторы открытого типа выполнены внутри охлаждаемой технологической платформы. Технологическая платформа с реакторами заключалась в металлический корпус, в котором создавалось давление, превышающее давление насыщенных паров изопрена при температуре полимеризации (при нормальном давлении температура кипения изопрена $T_b = 34.1^\circ\text{C}$). Заданная производительность оборудования по полиизопрену обеспечивается размещением в технологической платформе необходимого числа реакторов. В ряде случаев полиизопрен требуемого качества удавалось синтезировать при увеличении высоты неподвижного слоя в реакторах до 6 мм [22, 25, 26], а также при осуществлении процесса в две стадии, в каскаде реакторов форполимеризатор (аппарат с перемешиванием) – реактор с неподвижным слоем [26].

Настоящая работа ставит своей целью обобщение полученных результатов и определение оптимальных режимов реакторов для блочной полимеризации изопрена, сочетающих высокую интенсивность процесса с характеристиками, обеспечивающими требуемое качество синтезируемого полимера.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве примера аппаратного оформления процесса блочной полимеризации изопрена, протекающего в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима [17], в работах [19–21] использовали реактор периодического действия в виде цилиндра большого диаметра ($D = 0.3$ м) и малой высоты (диска), выполненный внутри (в теле) охлаждаемой технологической платформы [16]. Содержание этого цикла работ составляло исследование профилей температур и конверсий в реакторе в слоях различной высоты.

Уравнения, описывающие изменение во времени и по вертикальной координате температуры реакционной смеси и конверсии в условиях протекающей экзотермической реакции, имеют вид [19, 22, 26]:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-U) C_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-U) \quad (2)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} T|_{\tau=0} &= T_0, \quad U|_{\tau=0} = 0, \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=h} &= \alpha (T|_{x=h} - T_R), \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где T , T_0 – соответственно локальная и начальная температуры реакционной смеси (мономера и катализатора); x – текущая по высоте слоя координата; Q – удельная теплота полимеризации; c_p , ρ , λ – соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности мономера; E – энергия активации процесса полимеризации; z – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса; R – универсальная газовая постоянная; U – конверсия (степень

превращения мономера в полимер): $U = \frac{C_0 - C}{C_0}$,

C_0 , C – начальная и текущая концентрации мономера в смеси; $T|_{x=h} = T_W$, T_R – соответственно температура стенки реактора и температура хладагента в рубашке реактора; α – коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора; h – высота слоя реакционной смеси.

Расчеты выполнены при следующих значениях физических свойств изопрена (количество катализатора в смеси ничтожно мало) и кинетических параметров стереоспецифической полимеризации изопрена в массе [19, 20]: $c = 2.25$ кДж/(кг·К), $\rho = 680$ кг/м³, $\lambda = 0.13$ Вт/(м·К), $Q = 74.8$ кДж/моль, $[C_5H_8] = C_0 = 10$ моль/л, $R = 8.314$ Дж/(моль·К), $z = 1.209$ 1/с; $E = 20.67$ кДж/моль; $[Nd] = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л [17]. Коэффициент теплоотдачи, вычисленный при скорости движения воды в рубашке реактора $w = 0.175$ м/с и объемном расходе $V_R = 0.26$ м³/с, составил [22, 26]: $\alpha = 1500$ Вт/(м²·К). Чтобы исключить полимеризацию на стадии перемешивания мономера и катализатора, начальная температура реакционной смеси выбрана отрицательной: $T_0 = -40^\circ\text{C}$. Максимальная температура полимеризации ограничивалась значением $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$ [18].

Экспериментально, а затем теоретическим путем [20–22] установлено, что близкое к однородному распределение температуры по вертикальной координате обеспечивается при высоте слоя в реакторе $h = 3$ мм и низкой температуре

хладагента в рубашке реактора ($T_R \approx T_W = 20\text{--}30^\circ\text{C}$). Достижимая в этом режиме за время 20–30 мин конверсия составляет $U_{av} = 0.3\text{--}0.45$. Для полимеризации до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в этом режиме требуется не менее 1.5–2 ч. Увеличить скорость процесса можно путем увеличения температуры хладагента. На рис. 1 приведены полученные численным решением уравнений (1)–(3) зависимости от времени температуры верха слоя T_T ($T_T = T|_{x=0}$) и средней конверсии

мономера U_{av} при $T_R = 86^\circ\text{C}$ ($T_W = 87^\circ\text{C}$); на рис. 2 построены профили температуры и конверсии в реакторе в этом режиме [20, 22].

Повышение интенсивности процесса отрицательно сказывается на однородности температурного и концентрационного распределения: профили температуры становятся неоднородными в начальной стадии и выравниваются лишь начиная со второй половины процесса (рис. 2). В работах [22–26] исследовалась возможность по-

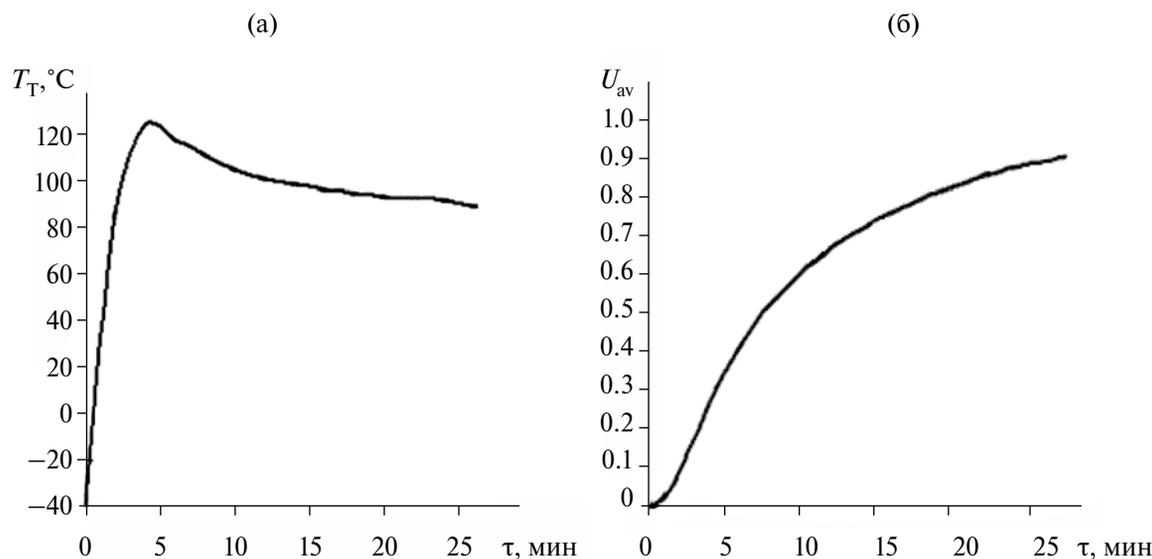


Рис. 1. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 3$ мм): $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 86^\circ\text{C}$.

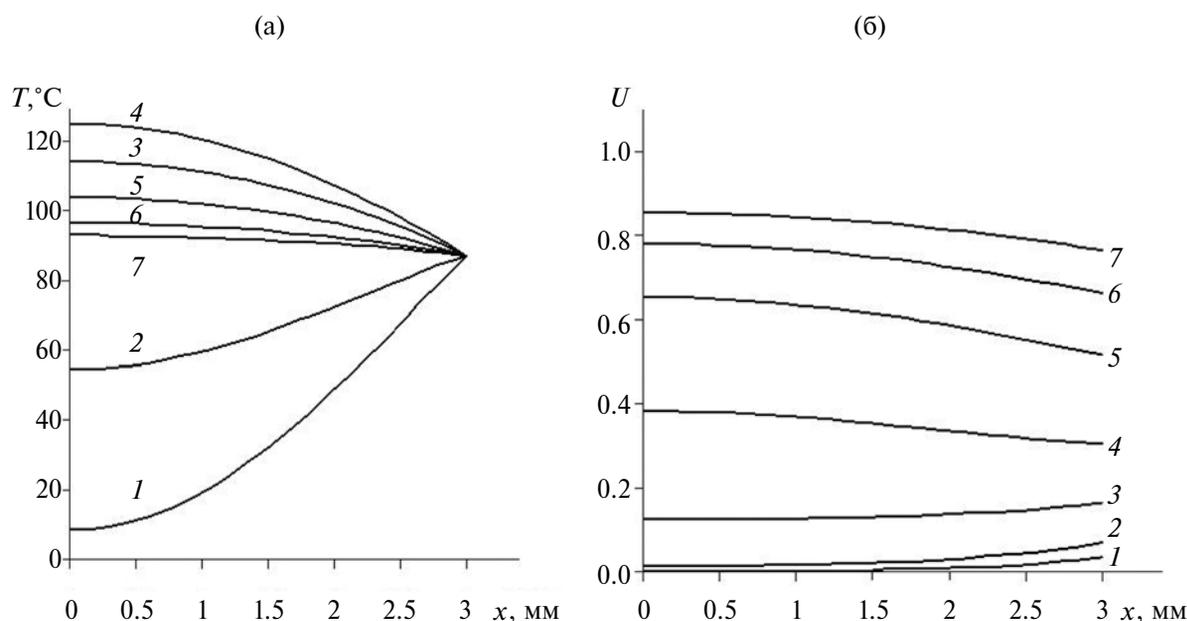


Рис. 2. Профили температуры T и конверсии U по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 3$ мм) в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 86^\circ\text{C}$): 1 – $\tau = 0.5$ мин, 2 – $\tau = 1$ мин, 3 – $\tau = 2.5$ мин, 4 – $\tau = 5$ мин, 5 – $\tau = 5$ мин, 6 – $\tau = 15$ мин, 7 – $\tau = 20$ мин.

вышения эффективности процесса (увеличения производительности оборудования) путем увеличения высоты слоя в реакторе до 6 мм. На рис. 3 и 4 приведены расчетные зависимости от времени температуры верха слоя T_T и средней конверсии мономера U_{av} при $h = 6$ мм, $T_R = 34^\circ\text{C}$ ($T_w = 35^\circ\text{C}$); на рис. 4 построены профили температуры и конверсии в реакторе в этом же режиме. Точками на рис. 3 отмечены экспериментальные данные. Методика эксперимента описана в работе [22].

В работах [22, 23, 26] предложено использовать ступенчатый температурный режим реак-

тора при высоте слоя $h = 6$ мм. В первой половине процесса, аналогично режиму на рис. 3 и 4, температура хладагента устанавливается равной $T_R = T_{R1} = 34^\circ\text{C}$. Начиная от момента, обусловленного экзотермическим эффектом спада температурного максимума, температура хладагента увеличивается: $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$. Численное значение температуры T_{R2} найдено из условия неперевышения максимально допустимой температуры полимеризации: $T_{max} = 130^\circ\text{C}$. На рис. 5 и 6 приведены соответственно зависимости от времени температуры верха слоя T_T и средней

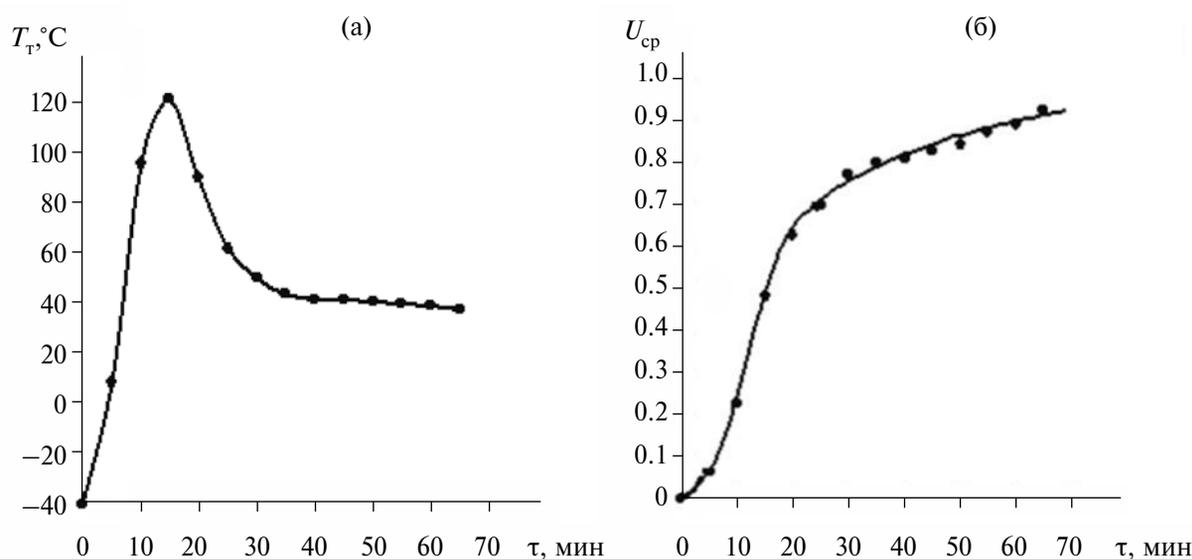


Рис. 3. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм): $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 34^\circ\text{C}$ ($T_w = 35^\circ\text{C}$).

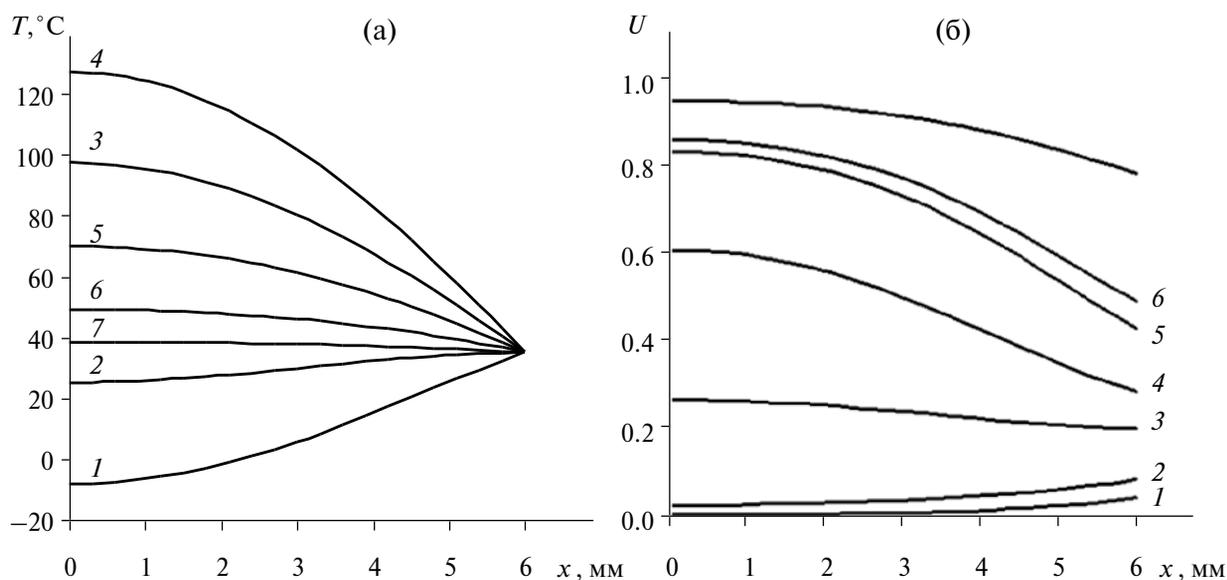


Рис. 4. Профили температуры T и конверсии U по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_R = 34^\circ\text{C}$): 1 – $\tau = 2$ мин, 2 – $\tau = 5$ мин, 3 – $\tau = 10$ мин, 4 – $\tau = 15$ мин, 5 – $\tau = 25$ мин, 6 – $\tau = 30$ мин, 7 – $\tau = 68$ мин.

конверсии мономера U_{av} , а также профили температуры $T(x)$ и конверсии $U(x)$ в обсуждаемом режиме [26].

При переходе от температурного режима реактора с постоянной температурой хладагента $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ (рис. 3) к ступенчатому температурному режиму $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ (рис. 5) общее время полимеризации существенно сокращается. В первом случае $\tau_{gen} = 69.1$ мин, во втором $\tau_{gen} = 55.4$ мин.

Чтобы облегчить отвод тепла реакции, полимеризацию часто разделяют на две стадии: форполимеризацию и окончательную полимеризацию [2, 6–8]. В работе [26] исследована возможность блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов форполимеризатор (аппарат с мешалкой скребкового типа) – реактор с неподвижным слоем. При конверсиях $U_{av} = 0.1–0.15$ полупродукт перегружается из форполимеризатора в малообъемные реакторы с неподвижным

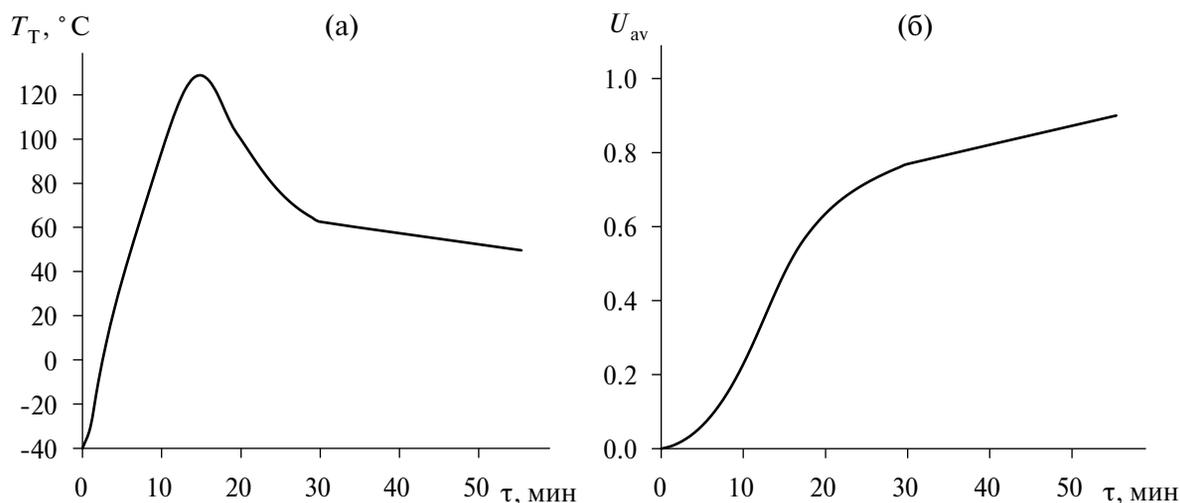


Рис. 5. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в процессе блочной полимеризации изопрена при ступенчатом изменении температуры хладагента: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин.

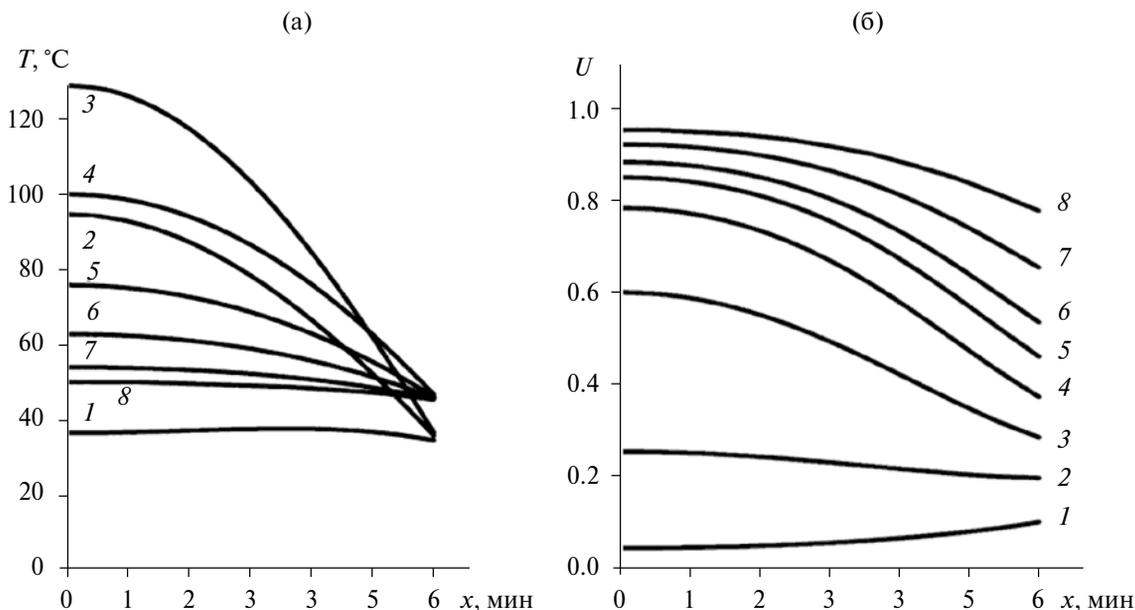


Рис. 6. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) при ступенчатом изменении температуры хладагента в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин): 1 – $\tau = 5$ мин, 2 – $\tau = 10$ мин, 3 – $\tau = 15$ мин, 4 – $\tau = 20$ мин, 5 – $\tau = 25$ мин, 6 – $\tau = 30$ мин, 7 – $\tau = 40$ мин, 8 – $\tau = 55$ мин.

слоем высотой $h_2 = 6$ мм [15, 16]. Для расчета зависимостей от времени средней температуры T_{av} и средней конверсии U_{av} в первой стадии процесса использовали уравнения:

$$c_p \rho \frac{dT_{av}}{d\tau} = -K_v (T_{av} - T_R) + Qz \exp\left(-\frac{E}{RT_{av}}\right) (1 - U_{av}) C_0, \quad (4)$$

$$\frac{dU_{av}}{d\tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT_{av}}\right) (1 - U_{av}), \quad (5)$$

$$T_{av}|_{\tau=0} = T_0, \quad U_{av}|_{\tau=0} = 0, \quad (6)$$

где $K_v = K \frac{F}{V}$ – приведенный коэффициент теплопередачи; K – коэффициент теплопередачи; F – площадь поверхности теплообмена; V – объем слоя.

Коэффициент теплопередачи K определяли по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (7)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора; α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к реагирующей среде; δ – толщина стенки реактора; λ_w – коэффициент теплопроводности материала стенки реактора.

Высоту слоя в реакторе с интенсивным перемешиванием h_1 определяли исходя из заданной стандартной производительности оборудования по изопрену ($G = 20$ кг/ч). При $D = 0.3$ м и $h_1 = 0.26$ м. Режимные параметры блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в каскаде реакторов, найденные

численным решением совмещенной задачи (4)–(6) и (1)–(3), составили (при $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/(м²·К), $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$, $h_2 = 6$ мм): $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $U_1 = 0.15$, $\tau_1^{\max} = 7.8$ мин, $T_{R2} = 35^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 59.3$ мин, $\tau_{\text{ген}} = 67.1$ мин. Индексами 1 и 2 обозначены соответственно первая и вторая стадии процесса. Профили температуры и конверсии во второй стадии процесса близки к кривым, наблюдавшимся в реакторе для блочной полимеризации изопрена в режиме ступенчатого изменения температуры хладагента (рис. 6).

Обратимся далее к анализу полученных результатов.

Повышение интенсивности процесса увеличивает неоднородность температурного и концентрационного распределения по высоте, что может явиться причиной снижения качества готового продукта.

В табл. 1 приведены физико-химические свойства лабораторных образцов полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации изопрена в реакторах с тонким ($h = 3$ мм) и “толстым” ($h = 6$ мм) слоем.

Характеристическую вязкость растворов образцов полимера в толуоле $[\eta]$ оценивали с помощью вискозиметра Уббелодде при 25°C . Анализ микроструктуры полиизопрена проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum 100, параметры молекулярно-массового распределения определяли на гель-хроматографе Waters системы Breeze.

Видно, что свойства образцов полиизопрена, синтезированных в реакторе с “толстым” слоем ($h = 6$ мм) в режиме ступенчатого изменения температуры хладагента, обозначенном в табл. 1 как режим 1, практически не отличаются

Таблица 1. Физико-химические свойства лабораторных образцов цис-1.4-полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации в различных режимах

Свойства	Условия полимеризации: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $U_U = 0.9$		
	$h = 3$ мм, $T_R = 86^\circ\text{C}$ $\tau_{\text{ген}} = 26.7$ мин,	$h = 6$ мм, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 45^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 18$ мин, $\tau_{\text{ген}} = 55.4$ мин (режим 1)	$h = 6$ мм, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин (режим 2)
P1.4, мас. %	97.8–98.1	96.8–97.6	97.5–98
P3.4, мас. %	1.9–2.2	1.9–2.5	1.8–2.2
Pg, мас. %	0	0.54–0.7	0.5–0.7
Mn × 10–3	650	580–654	580–620
Mw × 10–3	1600–1750	1850–1980	1780–1920
Pa, мас. %	0.9	1.2–2.0	1.2–2.0
Pb, мас. %	65.7	64.1	62.1
$[\eta]$, дл/г	11.0	9.5–10.0	9.5–10.0

от свойств образцов, синтезированных в реакторе с тонким слоем ($h = 3$ мм). Образующиеся в обоих режимах полимеры характеризуются близкими значениями молекулярных масс и содержания 3,4-звеньев. Максимальный перепад температур по высоте в реакторе с “толстым” слоем во второй половине процесса (рис. 6) составляет 15 К ($\Delta T \leq 15$ К). Можно полагать, что достигнутый перепад температур не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полиизопрена.

Обозначим символом τ_{15} продолжительность периода времени, в течение которого перепад температур по высоте слоя составляет величину 15 К. Оптимальным режимом процесса блочной полимеризации изопрена будет режим, временная продолжительность которого минимальна при ограничении на допустимую неоднородность температур по высоте слоя:

$$\tau_{\text{gen}} = f(T_{R1}, T_{R2}) \longrightarrow \min, \quad (8)$$

$$\frac{\tau_{15}}{\tau_{\text{gen}}} \geq 0.5. \quad (9)$$

Ограничение (9) является дополнительным к ограничению $T_{\text{max}} = 130^\circ\text{C}$ и означает, что отношение временного периода, в течение которого перепад температур по высоте слоя не превышает 15 К к общей продолжительности процесса полимеризации, должно быть не менее 0.5. Другими словами, величина $\Delta T = 15$ К характеризует допустимую неоднородность температур во второй половине процесса.

Рассмотрим далее результаты проведенного вычислительного эксперимента.

На рис. 7 приведены зависимости от времени температуры T_T и средней конверсии мономера U_{av} в оптимальном режиме процесса, полученные численным решением уравнений (1)–(3), удовлетворяющие целевой функции (8) с ограничением (9).

Общая продолжительность процесса в оптимальном режиме (рис. 7) несколько превышает аналогичный показатель в режиме 1, найденном эмпирически только исходя из условия $T \leq T_{\text{max}}$ (рис. 5). Действительно, требование улучшения однородности температур (ограничение (9)) влечет за собой снижение температуры хладагента T_{R2} и увеличивает время полимеризации. Температурный режим 1, иллюстрированный зависимостями на рис. 5 и 6, не удовлетворяет ограничению (9). Это следует из сопоставления кривых на рис. 6 и 8. На рис. 8 построены профили температуры и конверсии в оптимальном режиме блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем – режиме 2.

Видно, что кривые на рис. 8 отличаются большей однородностью температурного и концентрационного распределения.

Большой интерес представлял анализ процесса полимеризации в каскаде реакторов. На рис. 9 приведены совмещенные по стадиям зависимости от времени температуры T_T и средней конверсии мономера U_{av} в каскаде реактор с перемешиванием – реактор с неподвижным слоем в оптимальном режиме (далее режим 3).

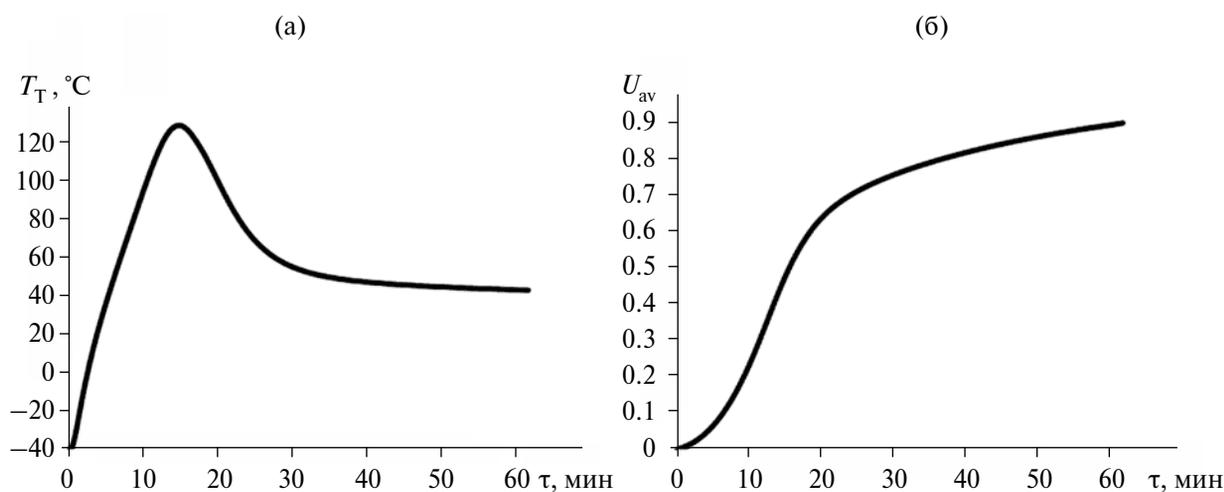


Рис. 7. Зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин.

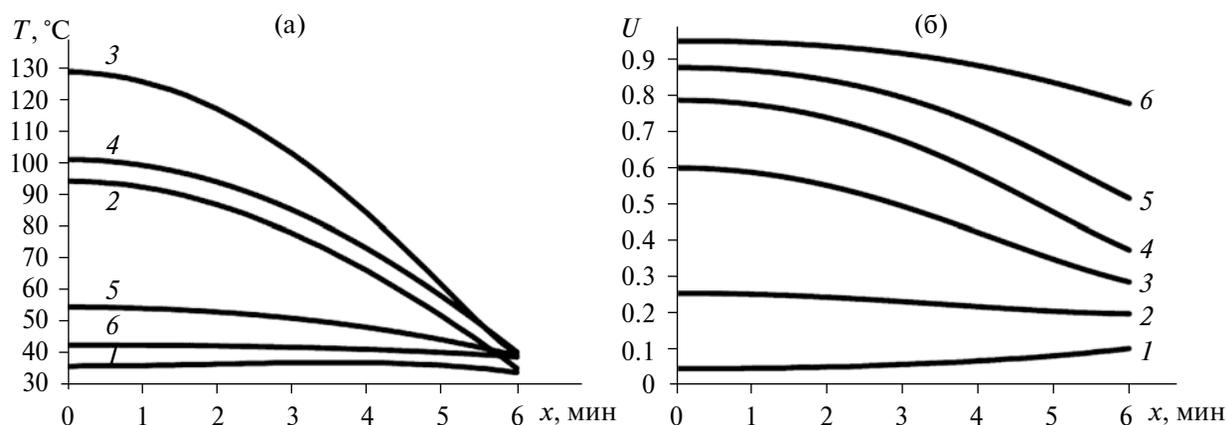


Рис. 8. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в реакторе с неподвижным слоем ($h = 6$ мм) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена в различные моменты времени ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$ при $\tau_1 = 0$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$ при $\tau_2 = 14.8$ мин): 1 – $\tau = 5$ мин, 2 – $\tau = 10$ мин, 3 – $\tau = 15$ мин, 4 – $\tau = 20$ мин, 5 – $\tau = 30$ мин, 6 – $\tau = 61$ мин.

Эти зависимости, а также профили температур и конверсий в различные моменты времени (рис. 10) получены численным решением оптимизационной задачи (4)–(6), (1)–(3), (8), (9).

Общая временная продолжительность процесса в каскаде реакторов в оптимальном режиме (режиме 3) оказалась больше, чем продолжительность полимеризации в реакторе с неподвижным слоем. При этом не учитывалось время, которое необходимо затратить на перемещение полупродукта из реактора с перемешиванием в малообъемные реакторы с неподвижным слоем, а также затраты на дополнительное технологическое оборудование. Основные показатели процесса блочной полимеризации изопрена в найденных опти-

мальных режимах систематизированы в табл. 2.

Можно заключить, что полимеризация изопрена в каскаде реакторов менее эффективна, чем блочная полимеризация в реакторах с неподвижным слоем.

Физико-химические свойства лабораторных образцов цис-1.4-полиизопрена, синтезированных в оптимальном режиме блочной полимеризации – режиме 2, приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, эти образцы характеризуются хорошими качественными показателями – высокими значениями молекулярных масс и низким содержанием 3.4-звеньев. Приближение режима полимеризации к более равномерному по температуре обеспечивает

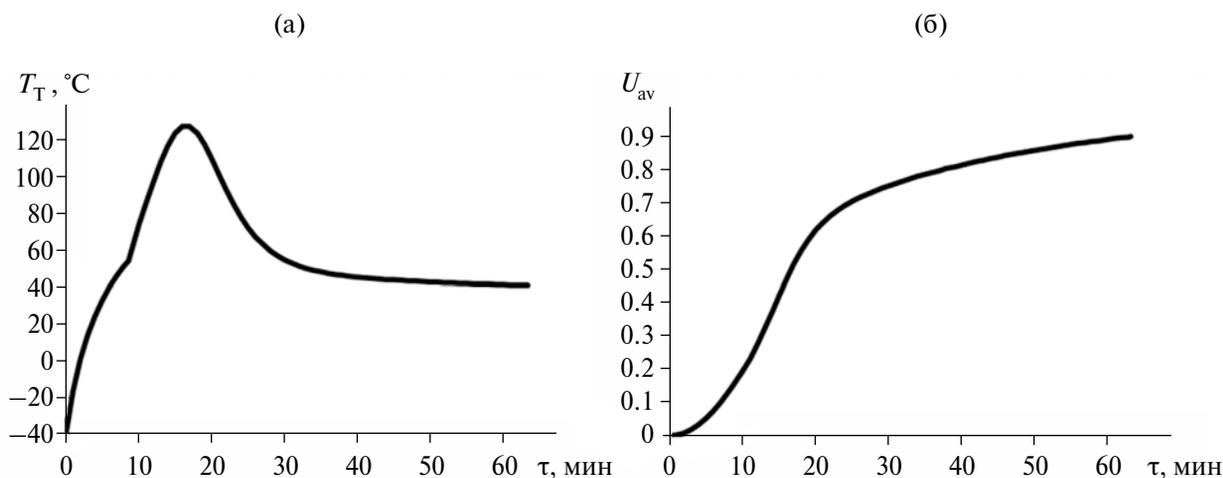


Рис. 9. Совмещенные по стадиям зависимости от времени температуры T_T (а) и средней конверсии мономера U_{av} (б) в оптимальном режиме процесса блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов: I стадия – реактор с перемешиванием ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/($\text{м}^2\cdot\text{K}$), $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 8.6$ мин, $U_1 = 0.15$), II стадия – реактор с неподвижным слоем ($h_2 = 6$ мм, $\alpha = 1500$ Вт/($\text{м}^2\cdot\text{K}$), $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 54.6$ мин), $\tau_{gen} = 63.2$ мин.

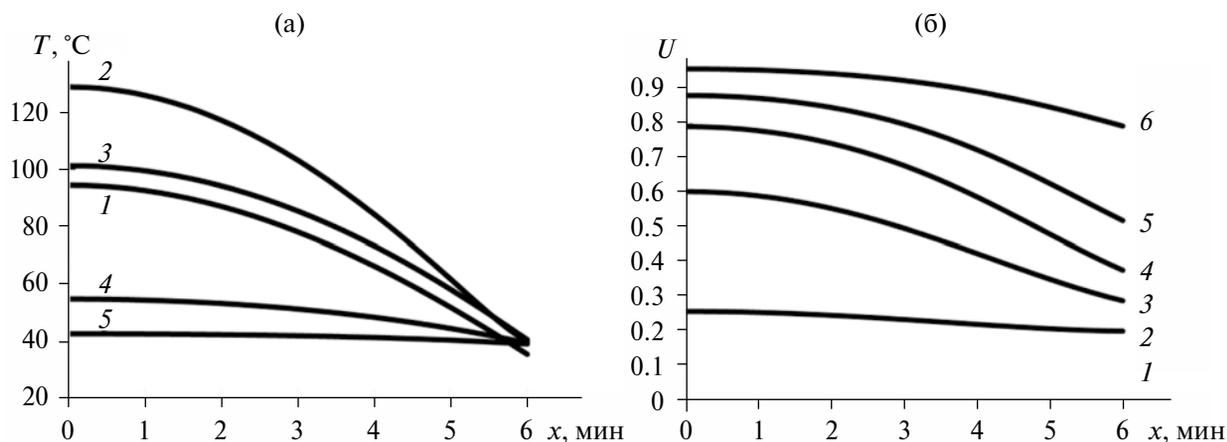


Рис. 10. Профили температуры T (а) и конверсии U (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в каскаде реакторов: I стадия – реактор с перемешиванием ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $K = 1360$ Вт/(м²·К), $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 8.6$ мин, $U_1 = 0.15$), II стадия – реактор с неподвижным слоем ($h_2 = 6$ мм, $\alpha = 1500$ Вт/(м²·К), $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$, $\tau_2 = 54.6$ мин) в оптимальном режиме в различные моменты времени: 1 – $\tau = 10$ мин, 2 – $\tau = 15$ мин, 3 – $\tau = 20$ мин, 4 – $\tau = 30$ мин, 5 – $\tau = 63$ мин.

Таблица 2. Показатели реакторов для блочной полимеризации изопрена в оптимальных температурных режимах ($T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$, $U_U = 0.9$)

Показатели	Температурный режим	
	Реактор с неподвижным слоем: режим 2 по рис. 7 и 8	Каскад реакторов: режим 3 по рис. 9 и 10
τ_1 , мин	–	8.6
τ_2 , мин	14.8	54.6
τ_{15} , мин	30.2	31.2
$\tau_{\text{ген}}$, мин	61.4	63.2
$\frac{\tau_{15}}{\tau_{\text{ген}}}$	0.51	0.51

некоторое снижение содержания в полимере 3.4-звеньев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимальными режимами реакторов для блочной полимеризации изопрена, протекающей в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил) фосфата неодима, являются температурные параметры реактора с неподвижным слоем, а также каскада форполимеризатор – реактор с неподвижным слоем, обеспечивающие минимальное время полимеризации при ограничении на допустимый перепад температур по высоте слоя. В качестве показателя, характеризующего допустимую неоднородность температур слоя, принят перепад температур по высоте слоя во второй половине полимеризационного процесса, равный $\Delta T = 15$ К.

Оптимальный режим блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в реакторе с неподвижным слоем высотой 6 мм

предусматривает ступенчатое увеличение температуры хладагента в определенные моменты времени: $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 34^\circ\text{C}$, $T_{R2} = 39^\circ\text{C}$; общее время процесса $\tau_{\text{ген}} = 61.4$ мин. Оптимальный режим блочной полимеризации изопрена до конечной конверсии $U_U = 0.9$ в каскаде реакторов предусматривает проведение процесса в две стадии: I стадия – полимеризация в реакторе с перемешиванием до конверсии $U_1 = 0.15$ ($h_1 = 0.26$ м, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_{R1} = 28^\circ\text{C}$), II стадия – полимеризация в реакторах с неподвижным слоем при постоянной температуре хладагента ($h_2 = 6$ мм, $T_{R2} = 38^\circ\text{C}$); общее время процесса $\tau_{\text{ген}} = 63.2$ мин.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация мономера, моль/л
c_p	удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
D	диаметр реактора, м
E	энергия активации процесса полимеризации, Дж/моль

F	площадь поверхности, м ²
G	производительность, кг/ч
h	высота слоя, м
K	коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
K_v	приведенный коэффициент теплопередачи, Вт/(м ³ ·К)
M_n	среднечисловая молекулярная масса
M_w	среднемассовая молекулярная масса
P_a	массовая доля фракций в полимере с молекулярной массой $M_n \leq 3 \times 10^4$, мас. %
P_b	массовая доля фракций в полимере с молекулярной массой $M_n \geq 10^6$, мас. %
P_g	массовая доля гель-фракции в полимере, мас. %
$P_{1.4}$	массовая доля цис-1.4-звеньев в полимере, мас. %
$P_{3.4}$	массовая доля 3.4-звеньев в полимере, мас. %
Q	удельная теплота полимеризации, Дж/моль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
T	температура, К, °С
T_R	температура хладагента в рубашке реактора, К, °С
T_w	температура стенки реактора, К, °С
U	конверсия (степень превращения мономера в полимер)
V	объем слоя, м ³
V_R	объемный расход, м ³ /с
w	скорость движения воды в рубашке реактора, м/с
x	текущая по высоте слоя координата, м
z	предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, 1/с
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
α_1	коэффициент теплоотдачи от хладагента к стенке реактора, Вт/(м ² ·К)
α_2	коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к реагирующей среде, Вт/(м ² ·К)
δ	толщина стенки реактора, м
$[\eta]$	характеристическая вязкость, дл/г
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1, 2	номера стадий (режимов)
15	перепад температур, равный 15 К
av	среднее значение
b	кипение

g	гель-фракция
gen	общее значение
max	максимальное значение
min	минимальное значение
T	верх (верхняя часть) слоя
U	конечное значение
W	стенка реактора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М.* Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008.
2. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка. М.: Интеллект, 2011.
3. *Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.* Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
4. Высокомолекулярные соединения / под ред. А.Б. Зезина. М.: Юрайт, 2023.
5. *Zhou Y.N., Li J.J., Wu Y.Y., Luo Z.H.* Role of external field in polymerization: mechanism and kinetics // Chem. Reviews. 2020. V. 120. № 5. P. 2950.
6. *Рейхсфельд В.О., Шеин В.С., Ермаков В.И.* Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука. Л.: Химия, 1985.
7. *Harper Ch.* Handbook of plastics technologies. The complete guide to properties and performance. McGraw-Hill Professional, 2006.
8. *Odian G.* Principles of Polymerization. Wiley, 2004.
9. *Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Ziganshina A.S.* Макрокинетика процесса получения полибутадиена на подготовленной в турбулентных потоках титановой каталитической системе Циглера-Натты // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 659.
10. *Vent D.P., Lopatin A.G., Brykov B.A.* Reactor dynamics of suspension polymerization of styrene // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 886. [Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А. Реакторная динамика процесса суспензионной полимеризации стирола // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 615]
11. *Young R.J., Lowell P.A.* Introduction to Polymers. Boca Raton: CRC Press. 2011.
12. *Doerr A.M., Burroughs J.M., Gitter S.R.* Advances in Polymerizations Modulated by External Stimuli // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 14457.
13. The mass polymerization of isoprene under the rare

- earth catalyst effect. Pat. 85102250 China. 2012.
14. Хуан Б. Способ синтеза полиизопрена, характеризующегося высоким уровнем содержания транс-1,4 звеньев. Пат. 2395528 РФ. 2010.
 15. Елфимов В.В. Способ полимеризации изопрена в малообъемных ячейках. Пат. 2563844 РФ. 2015.
 16. Самсонов А.Г. Устройство для полимеризации изопрена в массе. Пат. 2617411 РФ. 2017.
 17. Бубнова С.В., Бодрова В.С., Дьячкова Е.С. Полимеризация изопрена с катализаторами на основе 2-этилгексилфосфата неодима // Каучук и резина. 2014. № 1. С. 16.
 18. Carbonaro A. Isoprene polymerization process. Pat. 4696984 USA. 1987.
 19. Елфимов В.В., Юленец Ю.П., Марков А.В. Математическая модель процесса полимеризации изопрена в массе // Каучук и резина. 2015. № 4. С. 38.
 20. Elfimov V.V., Markov A.V., Yulenets Yu.P. Bulk polymerization of isoprene in apparatuses with a fixed bed of the reaction mixture // Polymer Science. Ser. B. 2016. V. 58. № 3. P. 238. [Елфимов В.В., Марков А.В., Юленец Ю.П. Полимеризация изопрена в массе в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси // Высокомол. соединения. Серия Б. 2016. Т. 58. № 3. С. 238]
 21. Елфимов В.В., Юленец Ю.П., Марков А.В., Елфимов П.В., Аветисян А.Р. Блочная полимеризация изопрена в опытно-промышленных условиях // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 37 (63). С. 47.
 22. Yulenets Yu.P., Markov A.V., Krasnoborod'ko D.A. Rising the Efficiency of the Isoprene Bulk Polymerization Apparatuses // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 7. P. 1027. [Юленец Ю.П., Марков А.В., Краснобородько Д.А. Повышение эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена // Журн. прикл. химии. 2020. № 7. С. 988]
 23. Гилевская О.В., Юленец Ю.П. Аппаратурное оформление и режимные параметры процесса блочной полимеризации изопрена // Известия СПбГТИ(ТУ). 2021. № 58 (84) С. 66.
 24. Yulenets Yu.P., Avetisian A.R., Kulishenko R.Yu., Markov A.V. The indirect methods of conversion monitoring throughout polymerization processes in bulk // Cyber-Physical Systems: Design and Application for Industry 4.0. 2021. V. 342. P. 219.
 25. Гилевская О.В., Марков А.В. Математическая модель процесса блочной полимеризации изопрена при неравномерном тепловом режиме реактора // Математич. методы в технологиях и технике. 2022. № 9. С. 35.
 26. Гилевская О.В., Марков А.В. Температурные режимы химического реактора для жидкофазных процессов в неподвижном слое // Известия СПбГТИ(ТУ). 2023. № 66 (92). С. 92.

УДК 66.099.2

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ РАСТВОРОВ ДИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. О. М. Флисюк^{a,*}, Н. А. Марцулевич^a, В. П. Мешалкин^{b,c}, И. Г. Лихачев^a

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

^bРоссийский государственный химико-технологический университет им. Менделеева, Москва, Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: flissyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 30.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

В статье представлена математическая модель процесса гранулирования во взвешенном слое растворов диаммониевых солей серной кислоты. Получены выражения для расчета прироста гранул, а также для расчета плотности функции распределения гранул на выходе из аппарата и выражения для расчета дисперсии распределения в зависимости от характеристики внешнего рецикла и параметров процесса. Показана адекватность представленного математического описания реальному процессу.

Ключевые слова: гранулирование, математическая модель, внешний рецикл, плотность функции распределения, дисперсия распределения

DOI: 10.31857/S0040357124030081 **EDN:** BVXFQR

ВВЕДЕНИЕ

Сушка растворов, как правило, осуществляется в распылительных сушилках [1–3], в которые раствор подается с помощью пневматических или механических форсунок. При этом продукт получается в виде тонкодисперсного порошка или мелких гранул, как в производстве синтетических моющих средств. Недостатком такого метода сушки является большое количество образующейся пыли, которая содержится как в основном продукте, так и улавливается в циклонах и рукавных фильтрах. Эта пылевидная фракция, как правило, затем снова возвращается в процесс и используется для приготовления раствора. Наряду с распылительной сушкой для растворов применяются и сушильные аппараты со взвешенным слоем. В отечественной литературе одними из первых монографий, посвященных этой проблеме, были работы О.М. Тодеса с учениками [4] и П.Г. Романкова с Н.Б. Рашковской [5]. В настоящее время сушке растворов и суспензий во взвешенном слое посвящено много работ как в нашей стране, так и за рубежом [6–16]. В аппаратах со взвешенным слоем можно получать более крупный гранулированный продукт при не-

высоком образовании пылевой фракции. В этом случае подача жидкой фазы осуществляется не в полную емкость, как при распылительной сушке, а на слой сухих гранул, которые интенсивно перемешиваются, благодаря чему жидкая фаза равномерно распределяется по поверхности гранул в виде тонкой пленки и быстро высыхает, не давая слипаться гранулам. В этом случае процесс сушки совмещается с процессом гранулирования, а в аппарат наряду с подачей жидкой фазы осуществляется и подача внешнего рецикла в виде мелких некондиционных гранул, на поверхность которых и распыляется высушиваемый раствор. Высушенный продукт не содержит пылевой фракции и имеет дисперсный состав от 2 до 5 мм. Так, например, сушат растворы сульфата аммония, хлорида кальция и др. [15]. Дисперсный состав гранул зависит от конструктивных параметров аппарата, гидродинамической интенсивности работы слоя, способа ввода раствора в аппарат и т.д. [6].

Математическое описание изменения дисперсного состава получаемого продукта из раствора во взвешенном слое представляет собой трудную задачу, так как в общем случае это

сложный процесс, включающий в себя такие процессы, как агломерация, непрерывный рост, истирание и дробление. Поэтому математическая модель обычно разрабатывается для каждого конкретного случая с учетом его специфики. На сегодняшний день в научной литературе появились работы с использованием для моделирования химико-технологических процессов, в том числе гранулирования, искусственной нейронной сети и CFD-DEM методов [17–29]. Однако практическая реализация этих методов для решения таких сложных задач требует больших вычислительных ресурсов, что сдерживает их широкое применение.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гранулирование из растворов в общем случае рассматривается как сложный процесс, представляющий собой совокупность одновременно протекающих процессов непрерывного роста, агломерации, дробления и истирания частиц. Обобщенное уравнение, описывающее такой процесс при гранулировании в псевдооживленном слое, имеет вид [26–27]:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \text{div}(\vec{v} - D\vec{\nabla})F + \frac{\partial}{\partial m}\left(u - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial m}b\right)F = I^+ - I^-, \quad (1)$$

где $F(m, r, t)$ – плотность функции распределения числа частиц по их массам; ∇ – оператор Гамильтона; $\vec{r} = \{x_i, i = \overline{1,3}\}$, x_i – пространственные координаты; m – координата, связанная с массой частицы; D – эффективный коэффициент диффузии (коэффициент перемешивания частиц); $0.5b$ – коэффициент квазидиффузии в пространстве масс частиц m , учитывающий стохастическую неравномерность изменения массы частицы; $\vec{v} = \{v_i, i = \overline{1,3}\}$, v_i – компоненты вектора скорости движения частиц слоя массой m ; u – суммарная массовая скорость непрерывного роста частиц, t – время, I^+ и I^- – суммарные источники и стоки частиц массой m за счет агломерации и дробления.

$$I^+ = \frac{1}{2} \int_0^\infty k(t, \vec{r}, m-s, s) F(\vec{r}, m-s, t) F(\vec{r}, s, t) ds + \int_m^\infty g(t, \vec{r}, s; s-m, m) F(\vec{r}, s, t) ds, \quad (2)$$

$$I^- = \left[\int_0^\infty k(t, \vec{r}, m, s) F(\vec{r}, s, t) ds + \frac{1}{2} \int_0^m g(t, \vec{r}, m; m-s, s) ds \right] F(\vec{r}, s, t). \quad (3)$$

Здесь $k(t, \vec{r}, m, s)$ – ядро интегрального преобразования, характеризующее вероятность агломерации двух частиц массой m и s в системе, $\vec{r} = \{x_i, i = \overline{1,3}\}$, x_i – пространственные координаты, $g(t, \vec{r}, m; m-s, s)$ – плотность вероятности дробления частицы массой m на два осколка $m-s$ и s за единицу времени.

Если в процессе гранулирования агломерация мелких частиц отсутствует и увеличение массы гранул происходит только за счет их непрерывного роста, то выражения (2) и (3) упрощаются:

$$I^+ = \int_x^\infty g(t, \vec{r}, s; s-m, m) F(\vec{r}, s, t) ds, \quad (4)$$

$$I^- = \frac{1}{2} F(\vec{r}, s, t) \int_0^m g(t, \vec{r}, m; m-s, s) ds. \quad (5)$$

Кроме того, проведенный теоретический анализ в работах [18, 19] показал, что при выполнении соотношения $\tau u \gg m_p$, здесь m_p – масса частицы минимального размера, а τ – среднее время пребывания гранул в аппарате, диффузионным членом в пространстве m , учитывающим стохастическую неравномерность изменения массы частицы, можно пренебречь.

В качестве источника центров гранулообразования могут быть мелкие частицы, подаваемые в аппарат в виде внешнего рецикла, или мелкие частицы, образующиеся в аппарате в результате сушки мелких капель раствора или дробления более крупных частиц. Механизм дробления также может быть различным – за счет возникающих в частице термических напряжений [4] или за счет столкновений крупных гранул друг с другом или со стенкой аппарата.

Предварительные экспериментальные исследования процесса гранулирования из раствора диаммониевых солей серной кислоты в аппарате со взвешенным слоем показали, что в процессе гранулирования дробление гранул внутри аппарата не происходит. Поэтому для проведения устойчивого процесса необходим внешний рецикл, т.е. подача в слой мелких частиц, являющихся центрами гранулообразования. Кроме того, экспериментально установлено, что при гранулировании раствора диаммониевых солей серной кислоты во взвешенном слое агломерация гранул внутри аппарата также не происходит. Тогда, пренебрегая истиранием, уравнение для плотности функции распределения гранул по массам $F(m, t)$ будет иметь вид:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial m}(uF) + \frac{1}{\tau_2} F = \frac{1}{\tau_2} F_0(m). \quad (6)$$

Аналогичное уравнение для описание такого процесса получено и в работе [28].

Так как рост гранул происходит за счет налипания на гранулы капель раствора, то это уравнение необходимо дополнить уравнением для изменения концентрации капель раствора в аппарате при контакте с гранулами слоя.

Таким образом, система уравнений, описывающая рост крупных частиц за счет капель раствора, примет вид:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{1}{\tau_1}c + c \int_0^\infty \gamma(s)F(s,t)ds = \frac{1}{\tau_1}c_o(t), \quad (7)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{1}{\tau_2}F + \frac{\partial}{\partial x}(uF) = \frac{1}{\tau_2}F_o(m,t), \quad (8)$$

где $c = m_p v_1 / v$ – концентрация капель раствора в единице объема аппарата, v – объем рабочей части аппарата; τ_1 – среднее время пребывания капель раствора в аппарате; m_p – средняя масса частицы пылевидной фракции, $u(m, t) = c(t)\gamma(m)v$.

Решение данной системы уравнений для установившегося режима дает следующие выражения:

$$F(m) = \frac{N_o}{\tau_2 u(m)} \int_{x_o}^x \varphi_o(\xi) d\xi \exp\left[-\int_{\xi}^x \frac{ds}{\tau_2 u(s)}\right], \quad (9)$$

$$\varphi_o(m) = F_o(m) / N,$$

$$c = c_o / (1 + \tau_1 \bar{\gamma} N), \quad (10)$$

$$\text{или } c = c_o - \frac{\tau_1 u N}{v}.$$

В процессах гранулирования и укрупнения частиц часто удобнее определять функцию распределения частиц не по массам, а по радиусу. Уравнение (9) инвариантно относительно замены m на r – радиус частицы, следовательно, инвариантно будет и его решение, только в этом случае $u(r)$ будет не массовая, а линейная скорость роста частиц.

Тогда для проточного аппарата идеального перемешивания при замене m на r уравнение (7) для установившегося процесса будет иметь вид:

$$4\pi\rho_T \tau_1 n_{cl} \int_{r_{min}}^\infty u(r) r^2 \varphi(r) dr, \\ \varphi(r) = F(r) / N_{cl}, \quad (11)$$

где $n_{cl} = N_{cl} / v$ – число гранул в единице объема рабочей части аппарата, N_{cl} – число гранул во всем объеме рабочей части аппарата v , ρ_T – плотность гранулы. При выводе ранее полученных соотношений был использован вариант парного столкновения и слипания частиц. Если на гранулу одновременно оседают не по одной, а по две, три и более частиц мелкой фракции, но так, что за контрольный промежуток времени число осевших частиц в среднем одинаково, то рассматриваемые модели экспериментально неразли-

чимы и их следует считать эквивалентными, а столкновения парными.

Если $u = const$, что справедливо для аппаратов с псевдооживленным слоем [4], тогда так как

$$\bar{r}^2 = \frac{N_o}{\tau_2 u} \int_{r_{min}}^\infty r^2 dr \int_{r_{min}}^r \varphi_o(\xi) \exp\left(-\frac{r-\xi}{\tau_2 u}\right) d\xi,$$

то есть

$$\bar{r}^2 = \bar{r}_o^2 + 2\bar{r}_o u \tau_2 + 2(u\tau_2)^2, \quad (12)$$

$\bar{r}^2 = \bar{r}_o^2 + u\tau_2$ и дисперсия функции распределения на выходе из аппарата будет

$$\sigma^2 = \bar{r}^2 - (\bar{r})^2 = \sigma_o^2 + (u\tau_2)^2.$$

Обозначим $u\tau_2 = \delta$ прирост частицы, тогда уравнение (11) с учетом выражения (12) можно переписать следующим образом:

$$\delta^3 + \bar{r}_o \delta^2 + \frac{\bar{r}_o^2 \delta}{2} = \frac{(c_o - c_{yH}) \tau_2}{8\pi\rho_T n_{cl} \tau_1}. \quad (13)$$

Решение уравнения (13) относительно δ имеет вид:

$$\delta = \left(\sqrt{a^2 + p^3} + a\right)^{1/3} - \left(\sqrt{a^2 + p^3} - a\right)^{1/3} - \frac{\bar{r}_o}{3}, \quad (14)$$

где

$$a = \frac{(\bar{r}_o)^3}{12} \left(\frac{5}{9} + \xi^2 + \frac{\tau_2 (c_o - c_{yH}) v}{\tau_1 \frac{4}{3} \pi \rho_T N_{cl} (\bar{r}_o)^3} \right), \\ p = \frac{(\bar{r}_o)^2}{18} (1 + 3\xi^2), \quad \xi = \frac{\sigma_o}{\bar{r}_o}.$$

Обычно масса слоя в аппарате поддерживается постоянной, то есть $M_{cl} = const$. Так как из закона сохранения массы следует, что

$$N_{cl} \bar{x}_o + (c_o - c_{yH}) v = M_{cl}, \quad (15)$$

то

$$N_{cl} = \frac{M_{cl} - (c_o - c_{yH}) v}{\bar{x}_o}. \quad (16)$$

Подставляя формулу (16) в выражение для расчета “ a ”, окончательно получаем:

$$a = \frac{(\bar{r}_o)^3}{12} \left(\frac{5}{9} + \xi^2 + \frac{\tau_2 (c_o - c_{yH}) v}{[M_{cl} - (c_o - c_{yH}) v] \tau_1 (\bar{r}_o)^3} \right). \quad (17)$$

Если исходный материал монодисперсный, то выражение упрощается:

$$a = \frac{(\bar{r}_o)^3}{12} \left(\frac{5}{9} + \frac{(c_o - c_{yH}) v \tau_2}{\tau_1 [M_{cl} - (c_o - c_{yH}) v]} \right). \quad (18)$$

Рассмотрим случай, когда $u = dr/dt = Ar$, то есть когда имеет место первый порядок скорости роста частиц (такой случай встречается, например, при гранулировании из суспензий и растворов в фонтанирующем слое), тогда уравнения (8) и (7) примут вид:

$$F + A\tau_2 \frac{\partial}{\partial r}(r, F) = F_o(r), \quad (19)$$

$$A\tau_1 \bar{r}^3 = \frac{(c_o - c_{yH})v}{4\pi r_T N_{cl}}. \quad (20)$$

Задача состоит в определении коэффициента A при условии, что $N_{cl} = \text{const}$.

Из уравнения (19) следует, что

$$\bar{r}^3 = \frac{\bar{r}_o^3}{1 - 3A\tau_2}, \bar{r}^2 = \frac{\bar{r}_o^2}{1 - 2A\tau_2}, \bar{r} = \frac{\bar{r}_o}{1 - A\tau_2}. \quad (21)$$

Поэтому можно записать:

$$\frac{A\tau_1}{1 - 3A\tau_2} = \frac{(c_o - c_{yH})v}{4\pi r_T N_{cl} \bar{r}_o^3} = \frac{(c_o - c_{yH})v}{3\bar{x}_o N_{cl}} \equiv \beta, \quad (22)$$

тогда следует, что

$$A = \frac{\beta}{\tau_1 + 3\beta\tau_2}. \quad (23)$$

Так как $M_{cl} = \text{const}$, то с учетом (15) выражение для β примет вид:

$$\beta = \frac{(c_o - c_{yH})v}{3[M_{cl} - (c_o - c_{yH})v]}.$$

С другой стороны, в соответствии с формулами (21) можно записать:

$$A\tau_2 = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\bar{v}_o}{\bar{v}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\bar{s}_o}{\bar{s}} \right) = 1 - \frac{\bar{r}_o}{\bar{r}},$$

где v – объем частицы, а s – ее поверхность.

Решение уравнения (19) при начальном условии $F(r)_{r=0} = 0$ дает выражение для плотности распределения частиц по размерам на выходе из аппарата:

$$F(r) = \frac{1}{br} \int_{r_{min}}^r \left(\frac{\xi}{r} \right)^{\frac{1}{b}} F_o(\xi) d\xi, \quad (24)$$

где $b = A\tau_2$.

Дисперсию распределения в этом случае можно определить так:

$$\sigma^2 = \bar{r}^2 - (\bar{r})^2 = \frac{\bar{r}_o^2}{1 - 2A\tau_2} - \left(\frac{\bar{r}_o}{1 - A\tau_2} \right)^2 =$$

$$= \frac{(\bar{r}_o)^2 + \sigma_o^2}{1 - 2A\tau_2} - \frac{(\bar{r}_o)^2}{(1 - 2A\tau_2)^2}.$$

Откуда следует, что

$$\sigma^2 = \left(\sigma_o^2 + \frac{(\bar{r}_o)^2 \beta^2 \tau_2^2}{(\tau_1 + 2\beta\tau_2)^2} \right) \left(\frac{\tau_1 + 3\beta\tau_2}{\tau_1 + \beta\tau_2} \right). \quad (25)$$

Для монодисперсного материала $\sigma_o = 0$, и последнее выражение упрощается:

$$\sigma^2 = \frac{\beta(\tau_1 + 3\beta\tau_2)(\bar{r}_o)^2 \tau_2^2}{(\tau_1 + 2\beta\tau_2)^2 (\tau_1 + \beta\tau_2)}. \quad (26)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки адекватности предложенной математической модели гранулирования растворов диаммониевых солей серной кислоты реальному процессу были проведены экспериментальные исследования на установке с фонтанирующим слоем с двухсторонним щелевым подводом газа при различных режимах [29]. В качестве внешнего рецикла была использована фракция мелких частиц, полученных в результате дробления крупных гранул диаммониевых солей серной кислоты на валковой дробилке. Дисперсный состав этой фракции можно описать с некоторым приближением Гамма-распределением:

$$\Phi_0(\zeta) = \frac{\alpha^\alpha \zeta^{3(\alpha-1)}}{\Gamma(\alpha)} 3\zeta^2 e^{-\alpha\zeta^3}, \quad (27)$$

где $\alpha = 3,35$ (рис. 1, кривая 2).

Подстановка плотности распределения (27) в формулу (24) приводит к следующему выра-

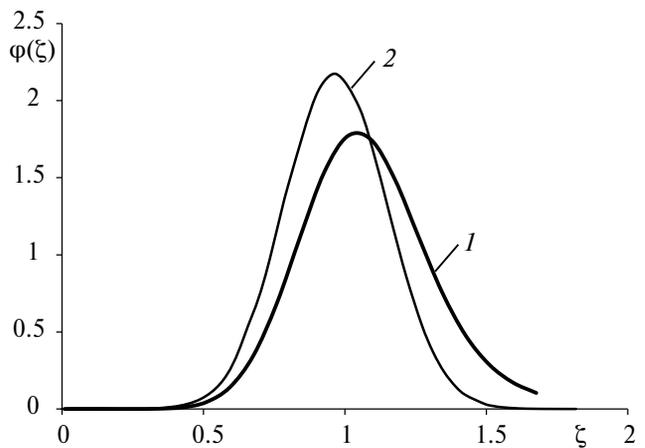


Рис. 1. Плотность распределение гранул приведенному радиусу, $\zeta = \frac{r}{r_0}$.

жению для плотности распределения гранул по приведенному радиусу при скорости роста, пропорциональной радиусу частиц:

$$\varphi(\zeta) = \frac{1}{b\zeta} \int_{\zeta_{min}}^{\zeta} \left(\frac{\xi}{\zeta}\right)^{\frac{1}{b}} \frac{\alpha^{\alpha} \xi^{3(\alpha-1)}}{\Gamma(\alpha)} 3\xi^2 e^{-\alpha\xi^3} d\xi. \quad (28)$$

На рис. 1 представлены расчетные кривые, полученные по формулам (27) и (28), для внешнего рецикла и продукта на выходе из аппарата при значении $b = 0.11$. Анализ кривой плотности распределения гранул по приведенному радиусу

$\zeta = \frac{r}{r_0}$, рассчитанной по формуле (28), и экспе-

риментальных результатов на гистограмме, представленных на рис. 2, показал удовлетворительную сходимость результатов, отклонение составляет не более 12%.

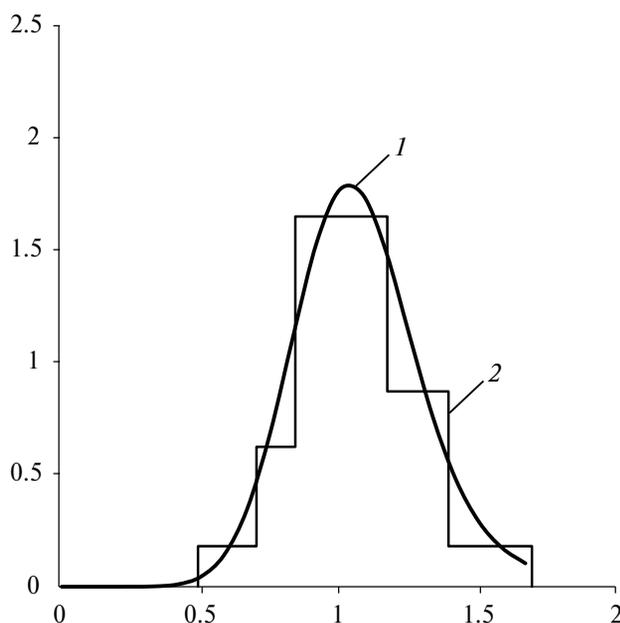


Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная математическая модель достаточно хорошо описывает полученные экспериментальные результаты для оценки дисперсного состава частиц, получаемых при гранулировании растворов диаммониевых солей серной кислоты в фонтанирующем слое. Она позволяет рассчитать дисперсный состав готового продукта. Кроме того, на основе предложенного подхода получено выражение,

позволяющее рассчитать средний прирост гранул, и определить средний размер получаемых гранул. Для этого достаточно знать характеристики распределения внешнего рецикла и параметры процесса гранулирования. Предложенная математическая модель процесса может быть использована и для расчета дисперсного состава гранул других продуктов, получаемых при гранулировании растворов в фонтанирующем слое с аналогичным механизмом образования гранул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-79-30029).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$F(m, t)$	плотность функции распределения частиц по их массе m , 1/кг
\bar{w}	средняя скорость движения твердой фазы, м/с
D_p	коэффициент перемешивания твердой фазы, м ² /с
$u(m, t)$	суммарная средняя скорость непрерывного роста частиц, кг/с
D_m	коэффициент диффузии в пространстве масс, кг ² /с
Γ^+	источник возникновения частиц данной массы (объема) за счет коагуляции более мелких, 1/кг·с
Γ^-	источник возникновения частиц данной массы (объема) за счет дробления более крупных частиц, 1/кг·с
$k(t, \bar{r}, m, s)$	плотность вероятности агломерации двух частиц с массами m и s в единицу времени, 1/с
$g(t, \bar{r}, m, m-s, s)$	плотность вероятности дробления частицы массой m на два осколка с массами $m-s$ и s , 1/с
N_0	число частиц, поступающих в аппарат в единицу времени
C	концентрация капель раствора в единице объема аппарата, кг/м ³
v	объем рабочей части аппарата, м ³
v_1	количество капель раствора в рабочей части аппарата
τ_1	среднее время пребывания капель раствора в аппарате, с
m_p	средняя масса частицы пылевидной фракции, кг
τ_2	среднее время пребывания гранул в аппарате, с
r	радиус частицы

$F(r)$	плотность функции распределения гранул по размеру (радиусу) r , 1/м
δ	прирост частицы, м
σ^2	дисперсия функции распределения, м ²
$\Gamma(x)$	гамма-функция
z	продольная координата, м

ИНДЕКСЫ

0	начальный (входной) поток
1	мелкая фракция
2	крупная фракция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыков М.В., Леончик Б.И.* Распылительные сушилки. М., Машиностроение, 1966.
2. *Класен П.В., Гришаев И.Г.* Основы техники гранулирования. М., Химия, 1982.
3. *Нестеров А.В.* Промышленная сушка. СПб., Лань, 2021.
4. *Тодес О.М., Каганович Ю.Я., Налимов С.П., Гольцикер А.Д.* Обезвоживание растворов в кипящем слое. М., Металлургия, 1973.
5. *Романков П.Г., Рашковская Н.Б.* Сушка во взвешенном слое. СПб., Химия, 1979.
6. *Фролов В.Ф., Флисюк О.М.* Гранулирование во взвешенном слое. СПб., Химиздат, 2007.
7. *Geng P., Chen X., Pan S., Zan H., Ma J., Liu D., Liang C.* Experimental investigation of the particle growth mechanism and influencing factors during granulation process by pyrohydrolysis in fluidized bed // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. Issue 1.
8. *Villa M.P., Bertin D.E., Cotabarren I.M., Pina J., Bucala V.* Fluidized-bed melt granulation: coating and agglomeration kinetics and growth regime prediction // *Powder Technol.* 2016. V. 300. P. 61.
9. *Diez E., Meyer K., Buck A., Tsotsas E., Heinrich S.* Influence of process conditions on the product properties in a continuous fluidized bed spray granulation process // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. V. 139. P. 104.
10. *Hoffmann T., Rieck C., Bück A., Peglow M., Tsotsas E.* Influence of granule porosity during fluidized bed spray granulation // *Procedia Eng.* 2015. V. 102. P. 458.
11. *Rieck C., Hoffmann T., Buck A., Peglow M., Tsotsas E.* Influence of drying conditions on layer porosity in fluidized bed spray granulation // *Powder Technol.* 2015. V. 272. P. 120.
12. *Hoffmann T., Rieck C., Schmidt M., Buck A., Peglow M., Tsotsas E.* Prediction of shell porosities in continuous fluidized bed spray layering // *Dry. Technol.* 2015. V. 33. P. 1662.
13. *Tian S.H., Sun J.Y., Fan X.Q., Yang Y., Huang Z.L., Wang J.D., Yang Y.R.* A volatile spray zone model and experimentation in a gas-solid fluidized bed with liquid injection // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 231. P. 21.
14. *Börner M., Hagemeyer T., Ganzer G., Peglow M., Tsotsas E.* Experimental spray zone characterization in top-spray fluidized bed granulation // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 116. P. 317.
15. *Wang G., Yang L., Lan R., Wang T., Jin Y.* Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed // *Particuology* 2013. V. 11. P. 483.
16. *Hemati M., Cherif R., Saleh K., Pont V.* Fluidized bed coating and granulation: Influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics // *Powder Technol.* 2003. V. 130. P. 18.
17. *Kieckhefen P., Pietsch-Braune S., Heinrich S.* Product-property guided scale-up of a fluidized bed spray granulation process using the CFD-DEM Method // *Processes* 2022. V. 10. P. 1291
18. *Bahramian A., Olazar M.* Evaluation of elastic and inelastic contact forces in the flow regimes of titania nanoparticle agglomerates in a bench-scale conical fluidized bed: a comparative study of CFD-DEM simulation and experimental data // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 176. P. 34.
19. *Golshan S., Sotudeh-Gharebagh R., Zarghami R., Mostoufi N., Blais B., Kuipers J.* Review and implementation of CFD-DEM Applied to chemical process systems // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 221. 115646.
20. *Kinaci M.E., Lichtenegger T., Schneiderbauer S.* A CFD-DEM model for the simulation of direct reduction of iron-ore in fluidized beds // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 227. 115858.
21. *Kieckhefen P., Lichtenegger T., Pietsch S., Pirker S., Heinrich S.* Simulation of spray coating in a spouted bed using recurrence CFD // *Particuology*. 2018. V. 42. P. 92.
22. *Kieckhefen P., Pietsch S., Höfert M., Schönherr M., Heinrich S., Kleine J.F.* Influence of gas inflow modelling on CFD-DEM simulations of three-dimensional prismatic spouted beds // *Powder Technol.* 2018. V. 329. P. 167.
23. *Catak M., Cronin K., Medina-Tellez D., Markov C.* Modeling of fluidized bed granulation incorporating simultaneous aggregation and breakage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 18. P.10811.
24. *Mizonov V., Mitrofanov A., Tannous K., Ovchinnikov L.* Computational and experimental study of granulation in fluidized bed reactor // *Chem. Chem. Tech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. № 5. P. 97.
25. *Song Y., Zhou T., Bai R., Zhang M., Yang H.* Review of CFD-DEM modeling of wet fluidized bed granulation and coating processes // *Processes.* 2023. V. 11. № 2. P. 382.
26. *Flisjuk 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. P. 994.
27. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Массообменные процессы химической технологии. СПб., Химиздат, 2017. С. 440.
28. Muratov O.V., Flisyuk O.M., Frolov V.F., Bekh-Ivanov A.D. Modeling of fluidized-bed granulation from solutions with an external recycle // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 4. P. 413. [Муратов О.В., Флисюк О.М., Фролов В.Ф., Бех-Иванов А.Д. Моделирование процесса гранулирования из раствора во взвешенном слое с внешним рециклом // *Теорет. основы хим. технологии*. 2010. Т. 44. № 4. С. 431.]
29. Флисюк О.М., Прохоров М.В., Муратов О.В., Круковский О.Н. Экспериментальное исследование процесса гранулирования раствора сульфата аммония в фонтанирующем слое // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2012. № 13 (39). С. 71.

УДК 561.42

ГИДРОФОБНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ И КАМФОРЫ В ЭКСТРАКЦИИ Fe(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. А. В. Кожевникова^а, И. В. Зиновьева^а, Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

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

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 30.04.2024 г.

Принята в публикации 30.04.2024 г.

Предложены новые гидрофобные эвтектические растворители на основе линалоола, гераниола и камфоры в качестве экстрагентов для ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Изучены температурные зависимости ключевых физических свойств предложенных эвтектических растворителей. Исследована экстракция ионов Fe(III) из водных растворов в зависимости от условий проведения процесса: кислотность среды, соотношение компонентов в эвтектическом растворителе, концентрация высаливателя и объемное соотношение фаз. При экстракции хлорида железа гидрофобными эвтектическими растворителями линалоол/камфора и гераниол/камфора в органической фазе образуются соединения состава $(\text{RON}_2)^+[\text{FeCl}_4]^-$. Добавление камфоры улучшает экстракционные свойства спиртов, при этом гераниол является наиболее эффективным экстрагентом, нежели линалоол. Реэкстракция ионов Fe(III) из органической фазы осуществляется дистиллированной водой без введения дополнительных реагентов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, гидрофобный эвтектический растворитель, линалоол, гераниол, ионы железа(III)

DOI: 10.31857/S0040357124030094 EDN: BVSNC0

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время жидкостная экстракция широко используется для выделения и разделения широкого круга металлов из технологических растворов. Исследования по извлечению железа из руды, железного лома, отходов электронного оборудования, отработанных аккумуляторов в основном направлены на использование гидрометаллургических подходов, в том числе выщелачивания и жидкостной экстракции [1–3].

Большинство технологических схем разделения и очистки ионов металлов основано на использовании хлоридных, сульфатных и нитратных растворов. В зависимости от состава исходного водного раствора при разработке экстракционных процессов для выделения железа используются различные экстрагенты: фосфорорганические кислоты, соли четвертичных аммониевых оснований, нейтральные экстрагенты, карбоновые кислоты и др. [4–6]. В экстракции железа наиболее часто используемыми являются катионо- и анионообменные экстрагенты, такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, метилтриоктилламмоний хлорид (Aliquat 336), а также нейтраль-

ные экстрагенты, например, смеси третичных аминов (Alamine 336) [7–13]. Анионообменные экстрагенты, например Aliquat 336, эффективно извлекают анионные хлорокомплексы железа(III). Однако реэкстракция термодинамически устойчивых комплексов состава $\text{R}_3\text{R}'\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$ из органической фазы затруднена и требует более тщательного подбора условий. В работе [14] изучена экстракция Fe(III) из HCl с использованием триоктиламина (TOA) и Aliquat 336 в бензоле, где были установлены составы экстрагируемых комплексов: TOANFeCl_4 для TOA и R_4NFeCl_4 для Aliquat 336. Экстракция Fe(III) Alamine 336 сопровождается появлением нерастворимых экстрагируемых соединений, что возможно решить с использованием модификаторов. Добавление кислородсодержащих органических соединений (напр., нонилфенол, гексанол) позволяет предотвращать образование третьей фазы [15–18]. Более того, к настоящему времени уже известны работы по использованию алифатических спиртов в качестве самостоятельных экстрагентов [19–22].

Традиционные экстракционные системы включают использование органических раство-

рителей, которые в основном токсичные, легковоспламеняющиеся, летучие и считаются вредными для окружающей среды и здоровья человека. Разработка новых экстракционных систем с улучшенными физико-химическими свойствами привела исследователей к использованию нового поколения экстрагентов [23–27]. Гидрофобные эвтектические растворители (hydrophobic eutectic solvents – HES) являются принципиально новым классом систем для экстракции широкого ряда органических и неорганических веществ из водных растворов. HES обладают отличными физическими свойствами с точки зрения применения на промышленном экстракционном оборудовании: низкая летучесть и негорючесть. В последние несколько лет стали появляться работы по применению эвтектических растворителей в переработке отходов, содержащих ценные металлы [25, 28–30].

Перспективными эвтектическими растворителями для экстракционного извлечения металлов из солянокислых сред являются растворители на основе спиртов, так как их использование позволяет избежать применения фосфор- и азотсодержащих соединений, реэкстракция металлов из которых бывает зачастую затруднительна. Кроме того, спирты преимущественно являются природными соединениями, что делает эвтектические растворители наиболее экологичными. При этом спирты обладают достаточно хорошими экстракционными свойствами по отношению к ионам металлов. В работе [31] была изучена экстракция ионов Fe(III) изомерами октанола из солянокислых растворов. Показано, что смеси октиловых спиртов с разбавителями являются перспективными экстрагентами для извлечения ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Причем среди неразветвленных алифатических спиртов ионы Fe(III) лучше экстрагируются вторичными спиртами, особенно, октанолом-3.

Работ, посвященных экстракции ионов металлов спиртами в составе эвтектических растворителей, не так много, хотя в настоящее время существует достаточно много различных вариаций составов эвтектических растворителей на их основе. Например, в работе [32] была изучена серия эвтектических растворителей, среди которых наиболее эффективным оказался эвтектический растворитель на основе деканола и N,N-диизооктилацетамида для экстракции ионов Ti(IV) при концентрациях соляной кислоты до 10 моль/л.

В настоящей работе предложены новые эвтектические растворители на основе спиртов и камфоры. В качестве спиртов были выбраны спирты терпеноидного ряда – линалоол и гераниол, которые выступали в роли доноров водородной связи. Камфора – доступный, природный компонент – выступала в качестве акцептора водородной связи в HES. Настоящая работа посвящена исследованию экстракции ионов Fe(III) из солянокислых растворов с использованием HES линалоол/камфора и гераниол/камфора при мольном соотношении 1/1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Информация о реагентах, используемых в экспериментах, представлена в табл. 1. Все химические вещества использовались в том виде, в котором они были получены от поставщика, без дополнительной очистки.

Для приготовления HES взвешенные на аналитических весах (Acculab ALC-210d4, США) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. После чего пробирки помещали в термостатированный шейкер (Enviro-Genie SI-1202, США) при температуре 60°C и перемешивали при 35 об/мин в течение 10 мин до образования гомогенной смеси.

Таблица 1. Реагенты

Соединение	Производитель	Номер CAS	Чистота, мас. %
Гераниол	Acros Organics	106-24-1	99
Линалоол	Macklin	126-91-0	98
Камфора	РусХим	76-22-2	96
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Химмед	7705-08-0	99
LiCl	Химмед	7447-41-8	98
HCl	Химмед	7647-01-0	37
AgNO ₃	ЛенРеактив	7761-88-8	99.9
K ₂ CrO ₄	ЛенРеактив	7789-00-6	99.5
Сульфосалициловая кислота 2-водная	Химмед	97-05-2	98
Дистиллированная вода	-	-	-

ИК-спектры гидрофобного эвтектического растворителя и его компонентов регистрировались в области 4000–600 см⁻¹ на спектрометре IRTracer 100 (Shimadzu, Япония). Плотность гидрофобного эвтектического растворителя была определена на приборе DMA 1001 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения ±0.0001 г/см³. Показатель преломления измеряли на рефрактометре Abbemat 3200 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения ±0.0001. Вязкость полученного HES определялась с использованием реометра Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с постоянной скоростью сдвига 20 с⁻¹. Скорость нагрева составляла 2°/мин.

Раствор Fe(III) готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах точной навески FeCl₃·6H₂O в дистиллированной воде. Растворы LiCl готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах навески соли в дистиллированной воде. Концентрацию LiCl в растворах уточняли argentометрическим титрованием раствором AgNO₃ с индикатором K₂CrO₄.

Эксперименты по экстракции проводили при температуре 25°С и атмосферном давлении ~100 кПа. Экстракцию проводили путем смешения HES с 0.01М водным раствором Fe(III) с различной концентрацией LiCl и HCl. Соотношение объемов водной и органической фаз составили 1/1, если не указано иного. Для осуществления контакта фаз пробирки помещали в шейкер (IKA Trayster digital, Германия) и перемешивали при 45 об/мин до достижения термодинамического равновесия. После перемешивания пробирки помещали в центрифугу SIA ELM1 CM-6MT (Латвия), где при 2500 об/мин в течение 5 мин эмульсию центрифугировали до полного расслаивания фаз и после разделяли в делительных воронках. Концентрацию ионов Fe(III) определяли спектрофотометрическим методом в видимой области (λ = 420 нм) с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты относительно воды. Концентрацию ионов Fe(III) в органической фазе после экстракции рассчитывали по материальному балансу.

Степень извлечения E(%) ионов Fe(III) рассчитывали по формуле:

$$E(\%) = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{водн}}}{n_{\text{исх}}} \times 100, \quad (1)$$

где $n_{\text{исх}}$ и $n_{\text{водн}}$ – количества ионов Fe(III) в исходном и водном растворе после экстракции соответственно, моль.

Коэффициент распределения D ионов Fe(III) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{[\text{Fe(III)}]_{\text{HES}}}{[\text{Fe(III)}]_{\text{водн}}}, \quad (2)$$

где $[\text{Fe(III)}]_{\text{HES}}$ и $[\text{Fe(III)}]_{\text{водн}}$ – концентрация ионов Fe(III) в фазе HES и водном растворе после экстракции соответственно.

Коэффициент синергизма HES R рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{D_{\text{HES}}}{D_{\text{камф}} + D_{\text{спирт}}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{камф}}$ и $D_{\text{спирт}}$ – коэффициенты распределения ионов Fe(III) при экстракции отдельно камфорой и спиртом (линалоол, гераниол), соответственно, D_{HES} – коэффициент распределения ионов Fe(III) при экстракции соответствующим HES.

Представленные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация гидрофобных эвтектических растворителей. Были синтезированы и охарактеризованы HES линалоол/камфора 1/1 и гераниол/камфора 1/1, структурные формулы компонентов которых приведены на рис. 1.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров индивидуальных компонентов и HES линалоол/камфора и гераниол/камфора при соотношении 1/1. В ИК-спектре камфоры (рис. 2) присутствуют характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям группы C=O (1739 см⁻¹). При этом на обоих спектрах HES наблюдался сдвиг данной группы (1741 см⁻¹), что свидетельствует об ее участии в образовании HES. Кроме того, образование HES подтверждает сдвиг OH-группы линало-

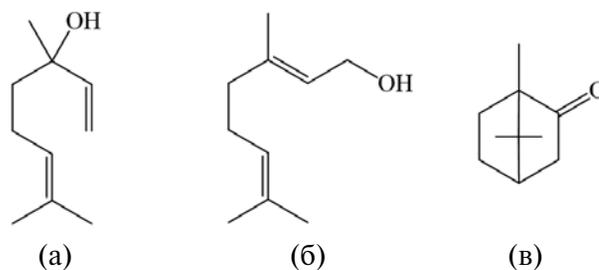


Рис. 1. Структурные формулы: а) линалоол, б) гераниол, в) камфора.

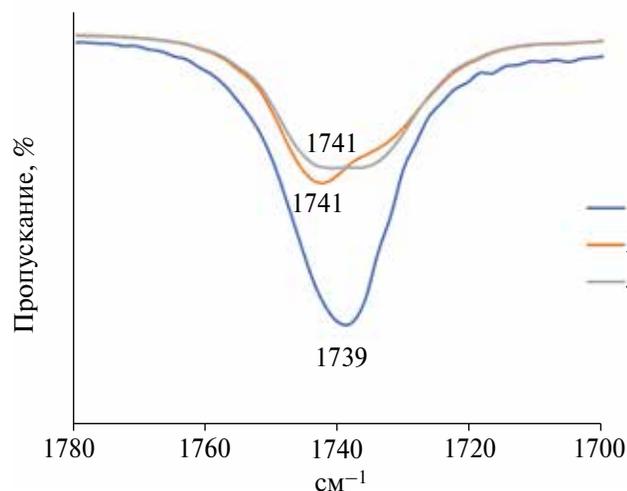


Рис. 2. ИК-спектры камфоры (1), HES линалоол/камфора (2) и гераниол/камфора (3).

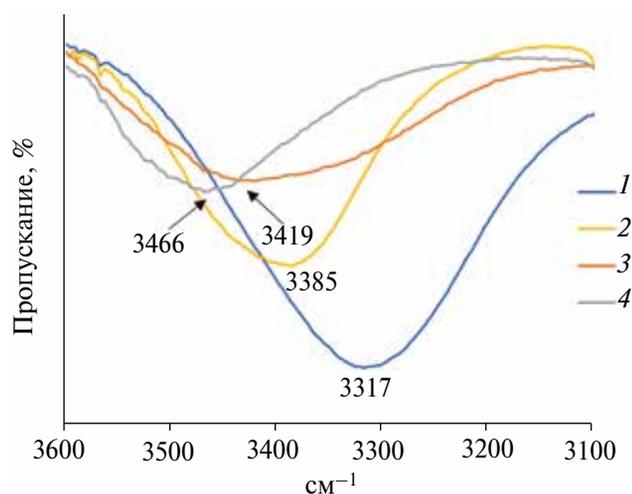


Рис. 3. ИК-спектры гераниола (1), линалоола (2), HES гераниол/камфора 1/1 (3) и HES линалоол/камфора 1/1 (4).

ола и гераниола (3385 и 3317 см^{-1} , соответственно) (рис. 3), вызванное смещением электронной плотности в сторону предполагаемой связи между водородом гидроксильной группы спирта и кислородом в молекуле камфоры, относительно исходного линалоола и гераниола (3466 и 3419 см^{-1} , соответственно).

Изучены температурные зависимости основных физических свойств предложенных HES (рис. 4). Значения вязкости, плотности и показателя преломления HES были установлены в диапазоне от 15 до 60°C . Эти свойства играют важную роль в процессах массопереноса, влияют на эмульгирование и легкость расслаивания фаз в процессе экстракции. С увеличением температуры перечисленные свойства исследуемых

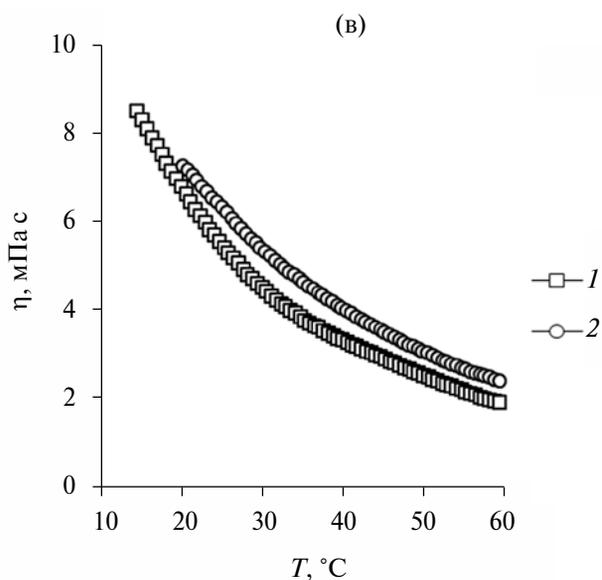
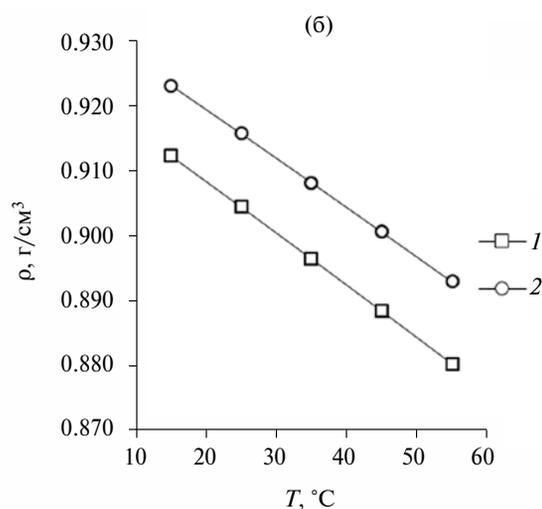
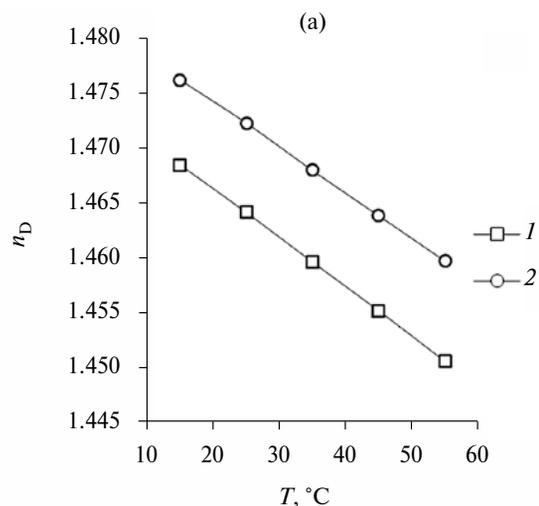


Рис. 4. Зависимость показателя преломления (а), плотности (б) и вязкости (в) от температуры для HES: линалоол/камфора 1/1 (1) и гераниол/камфора 1/1 (2).

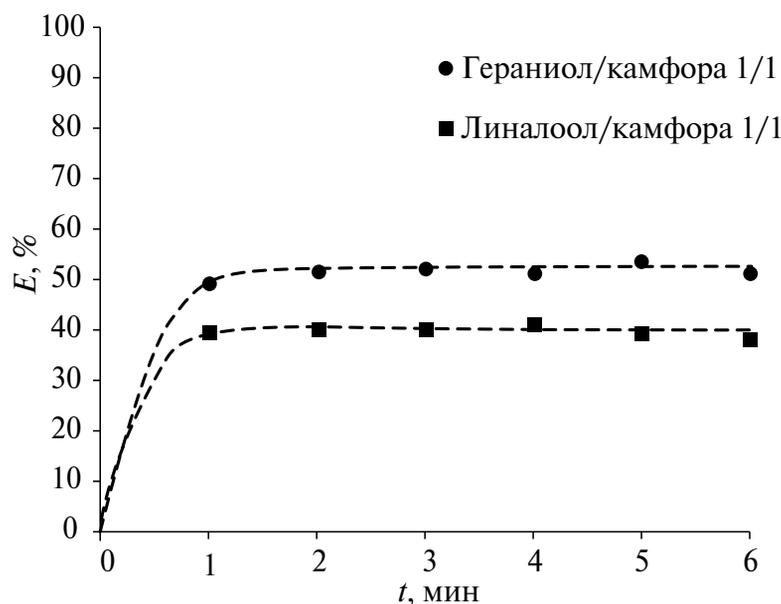


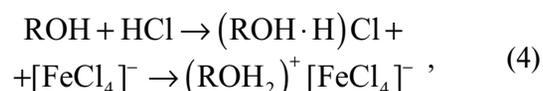
Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от времени контакта фаз; [HCl] = 3 и 4 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

HES уменьшаются, что коррелирует с литературными данными [26]. По экспериментальным значениям плотности HES при 25°C рассчитаны молярные концентрации линалоола и гераниола в HES, которые составили 2.95 и 2.99 моль/л, соответственно. Вязкость HES линалоол/камфора 1/1 и HES гераниол/камфора 1/1 при температуре 25°C составляет 5.42 и 6.33 мПа·с соответственно, что является весьма низким значением и позволяет использовать данную экстракционную систему на промышленном экстракционном оборудовании. Плотность HES линалоол/камфора 1/1 и HES гераниол/камфора 1/1 при температуре 25°C составляет 0.9045 и 0.9159 г/см³, что позволит фазам быстро расслаиваться после экстракции.

Влияние времени контакта фаз. Время достижения термодинамического равновесия является важным параметром процесса экстракционного извлечения металлов с помощью эвтектических растворителей. Влияние времени контакта фаз при экстракционном извлечении Fe(III) из хлоридных растворов в системе с гидрофобными эвтектическими растворителями гераниол/камфора и линалоол/камфора исследовали в диапазоне 1–6 мин. Результаты, представленные на рис. 5, показали, что достижение термодинамического равновесия происходит за 1 минуту в случае HES линалоол/камфора 1/1 и за 2 минуты в случае HES гераниол/камфора, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз степень извлечения Fe(III) не

изменяется. Полученный результат говорит о перспективности применения данных экстрагентов на экстракционном оборудовании ввиду малого необходимого времени контакта водной фазы и фазы экстрагента.

Влияние кислотности среды. Механизм извлечения ионов Fe(III) из солянокислых растворов с помощью спиртов описывается следующим уравнением [33]:



где RON – гераниол/линалоол.

Согласно приведенному механизму, введение HCl будет способствовать экстракции ионов Fe(III). Для изучения влияния кислотности среды была построена зависимость степени извлечения Fe(III) от содержания HCl в диапазоне концентраций от 0 до 8 моль/л при соотношении спирт/камфора 1/1 и 7/3. Полученные результаты (рис. 6) показывают, что при увеличении концентрации HCl происходит увеличение эффективности экстракции Fe(III). Такое поведение можно объяснить тем, что при увеличении концентрации HCl происходит преимущественное образование комплексов $[\text{FeCl}_4]^-$ и иона оксония $(\text{RON} \cdots \text{H})^+$, что способствует протеканию реакции по уравнению (4). Также видно, что гераниол/камфора является более эффективным экстрагентом, чем линалоол/камфора при одинаковой концентрации HCl. Это можно объ-

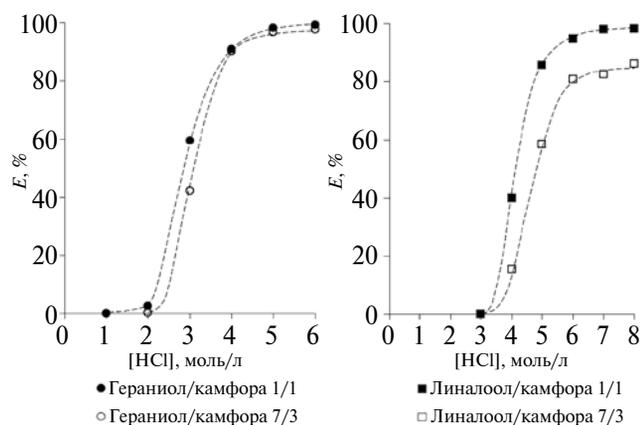


Рис. 6. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации HCl в водной фазе.

яснить тем, что линалоол является третичным спиртом, а гераниол — первичным, что накладывает стерические трудности на процесс экстракции железа. Кроме того, такое различие в эффективности экстракции также, вероятно, связано с тем, что линалоол более эффективно экстрагирует HCl за счет более основной OH-группы по сравнению с гераниолом.

Наиболее эффективное извлечение ионов Fe(III) происходит при уменьшении количества гераниола (линалоола), то есть при соотношении спирт/камфора = 1/1, чем спирт/камфора = 7/3. Данный феномен можно объяснить также тем, что спирт обладает экстракционной способностью по отношению к HCl, что приводит к снижению концентрации HCl в водной фазе и, как следствие, ухудшению экстракции ионов Fe(III). При этом снижение эффективности экстракции при увеличении количества спирта наиболее заметно в случае линалоола, что также связано с более основной OH-группой линалоола. Еще одной причиной повышения эффективности экстракции при добавлении камфоры является то, что камфора является кетоном и ее добавление, вероятно, приводит к проявлению синергетических свойств смеси [34], так как происходит разрушение самоассоциированного спирта и ассоциирование спирта и камфоры. Более подробно об этом будет сказано в следующем разделе.

Влияние соотношения компонентов в эвтектическом растворителе. Для подтверждения теории, описанной в предыдущем разделе, была построена зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от содержания спирта в диапазоне, где HES являются жидкостью при комнатной температуре. Из полученных результатов (рис. 7) видно, что, действительно, при увели-

чении содержания гераниола (линалоола) происходит снижение эффективности экстракции. Увеличение количества камфоры приводит к смене прочных водородных связей между молекулами спирта на более прочные водородные связи между спиртом и кетоном, что улучшает экстракционные свойства спирта, так как кислород OH-группы спирта становится свободным для протонирования и присоединения комплекса железа согласно уравнению (4). Таким образом, наиболее эффективным составом для экстракции ионов Fe(III) является спирт/камфора = 1/1.

Говоря о влиянии камфоры на экстракцию ионов Fe(III) в HES, стоит учесть тот факт, что камфора также проявляет экстракционную способность по отношению к ионам Fe(III). Был проведен эксперимент по экстракции ионов Fe(III) камфорой, гераниолом и линалоолом, растворенными в толуоле, с концентрацией 3 моль/л (соответствует концентрации в HES). Концентрация HCl составила 6 моль/л, объемное соотношение водной и органической фаз составило 1/1. Полученные результаты приведены в табл. 2. Также в таблице приведены коэффициенты распределения для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 при той же концентрации HCl.

Исходя из полученных данных был рассчитан коэффициент синергизма для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1. Таким образом, можно сказать, что данные HES являются синергетическими смесями, в которых повышение эффективности экстракции

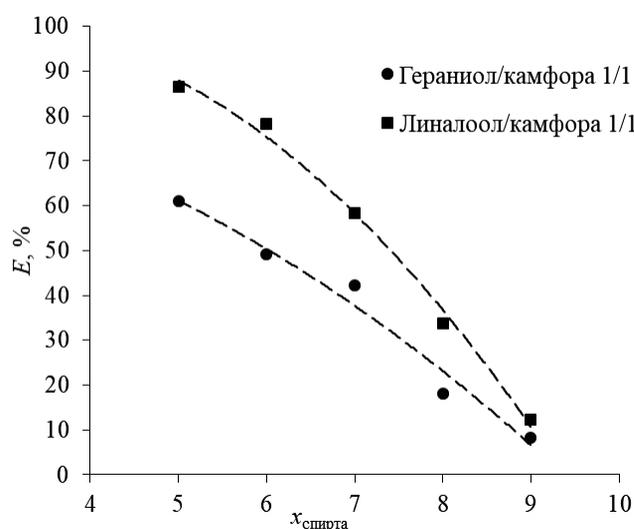


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от содержания спирта в HESs; [HCl] = 3 и 5 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

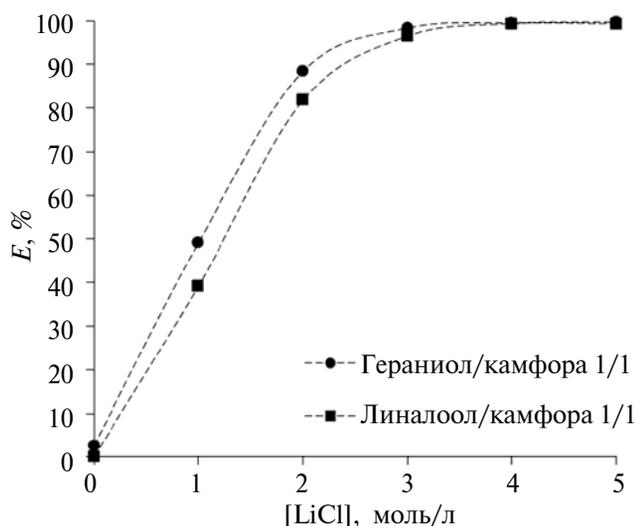


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации LiCl в водной фазе; [HCl] = 2 и 3 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

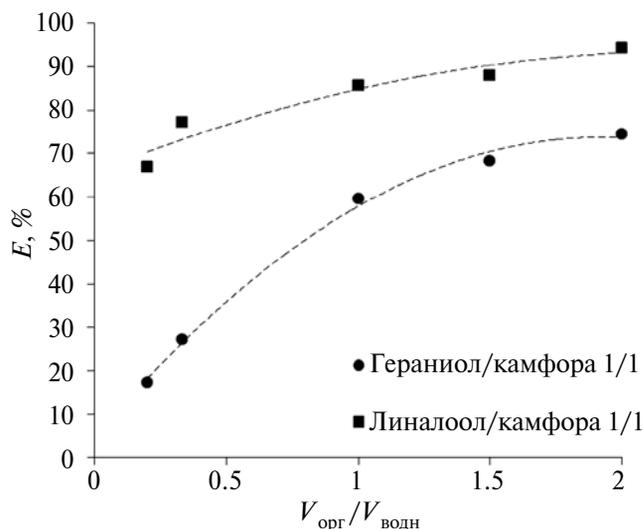


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от соотношения водной и органической фаз; [HCl] = 3 и 5 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

Таблица 2. Коэффициенты распределения и синергизма Fe(III)

Экстрагент	D	R
Камфора/толуол	1.00	
Линалоол/толуол	0.06	
Гераниол/толуол	1.65	
Линалоол/камфора 1/1	18.07±	17.05
Гераниол/камфора 1/1	52.33±	19.75

происходит за счет улучшения экстракционных свойств спирта посредством взаимодействия с камфорой.

Влияние высаливателя LiCl. Влияние степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации LiCl было изучено в диапазоне 0–5 моль/л LiCl с постоянной концентрацией HCl в водной фазе. Из рисунка 8 видно, что при увеличении концентрации LiCl эффективность экстракции ионов Fe(III) возрастает, при 4 моль/л LiCl достигается количественное извлечение ионов Fe(III) обоими HES. Это объясняется тем, что LiCl также способствует образованию комплекса $[\text{FeCl}_4]^-$, что, в свою очередь, улучшает извлечение железа в фазу экстрагента. Таким образом, введение Cl^- в составе солей позволяет повысить экстракцию ионов Fe(III) и снизить необходимое количество соляной кислоты.

Влияние соотношения фаз. Важным показателем эффективности и емкости экстрагента является зависимость от объемного соотношения водной и органической фаз. Для построения данной зависимости были выбраны значения

$V_{\text{HES}}/V_{\text{водн}} = 0.2 - 2$ при 3 и 5 моль/л HCl для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1, соответственно (рис. 9).

Исходя из полученных данных видно, что с увеличением объема органической фазы относительно водной эффективность экстракции возрастает, что связано с повышением избытка экстрагента относительно ионов металлов. Повышение степени извлечения составило 27,4, 57,3% для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1, соответственно, при увеличении объема экстрагента в 10 раз. Не столь значительное, как в случае с HES гераниол/камфора, повышение экстракции в случае с HES линалоол/камфора, вероятно, также объясняется тем, что при большем количестве линалоола происходит увеличение эффективности экстракции HCl, что препятствует процессу экстракции железа.

Резэкстракция. Возможность резэкстракции металла из фазы эвтектического растворителя в водную фазу и, соответственно, регенерация растворителя являются важным свойством для промышленного применения. В качестве резэкстрагента была использована дистиллированная вода, объемное соотношение водной фазы и органической фазы составило 1/1. Степень резэкстракции составила 99,2 и 99,9% для HES гераниол/камфора и HES линалоол/камфора, соответственно, за 1 ступень. Такая эффективность резэкстракции дистиллированной водой является несомненным преимуществом эвтектических растворителей на основе спиртов перед теми же фосфорорганическими соединениями,

реэкстракция ионов Fe(III) из которых является довольно затруднительной.

Использование дистиллированной воды в качестве реэкстрагента является преимуществом также и с экономической и экологической точек зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые синтезированы и охарактеризованы HES гераниол/камфора и HES линалоол/камфора. Было показано, что данные экстрагенты имеют довольно низкую плотность и вязкость, позволяющую применять их на промышленном экстракционном оборудовании. Данные HES были применены для экстракции ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Установлено, что термодинамическое равновесие в данных системах достигается за 1-2 мин. Показано, что с повышением концентрации HCl степень извлечения ионов Fe(III) возрастает, так как введение кислоты позволяет образовывать ионы оксония и анионные комплексы железа. Кроме того, на экстракцию ионов Fe(III) также положительно влияет добавление LiCl, что позволяет снизить кислотность раствора без потери эффективности экстракции. Важным преимуществом является то, что добавление камфоры повышает экстракционную способность спирта за счет образования водородных связей между спиртом и камфорой, что делает данные HES более эффективными по сравнению с чистыми спиртами. Также показано, что гераниол является более эффективным для экстракции ионов Fe(III), чем линалоол за счет меньшей экстракционной способности по отношению к HCl и меньшими стерическими затруднениями. Важным преимуществом данных экстрагентов является то, что реэкстракция ионов Fe(III) осуществляется дистиллированной водой с эффективностью более 99.2% за 1 ступень при соотношении органической и водной фаз 1/1.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Ma J., Zhuang Z., Liang Z., Jia K., Ji G., Zhou G., Cheng H.-M. Toward Direct Regeneration of Spent Lithium-Ion Batteries: A Next-Generation Recycling Method. *Chem Rev* 2024, 124, 2839–2887, doi:10.1021/acs.chemrev.3c00884.
2. 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, 62, 11768–11783, doi:10.1021/acs.iecr.3c01208.
3. Wu C., Awasthi A.K., Qin W., Liu W., Yang C. Recycling Value Materials from Waste PCBs Focus on Electronic Components: Technologies, Obstruction and Prospects. *J Environ Chem Eng* 2022, 10, 108516, doi:10.1016/j.jece.2022.108516.
4. Yudaev, P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous Extractants for Metals. *Hydrometallurgy* 2021, 201, 105558, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105558.
5. Wang L.Y., Guo Q.J., Lee M.S. Recent Advances in Metal Extraction Improvement: Mixture Systems Consisting of Ionic Liquid and Molecular Extractant. *Sep Purif Technol* 2019, 210, 292–303, doi:10.1016/j.seppur.2018.08.016.
6. Lommelen R., Vander Hoogerstraete T., Onghena B., Billard I., Binnemans K. Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach. *Inorg Chem* 2019, 58, 12289–12301, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b01782.
7. Khanramaki F., Safdari J., Shirani A.S., Torkaman R. Investigations on the Complete Removal of Iron(III) Interference on the Uranium(VI) Extraction from Sulfate Leach Liquor Using Alamine 336 in Kerosene. *Radiochim Acta* 2018, 106, 631–643, doi:10.1515/ract-2017-2906.
8. Vereycken W., Riaño S., Gerven T. Van, Binnemans K. Extraction Behavior and Separation of Precious and Base Metals from Chloride, Bromide, and Iodide Media Using Undiluted Halide Ionic Liquids. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, 8, 8223–8234, doi:10.1021/acssuschemeng.0c01181.
9. Przeszlakowski S., Habrat E. Extraction of Iron(III) from Aqueous Solution with Mixtures of Aliquat 336 and Ferron in Chloroform. *Analyst* 1982, 107, 1320, doi:10.1039/an9820701320.
10. El-Wakil A.M., Farag A.B., Ez-Eldin A.Kh. Liquid-Liquid Extraction of Iron(III), Cobalt(II), Nickel(II) and Cadmium(II) from Aqueous Halide Media with Aliquat 336. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 1982, 311, 522–522, doi:10.1007/BF00521183.
11. Yu S., Chen J., Chen C. Stripping of Fe(III) Extracted by Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid from Sulfate Solutions with Sulfuric Acid. *Hydrometallurgy* 1989, 22, 267–272, doi:10.1016/0304-386X(89)90057-1.
12. El Dessouky S.I., El-Nadi Y.A., Ahmed I.M., Saad E.A., Daoud J.A. Solvent Extraction Separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) Using Tributylphosphate and CYANEX 921 in Kerosene from Chloride Medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47, 177–183, doi:10.1016/j.cep.2007.03.002.

13. Majumdar S. Liquid-Liquid Extraction of Iron(III) with Tributylphosphate Separation from Mixtures. *Talanta* 1960, 7, 1–6, doi:10.1016/0039-9140(60)80002-1.
14. Bagreev V.V., Fischer C., Yudushkina L.M., Zolotov Yu.A. Mutual Influence of Metals in the Extraction of Their Chloride Complexes with Tri-n-Octylamine and Aliquat 336 in Benzene. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1978, 40, 553–557, doi:10.1016/0022-1902(78)80441-2.
15. Mishra R.K., Rout P.C., Sarangi K., Nathsarma K.C. Solvent Extraction of Fe(III) from the Chloride Leach Liquor of Low Grade Iron Ore Tailings Using Aliquat 336. *Hydrometallurgy* 2011, 108, 93–99, doi:10.1016/j.hydromet.2011.03.003.
16. Kasikov A.G., Dyakova L. V., Khomchenko O.A. Mastering of Extraction Technology of New Cobalt Production in Kola MMC. *Tsvetnye Metally* 2018, 14–19, doi:10.17580/tsm.2018.01.01.
17. Fábrega F. de M., Mansur M.B. Liquid-Liquid Extraction of Mercury (II) from Hydrochloric Acid Solutions by Aliquat 336. *Hydrometallurgy* 2007, 87, 83–90, doi:10.1016/j.hydromet.2007.02.004.
18. Stas J., Alsawaf H. Liquid-Liquid Extraction of Hydrochloric Acid from Aqueous Solutions by Tri-n-Dodecylamine and Tri-n-Octylamine / Diluents. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 2015, doi:10.3311/PPCh.8355.
19. Petrova A.M., Nikolaev A.E., Kasikov A.G. Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions with High-Molecular Aliphatic Alcohols. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2014, 87, 234–240, doi:10.1134/S1070427214020190.
20. Kasikov A.G., Petrova A.M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2009, 82, 197–203, doi:10.1134/S1070427209020050.
21. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone. *Metals (Basel)* 2021, 11, 321, doi:10.3390/met11020321.
22. Mao X. Solvent Extraction of Iron (III) from Chloride Acid Solutions by Decanol. In *Proceedings of the Proceedings of the 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering*, Atlantis Press: Paris, France, 2015.
23. 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, 18, 4616–4622, doi:10.1039/C5GC03080C.
24. 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, 17, 4518–4521, doi:10.1039/C5GC01451D.
25. 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, 24, 14032, doi:10.3390/ijms241814032.
26. 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, 207, 105777, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105777.
27. Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 221–229, doi:10.1134/S0040579522020178.
28. Damilano G., Laitinen A., Willberg-Keyriläinen P., Lavonen T., Häkkinen R., Dehaen W., Binnemans K., Kuutti L. Effects of Thiol Substitution in Deep-Eutectic Solvents (DESs) as Solvents for Metal Oxides. *RSC Adv* 2020, 10, 23484–23490, doi:10.1039/D0RA03696J.
29. 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, 10, 2671, doi:10.3390/pr10122671.
30. 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. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 650–654, doi:10.1134/S0040579522050268.
31. Kasikov A.G., Sokolov A.Yu. Extraction of iron (III) from hydrochloric acid solution by isomers of octanol with inert diluent. *Современные наукоемкие технологии (Modern High Technologies)* 2019, 2, 187–192, doi:10.17513/snt.37463.
32. Zhu K., Wei Q., Liu K., Li H., Ren X. Design and Combination of Magnetic Ionic Liquids and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Safer Extraction of Titanium: Physicochemical Properties and Toxicity Studies. *Green Chemistry* 2022, 24, 7481–7491, doi:10.1039/D2GC01874H.
33. Дегтев М.И. Закономерности Экстракции Ионов Железа (III) Из Хлороводородных Растворов Алифатическими Спиртами. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия* 2013, 1, 37–46.
34. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2022, 40, 251–268, doi:10.1080/07366299.2021.1911036.

УДК 66.083

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОНИЗАЦИИ ФАВИПИРАВИРА С ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА

© 2024 г. П. Ю. Цыганков^{а,*}, А. Ю. Кислинская^а, Е. А. Пашкин^а, Н. В. Меньшутина^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: chemcom@muctr.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 01.06.2024 г.

Работа посвящена исследованию процесса быстрого расширения сверхкритических растворов для получения нано- и микрочастиц. В теоретическом анализе процесса представлены механизмы формирования частиц, базирующиеся на таких процессах, как пересыщение раствора, зародышеобразование, конденсация и коагуляция. Показано, что помимо давления и температуры на размер получаемых частиц оказывают влияние исходная концентрация микронизируемого вещества и конструкционные особенности установки. В экспериментальной части описана лабораторная установка для проведения процесса быстрого расширения сверхкритических растворов. Проведены эксперименты по микронизации фавипиравира при различных температурах и давлении. Средний размер исходных частиц составил 12.5 мкм, в результате микронизации размер полученных частиц находится в диапазоне от 0.45 до 1.07 мкм в зависимости от температуры и давления. Установлено, что одновременное повышение температуры и давления ведет к уменьшению размера частиц. По результатам рентгенофазового анализа было выявлено, что полученные частицы фавипиравира имеют аморфную структуру.

Ключевые слова: сверхкритическая микронизация, быстрое расширение сверхкритического раствора, степень пересыщения, зародышеобразование, коагуляция, конденсация, фавипиравир

DOI: 10.31857/S0040357124030108 EDN: BVROXR

ВВЕДЕНИЕ

Процессы микронизации с использованием сверхкритических флюидных технологий вызывают большой интерес в исследованиях, что связано в первую очередь с особыми свойствами сверхкритических флюидов (СКФ) [1]. За счет низкой вязкости, высокого коэффициента диффузии СКФ обеспечивают высокий массоперенос в диффузионных процессах, обладают плотностью, сравнительной с плотностью жидкости, и вместе с тем высокой растворяющей способностью [2, 3]. Кроме того, управляя основными параметрами процесса с использованием СКФ, такими как давление и температура, возможно получать частицы с заданными характеристиками [4].

Наиболее распространенным СКФ является диоксид углерода, который переходит в сверхкритическое состояние при относительно низких значениях давления (7.39 МПа) и темпе-

ратуры (304 К). Вместе с тем диоксид углерода негорюч, невзрывоопасен, нетоксичен, дешев [5, 6].

Растворяющая способность СКФ, в частности сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), лежит в основе процесса быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS). В данном процессе микронизируемое вещество растворяется в СК-СО₂ при заданных значениях давления и температуры, и далее полученный раствор распыляется через форсунку при резком уменьшении давления до атмосферного, что приводит к снижению плотности диоксида углерода и его растворяющей способности. При таких условиях диоксид углерода переходит в газовую фазу, и происходит формирование нано- и микрочастиц растворенного вещества [7].

В современной литературе большинство исследований процесса RESS посвящено микронизации активных фармацевтических субстанций (АФС) и композиций на их основе [7–9].

Это связано с тем, что многие АФС плохо растворимы в воде, имеют низкую скорость растворения, что приводит к пониженной биодоступности [10]. Эффективным решением проблемы низкой скорости растворения является уменьшение размера частиц АФС до микро- и наноразмеров [11].

К преимуществам процесса RESS перед другими методами микроинизации можно отнести возможность получения частиц заданного размера с узким распределением [12]. Процесс RESS из-за низких значений критической температуры СК-СО₂ позволяет проводить микроинизацию с термолабильными веществами и ограничить использование токсичных органических растворителей.

Несмотря на перспективность применения процесса RESS, выделяется ряд недостатков: ограниченное число веществ, которые растворяются в СК-СО₂, склонность получаемых частиц к агломерации. Однако данные недостатки могут быть преодолены с использованием соразтворителей, которые способны повышать растворимость в несколько раз, для предотвращения агломерации необходимо стабилизировать частицы в воде или другой жидкости с добавлением поверхностно-активных веществ и с помощью дополнительной обработки ультразвуком [13, 14]. При реализации процесса RESS необходимо учитывать, что во время резкого перепада давления при прохождении раствора через форсунку (эффект адиабатического дросселирования, Джоуля–Томпсона) происходит значительное снижение температуры, из-за чего необходимо обеспечивать нагрев дросселя [15].

Целью представленной работы является исследование микроинизации фавипиравира с помощью процесса быстрого расширения сверхкритического раствора. В рамках поставленной цели была разработана установка для проведения данного процесса. Разработанная установка включает камеру расширения для эффективного сбора частиц и систему нагрева форсунки. В качестве микроинизируемого вещества был выбран фавипиравир (6-фторо-3-гидроксипиразин-2-карбо-

ксамид) – лекарственное средство, которое относится к классу аналогов нуклеозидов. Обладает широким спектром активности против РНК-содержащих вирусов, включая вирусы гриппа А и В. В России фавипиравир включен в список жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов Минздрава России. Микроинизация фавипиравира является актуальной в связи с его плохой растворимостью в воде в соответствии с Фармакопейной статьей [16].

Для более глубокого понимания влияния различных параметров процесса (температуры, давления, концентрации микроинизируемого вещества, размера сопла форсунки) на характеристики получаемых частиц (диаметр, морфологию, распределение по размерам) необходимо проведение теоретических исследований механизмов образования и роста частиц в ходе быстрого расширения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Процесс быстрого расширения сверхкритического раствора состоит из нескольких последовательных стадий, на каждой из которых давление и температура различны (рис. 1). Растворение микроинизируемого вещества при заданных параметрах ($T_{\text{раст}}, P_{\text{раст}}$) в сверхкритическом диоксиде углерода, далее прохождение раствора через сопло форсунки с обязательным подогревом ($T_{\text{форс}}, P_{\text{форс}}$) и распыление раствора в камере расширения ($T_{\text{расш}}, P_{\text{расш}}$) [17, 18].

После прохождения раствора через сопло форсунки при значительном уменьшении давления снижается плотность и вместе с ней растворяющая способность диоксида углерода. Уменьшение плотности приводит к пересыщению раствора и высоким скоростям зародышеобразования. После образования зародышей формирование частиц происходит в результате коагуляции, то есть роста за счет столкновения частиц, и конденсации – осаждения молекул на поверхность частиц.

Степень пересыщения зависит от равновесной мольной доли растворенного вещества при соответствующих температуре и давлении во

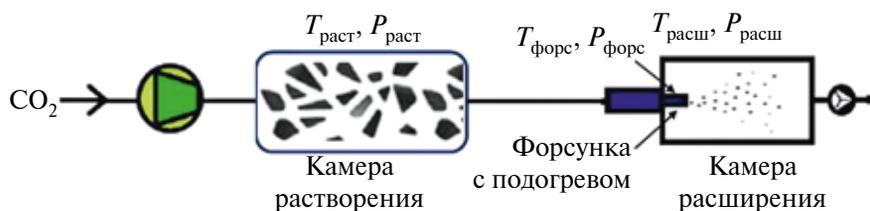


Рис. 1. Принципиальная схема процесса быстрого расширения сверхкритических растворов.

время распыления. Из теории зародышеобразования следует, что частицы меньшего размера образуются при более высокой степени пересыщения и более высокой скорости образования зародышей.

Скорость зародышеобразования J , то есть количество зародышей, образующихся в единицу времени, в единице объема определяется исходя из уравнений (1)–(4) [18]:

$$J = K \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\Omega}{(\ln S)^2}\right), \quad (1)$$

$$K = \Theta \alpha_c v_{2,S} (\rho y_2 N_A)^2 \sqrt{\frac{2\sigma}{kT}}, \quad (2)$$

$$\Omega = \frac{(\sigma^3 v_{2,S}^2)}{(kT)^3}, \quad (3)$$

$$\sigma = [b_1 + b_2(T - 273,15)], \quad (4)$$

где Θ – коэффициент неизотермичности (равен 1 в случае разбавленных растворов); α_c – коэффициент конденсации (0,1); $v_{2,S}$ – молярный объем чистого твердого вещества, м³/моль; ρ – плотность раствора, кг/м³; N_A – число Авогадро, σ – межфазное натяжение растворенного вещества, мН/м; S – значение пересыщения; b_1, b_2 – константы, характерные для определенного вещества, Н/м; Н/м·К соответственно.

Предэкспоненциальный множитель K прямо пропорционален квадрату равновесной мольной доли растворенного вещества y_2 . Параметр Ω зависит от свойств чистого растворенного вещества, а на отношение $1/(\ln S)^2$ влияет y_2 и, следовательно, взаимодействие растворенного вещества с растворителем. В случае высокого пересыщения на скорость зародышеобразования влияет предэкспоненциальный множитель K , поскольку значение под экспонентой будет близко к единице.

Параметр степени пересыщения является движущей силой образования зародышей в процессе RESS. Степень пересыщения связана с разницей между соответствующими химическими потенциалами флюида и твердой фазы [уравнение (5)] [18, 19]:

$$\ln S = \frac{\mu_{1, \text{флюид}} - \mu_{2, \text{ТВ}}}{kT}, \quad (5)$$

где S – степень пересыщения; $\mu_{1, \text{флюид}}$ – химический потенциал флюида; $\mu_{2, \text{ТВ}}$ – химический потенциал растворенного вещества; k – посто-

янная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К.

Степень пересыщения представляет собой функцию давления, температуры, коэффициента фугитивности и равновесной мольной доли растворенного вещества [19]. Было определено, что степень пересыщения растворенного вещества в неидеальной смеси определяется в соответствии с уравнением (6) [20]:

$$S = \frac{y_{2, \text{раст}}(T_{\text{раст}}, P_{\text{раст}}) \times \Phi_2(y_{2, \text{раст}}, T_{\text{раст}}, P_{\text{раст}})}{y_2(T, P) \times \Phi_2(y_2, T, P)}, \quad (6)$$

где $y_{2, \text{раст}}(T_{\text{раст}}, P_{\text{раст}})$ – мольная доля растворенного вещества; $y_2(T, P)$ – равновесная мольная доля растворенного вещества;

$\Phi_2(y_{2, \text{раст}}, T_{\text{раст}}, P_{\text{раст}})$ – коэффициент фугитивности растворенного вещества в реальной смеси; $\Phi_2(y_2, T, P)$ – коэффициент фугитивности растворенного вещества в идеальной смеси.

При $S = 1$ соответствующая система находится в состоянии термодинамического равновесия. Гомогенное зародышеобразование чистого вещества или фазовые переходы могут происходить только в том случае, если ненасыщенный раствор ($S < 1$) при быстром расширении, минуя состояние насыщения (состояние равновесия растворенного вещества – СКФ), переходит в пересыщенный раствор ($S > 1$).

Переменные y_2 и Φ_2 могут быть рассчитаны с помощью кубического уравнения состояния Пенга–Робинсона, представленного через коэффициент сжимаемости газа [21, 22].

Растворимость твердого вещества в СКФ является одним из основных параметров при получении частиц методом RESS. Полная модель процесса RESS требует учета растворимости вещества в СКФ, которая позволяет рассчитать степень пересыщения и скорость зародышеобразования. По уравнению (7) рассчитывается растворимость микронизируемого вещества в сверхкритическом флюиде при заданных значениях температуры и давления при условии, что растворимость флюида в твердом веществе пренебрежимо мала:

$$y_2(T, P) = \frac{P_{2, \text{суб}}(T) \times \Phi_{2, \text{суб}}(T, P_{2, \text{суб}})}{P \times \Phi_2(y_2, T, P)} \times \exp\left(\frac{v_{2,S}(P - P_{2, \text{суб}}(T))}{R \times T}\right), \quad (7)$$

где $P_{2, \text{суб}}(T)$ – давление сублимации твердого

тела при температуре T ; $\Phi_{2, \text{суб}}(T, P_{2, \text{суб}})$ – коэффициент фугитивности при давлении сублимации; $\Phi_2(y_2, T, P)$ – коэффициент фугитивности для твердого вещества в среде СКФ; $v_{2, \text{с}}$ – молярный объем твердого вещества, м³/моль.

Для нахождения коэффициента фугитивности растворенного вещества уравнение Пенга–Робинсона в виде кубического преобразуется в систему уравнений, более подробно представленных в работе [21, 22].

В работе [19] были получены графики распределения степени пересыщения и скорости образования зародышей по длине форсунки и камеры расширения. Максимальные значения степени пересыщения достигаются после прохождения раствора через форсунку. В камере расширения, где температура, давление и, соответственно, плотность резко уменьшаются, растворимость твердого вещества в СКФ снижается, а степень пересыщения возрастает. Для образования зародышей требуется высокое значение степени пересыщения и соответствует максимальной степени пересыщения.

Образование частиц по механизму конденсации соответствует уравнению (8), подробно представленному в работе [23]:

$$F(g) = \left(48\pi^2 g v_2^s\right)^{1/3} D \left(N^2 - N_2^{eq}(g)\right) \left(\frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.333Kn^2}\right) \Lambda, \quad (8)$$

где g – количество молекул в частице; $N_2^{eq}(g)$ – равновесная концентрация на поверхности сферической g размерной частицы; Λ – параметр функции конденсации, характеризующий конденсацию молекулярных кластеров осаждаемого вещества на частицах.

Для расчета механизма коагуляции (уравнения 9–10) необходимо учесть, что две частицы сталкиваются с более крупной частицей, а также частоту столкновений этих частиц:

$$\tilde{\beta}_{fm} = B_2 \left(\frac{1}{\tilde{V}} + \frac{1}{\bar{V}}\right)^{1/2} \left(V^{1/3} + \bar{V}^{1/3}\right)^2, \quad (9)$$

$$B_2 = (3/4\pi)^{1/6} \left(6K_B T V_{2, \text{moleculе}} / m_{2, \text{moleculе}}\right)^{1/2}. \quad (10)$$

Функция частоты столкновений в соответствии с работой [24] определяется по уравнению (11):

$$\tilde{\beta}_c = B_4 \left(\frac{C(\tilde{V})}{\tilde{V}^{1/3}} + \frac{C(\bar{V})}{\bar{V}^{1/3}}\right) \left(\tilde{V}^{1/3} + \bar{V}^{1/3}\right), \quad (11)$$

где $B_4 = \frac{2K_B T}{3\mu}$; $C(V) = 1 + \frac{B_5 \lambda}{r}$ – поправочный коэффициент Каннингема; $B_5 = 1.257$.

Совокупность уравнений зародышеобразования, конденсации и коагуляции позволяет определить изменение концентрации частиц во времени и, используя численные методы, получить распределения частиц по размерам при соответствующем давлении и температуре [19, 25, 26]. При уменьшении расстояния распыления в камере расширения образуются частицы меньшего размера [18, 19, 27].

Таким образом, размер получаемых частиц зависит от параметров процесса, таких как давление, температура, диаметр сопла форсунки. Основываясь на расчетных данных процесса RESS из различных научных источников, можно сделать вывод о том, что на распределение частиц по размерам и их морфологию в большей степени оказывают влияние давление, температура растворения. Повышение давления способствует увеличению плотности СК-СО₂, тем самым улучшая его растворяющую способность и, следовательно, концентрацию вещества в СК-СО₂, что приводит к более высокой степени пересыщения и скорости зародышеобразования в ходе расширения. При совместном увеличении давления и температуры происходит образование более мелких частиц.

При исследовании процесса быстрого расширения сверхкритических растворов проведение расчетов с использованием математических моделей необходимо для понимания фазового поведения системы на каждой из основных стадий. Расчеты позволяют определить влияние ключевых параметров процесса на растворимость вещества в СК-СО₂, степень пересыщения, зародышеобразование, конденсации и коагуляции. В свою очередь, совокупность этих процессов влияет на конечные свойства получаемых частиц: размер, форму, распределение частиц по размерам, агломерацию.

В литературе нет данных по микроНИЗАЦИИ фавипиравира с помощью процесса RESS, однако в работе [28] сообщается о результатах исследования зависимости растворимости фавипиравира в сверхкритическом диоксиде углерода от давления и температуры.

Исходя из данных растворимости фавипиравира в СК-СО₂, были выбраны температуры и давления процесса, представленные в табл. 1.

В данной работе давление варьировалось от 15 до 21 МПа. Ограничение давления в 21 МПа связано с конструктивными особенностями аппарата высокого давления. Для исследования влияния параметров процесса на размер получаемых частиц был выбран диапазон температур от 318 до 338 К.

Таблица 1. Параметры проведения микронизации фавипиравира

№	T, К	P, МПа	$\rho(\text{CO}_2)$, кг/м ³	Растворимость ($\cdot 10^{-4}$), моль/моль
1		15	743,17	0,80
2	318	18	790,18	1,30
3		21	823,70	2,72
4		15	654,94	0,60
5	328	18	724,13	1,39
6		21	768,74	3,21
7		15	555,23	0,37
8	338	18	651,18	1,32
9		21	709,69	3,92

При постоянной температуре и увеличении давления происходит прямое увеличение плотности СК-СО₂ и растворимости в нем фавипиравира. При постоянном давлении, равном 15 МПа, увеличение температуры приводит к уменьшению плотности и, следовательно, растворимости фавипиравира [28]. Однако в литературных источниках подтверждается существование точки перехода, соответствующей определенному давлению и температуре, выше которой с ростом температуры растворимость вещества в СК-СО₂ увеличивается [29, 30]. Доминирующее влияние на такое изменение растворимости оказывает давление насыщенных паров растворенного вещества, которое возрастает с увеличением температуры, в результате чего повышается концентрация растворенного вещества в СК-СО₂. Для фавипиравира такая точка находится в интервале от 18 до 21 МПа, выше которой, несмотря на снижение плотности, с ростом температуры происходит увеличение растворимости фавипиравира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была разработана лабораторная установка для проведения процесса быстрого расширения сверхкритических растворов. Для устранения замерзания форсунки вследствие эффекта Джоуля–Томпсона была разработана конструкция, обеспечивающая нагрев и контроль температуры непосредственно вблизи форсунки. Конструкция предусматривает 4 отверстия для патронных нагревателей, резьбовое отверстие для форсунки и дополнительное – для термопары.

Камера расширения обеспечивает сбор частиц на фильтре, который установлен в нижней части камеры. Для распыления использовалась форсунка фирмы Schlick Modell 553 S с факелом распыла “полный конус”, углом распыления 30° и диаметром сопла 300 мкм. В справочных данных представлена информация о том, что на рас-

стоянии 15 см от форсунки факел распыла имеет ширину 8 см.

Исходя из этих данных была выбрана камера с высотой 15 см и внутренним диаметром 10 сантиметров. В качестве корпуса использован смотровой диоптр объемом 500 мл, с прозрачной

**Рис. 2.** Внешний вид камеры расширения.

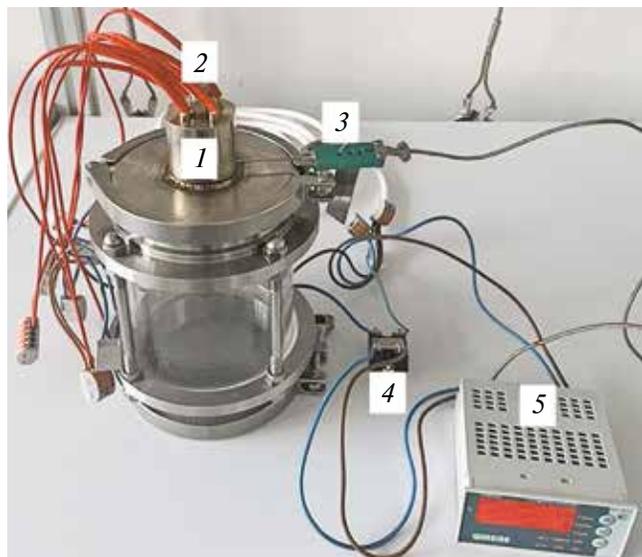


Рис. 3. Камера расширения с встроенной нагревательной системой: 1 – крышка с конструкцией для размещения патронных нагревателей, термопары и форсунки; 2 – патронные нагреватели; 3 – термопара; 4 – твердотельное реле; 5 – терморегулятор.

стеклянной стенкой, которая обеспечивает возможность наблюдения за процессом распыления. Верхняя крышка соединена с камерой расширения кламповым соединением.

Внешний вид камеры расширения представлен на рис. 2.

В камере расширения частицы оседают в нижней части на фильтре из стекловолна с диаметром пор 0.2 мкм. Выход газообразного CO_2 осуществляется в нижней части камеры через

перфорированную крышку, которая была напечатана на 3D-принтере (Wanhao duplicator 6, Китай). В качестве материала был использован полилактид.

В работе была разработана электрическая система нагрева для предотвращения замерзания форсунки в ходе расширения (рис. 3).

В нагревательной системе установлена термопара, управляющее воздействие производит терморегулятор, который проводит сравнение полученного значения температуры с заданным на уставке. В случае различия значений терморегулятор подает регулирующее воздействие на твердотельное реле, от которого оно поступает на патронные нагреватели.

Принципиальная схема установки для проведения процесса RESS представлена на рис. 4.

Микронизируемое вещество предварительно загружается в аппарат высокого давления (11). Из баллона (1) при открытии шарового вентиля диоксид углерода через фильтр (3) попадает в конденсатор (4), а затем на пневматический насос высокого давления (6), работающий с помощью сжатого воздуха, поступающего из компрессора на насос, проходя через фильтр и редуктор. Давление на линии поступления сжатого воздуха к насосу показывает манометр на редукторе. Отношение давления на редукторе к давлению на линии нагнетания – 1 : 40.

От насоса диоксид углерода поступает в нагревательный теплообменник (8), в котором происходит его переход в сверхкритическое состояние.

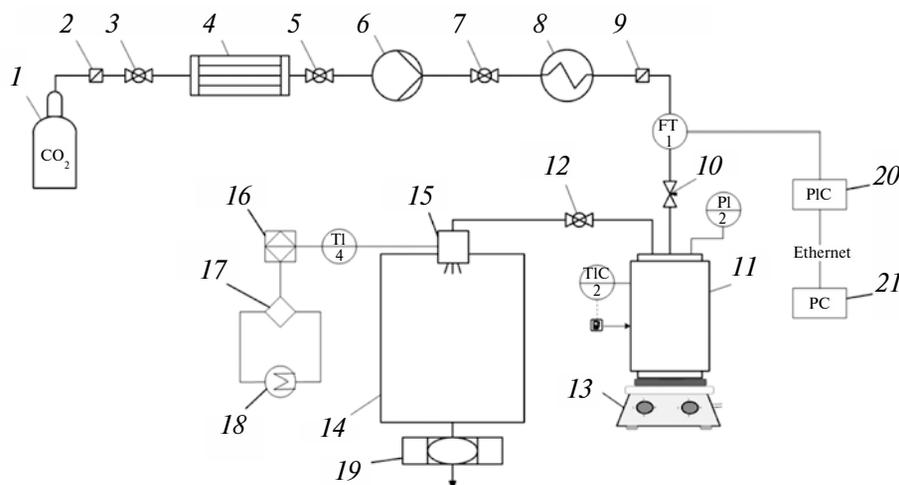


Рис. 4. Схема установки для проведения процесса RESS: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2, 9 – фильтр; 3, 5, 7, 12 – шаровый вентиль; 4 – конденсатор; 6 – насос высокого давления; 8 – нагревательный теплообменник; 10 – игольчатый вентиль; 11 – аппарат высокого давления с нагревательной рубашкой; 13 – магнитная мешалка; 14 – камера расширения; 15 – распылительная форсунка с обогревом; 16 – терморегулятор; 17 – твердотельное реле; 18 – патронные нагреватели; 19 – фильтр; 20 – программируемый логический контроллер; 21 – персональный компьютер.

Далее СК-СО₂ поступает в аппарат высокого давления (11), объем которого 60 мл, и нагревается с помощью нагревательной рубашки. В аппарате высокого давления происходит растворение вещества. Для интенсификации процесса растворения установлена магнитная мешалка. Давление в камере растворения регистрируется манометром PI 2. Температура регулируется за счет нагревательной системы, состоящей из термопары, встроенной в аппарат высокого давления и подключенной к регулятору (ТЭС 3), который подает регулирующее воздействие на нагревательную рубашку, плотно контактирующую с аппаратом высокого давления.

Из емкости высокого давления при открытии игольчатого вентиля (12) через форсунку (15) сверхкритический диоксид углерода с растворенным веществом поступает в камеру расширения (14). Микронизированные частицы вещества собираются на фильтре, а диоксид углерода в виде газа выводится в атмосферу через нижнюю перфорированную крышку камеры расширения.

Первым этапом микронизации с помощью процесса RESS является загрузка фавипиравира в аппарат высокого давления. Далее в аппарат подается диоксид углерода и достигаются необходимые параметры: давление 15–21 МПа и температура 318–338 К.

Следующий этап процесса – растворение фавипиравира в СК-СО₂ в течение 40 мин. Магнитная мешалка используется для интенсификации процесса растворения.

Распыление раствора диоксида углерода и фавипиравира проводилось в импульсном режиме, что связано с конструкционными особенностями установки. Всего было произведено 10 импульсов с интервалом 5 мин, продолжительность каждого импульса составляла 5 сек. Полученные частицы осаждались на фильтре в нижней части камеры расширения.

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510LV (JEOL, Япония) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализируемые образцы фиксировали на алюминиевый держатель образцов с помощью токопроводящего углеродного скотча. Затем образцы покрывали слоем платины толщиной около 5 нм на установке JFC-1 600 (JEOL, Япония). Микрофотографии образцов получали при детектировании вторичных электронов, ускоряющем напряжении – 20 кВ, фокусном расстоянии – 10 мм в диапазоне увеличений от 5000 до 100 000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам эксперимента были проведены аналитические исследования для оценки формы и размера исходных частиц фавипирави-

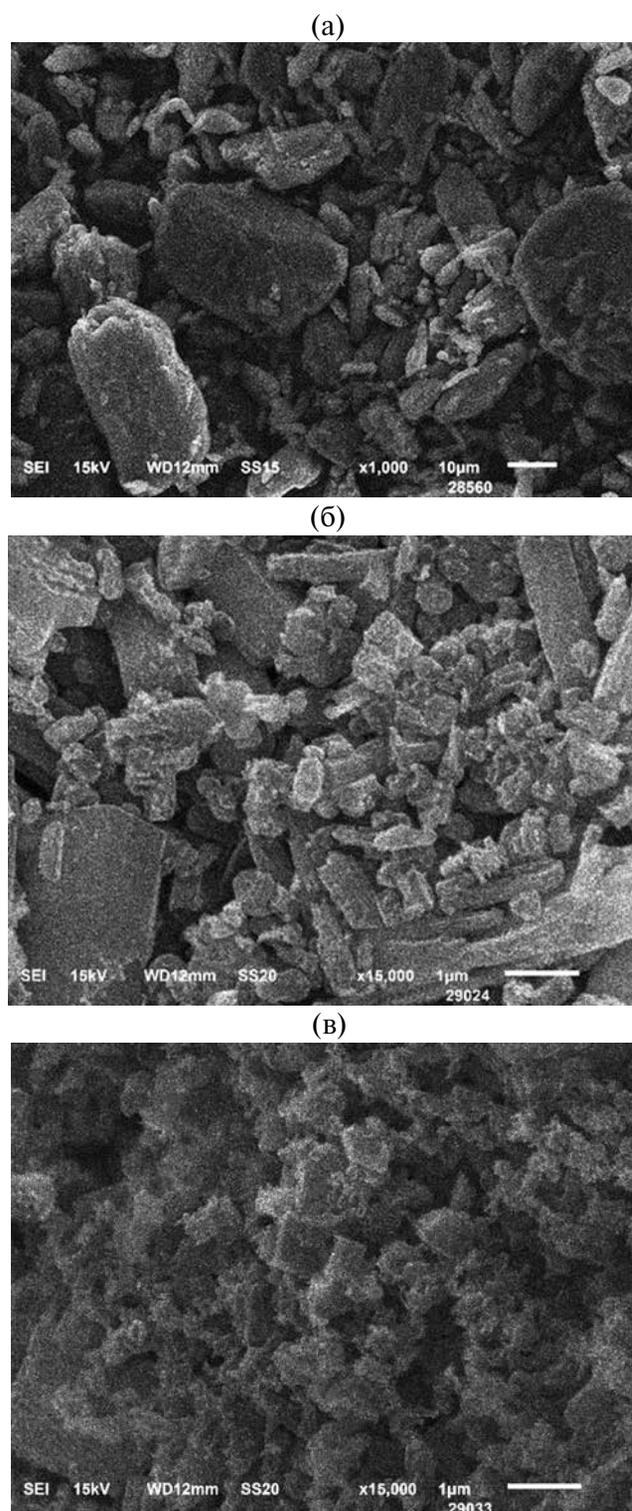


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц фавипиравира: а – до микронизации; полученные в ходе процесса RESS при б – 328 К и 21 МПа; в – 338 К и 21 МПа.

ра и частиц после процесса RESS с использованием СЭМ (рис. 5), получены графики распределения частиц по размерам.

Фавипиравир до микронизации представлен в виде крупных частиц неоднородной формы (рис. 5а). Частицы фавипиравира, микронизированные с помощью RESS, представлены в виде агломератов, однако размер отдельных частиц составляет менее 1 мкм (рис. 5б, в).

При параметрах 318 и 328 К, 15 МПа выход частиц после процесса RESS был наименьшим, что связано с низкой растворимостью фавипиравира в СК-СО₂ (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/моль), поэтому для частиц, полученных при этих параметрах, результаты не представлены.

С помощью программы ImageJ были обработаны СЭМ-изображения и построены дифференциальные графики распределения частиц микронизированного фавипиравира по размерам в программной среде Origin Pro. Были проведены три серии экспериментов при 318, 328, 338 К и 18, 21 МПа; 338 К и 15 МПа, и построены графики распределения частиц по размерам по средним значениям (рис. 6).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что размер частиц зависит как от давления, так и температуры. При увеличении давления увеличивается растворимость фавипиравира в СК-СО₂ и, следовательно, увеличивается степень перенасыщения, что приводит к уменьшению размера частиц в ходе распыления. Так, средний размер частиц до микронизации составил 12.5 мкм, после процесса RESS при постоянной температуре 318 К и увеличении давления с 18 до 20 МПа размер полученных частиц уменьшился с 0.89 до 0.6 мкм, при постоянной температуре 328 К и увеличении давления с 18 до 21 МПа – 0.85 и 0.55 мкм соответственно, при постоянной температуре 338 К и давлениях 15, 18, 21 МПа средний размер частиц составил 1.07, 0.8, 0.45 мкм.

Для определения фазового состава частиц был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре (ВТХ Olympus, Япония) для исходных и микронизированных частиц фавипиравира. Результаты показаны для частиц с наименьшим размером, полученных при 338 К и 21 МПа (рис. 7), так как при других параметрах интен-

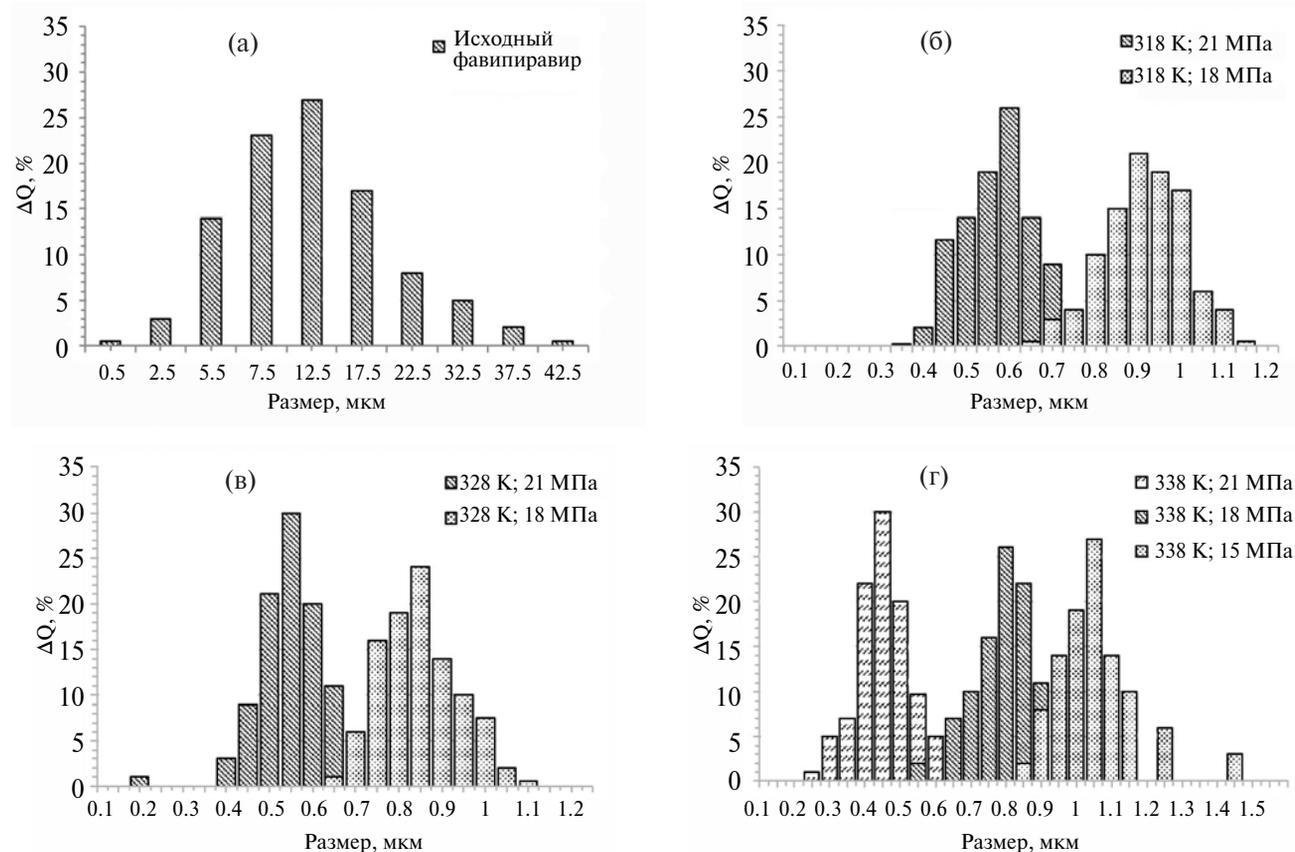


Рис. 6. Графики распределения частиц по размерам: (а) исходного фавипиравира; (б) микронизированного при 318 К и 15; 18 МПа; (в) при 328 К и 15; 18 МПа; (г) – 338 К и 15; 18; 21 МПа.

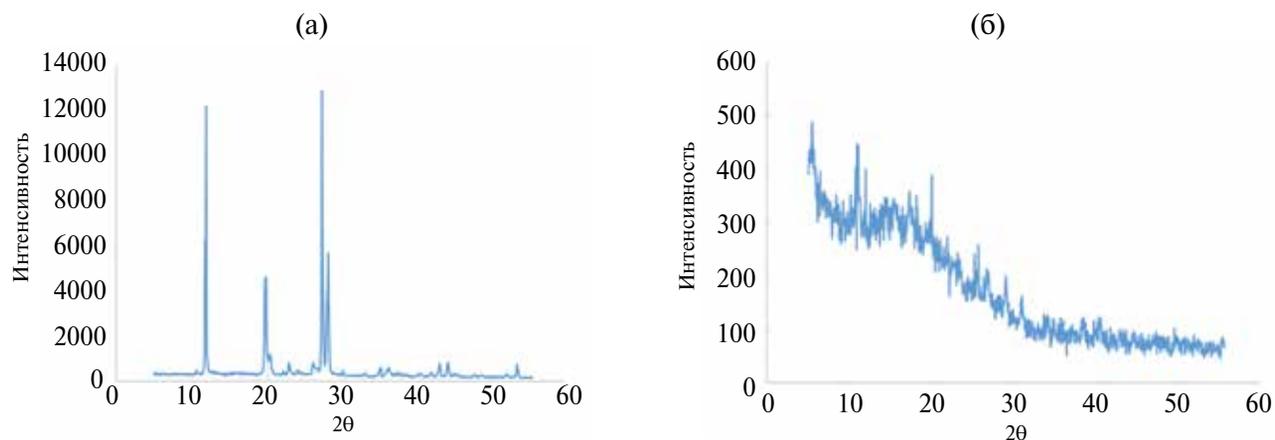


Рис. 7. Спектры исходных (а) и микронизированных с помощью RESS (б) частиц фавипиравира.

сивность и характер спектров изменялись незначительно.

Наличие острых пиков, имеющих высокое значение интенсивности, свидетельствует о кристаллической структуре исходного фавипиравира. Установлено, что интенсивность пиков уменьшилась с 12 841 для исходных частиц (рис. 7а) до 448 для частиц, микронизированных с помощью RESS (рис. 7б), что говорит о том, что полученные частицы представлены преимущественно в аморфной форме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены теоретические основы процесса получения частиц с помощью быстрого расширения сверхкритических растворов. Показано, что конечный размер частиц зависит от параметров процесса, таких как давление и температура, изменение которых оказывает влияние на растворимость вещества в СК-СО₂. При этом по отдельности влияние температуры и давления на плотность СК-СО₂ и растворимость вещества в нем имеет обратный характер. С увеличением давления увеличивается плотность СК-СО₂ и растворимость вещества в нем. Ниже давления, соответствующего точке перехода, с увеличением температуры уменьшается плотность и растворимость вещества в СК-СО₂. Выше данного давления с увеличением температуры плотность уменьшается, но растворимость вещества в СК-СО₂ увеличивается из-за влияния давления насыщенного пара вещества. Увеличение растворимости приводит к повышению концентрации вещества в СК-СО₂, увеличению степени пересыщения и росту скорости зародышеобразования, в результате чего формируются частицы меньшего размера.

Представлена разработанная установка, которая состоит из камеры растворения, камеры расширения для эффективного сбора частиц, системы нагрева форсунки, позволяющей нивелировать эффект адиабатического дросселирования. С помощью данной установки был проведен процесс быстрого расширения сверхкритических растворов для микронизации фавипиравира при следующих параметрах: температура на стадии растворения – 318, 328, 338 К, давление – 15, 18, 21 МПа.

Представленные теоретические зависимости размера частиц от давления, температуры процесса и растворимости вещества в СК-СО₂ подтверждаются результатами экспериментальных исследований. Установлено, что при температуре 318 К увеличение давления с 18 до 21 МПа приводит к увеличению растворимости и степени пересыщения и уменьшению среднего размера частиц с 0.89 до 0.6 мкм; при температуре 328 К и увеличении давления с 18 до 21 МПа – с 0.85 до 0.55 мкм, при постоянной температуре 338 К и давлениях 15, 18, 21 МПа средний размер частиц составил 1.07, 0.8, 0.45 мкм.

Частицы после RESS имеют преимущественно аморфную форму, о чем свидетельствует наличие аморфного плато на дифрактограмме.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0004).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

СКФ	сверхкритический флюид
СК-СО ₂	сверхкритический диоксид углерода
RESS	быстрое расширение сверхкритического раствора
АФС	активная фармацевтическая субстанция
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп

$T_{\text{раст}}$	температура растворения микро-низируемого вещества в сверхкритическом диоксиде углерода, К
$P_{\text{раст}}$	давление растворения микро-низируемого вещества в сверхкритическом диоксиде углерода, МПа
$T_{\text{форс}}$	температура форсунки, К
$P_{\text{форс}}$	давление форсунки, МПа
$T_{\text{расш}}$	температура при расширении, К
$P_{\text{расш}}$	давление при расширении, МПа

ИНДЕКСЫ

- 1 сверхкритический флюид
- 2 растворенное вещество

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vorobei A.M., Parenago O.O.* Получение микро- и наночастиц с помощью сверхкритических флюидных технологий // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 3. С. 300. [*Vorobei A.M., Parenago O.O.* Using supercritical fluid technologies to prepare micro- and nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. P. 407.]
2. *Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I.* Sub- and supercritical fluids in polymer processing processes. Kazan: Feng, 2000.
3. *Esfandiari N.* Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 2015. V. 100. P. 129.
4. *Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.* Влияние плотности растворителя и геометрии канала на морфологию и размер получаемых микро- частиц в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 43.
5. *Tsai W.C., Rizvi S.S.H.* Liposomal microencapsulation using the conventional methods and novel supercritical fluid processes // Trends in Food Science & Technology. 2016. V. 55. P. 61.
6. *Kumar R. et al.* A critical review on the particle generation and other applications of rapid expansion of supercritical solution // Int. J. Pharm. 2021. V. 608. P. 121089.
7. *Kankala R.K. et al.* Supercritical fluid (SCF)-assisted fabrication of carrier-free drugs: an eco-friendly welcome to active pharmaceutical ingredients (APIs) // Adv. Drug Del. Rev. 2021. V. 176. P. 113846.
8. *Chakravarty P. et al.* Using supercritical fluid technology as a green alternative during the preparation of drug delivery systems // Pharmaceutics. 2019. V. 11. № 12. P. 629.
9. *Padrela L. et al.* Supercritical carbon dioxide-based technologies for the production of drug nanoparticles/nanocrystals—a comprehensive review // Adv. Drug Del. Rev. 2018. V. 131. P. 22.
10. *Блынская Е.В. и др.* Способы улучшения растворимости труднорастворимых фармацевтических субстанций // Фармация. 2017. Т. 66. № 6. С. 15.
11. *Abuzar S.M. et al.* Enhancing the solubility and bioavailability of poorly water-soluble drugs using supercritical antisolvent (SAS) process // Int. J. Pharm. 2018. V. 538. № 1–2. P. 1.
12. *Гильмутдинов И.М. и др.* Диспергирование полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 25. [*Gil'mutdinov I.M. et al.* The dispersion of polymeric materials with the use of supercritical fluids // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. V. 3. P. 1145.]
13. *Türk M., Lietzow R.* Formation and stabilization of sub-micron particles via rapid expansion processes // J. Supercritical Fluids. 2008. V. 45. № 3. P. 346.
14. *Razmimanesh F., Sodeifian G., Sajadian S.A.* An investigation into Sunitinib malate nanoparticle production by US-RESOLV method: Effect of type of polymer on dissolution rate and particle size distribution // J. Supercritical Fluids. 2021. V. 170. P. 105163.
15. *Gomes M.T.M.S. et al.* Trends on the rapid expansion of supercritical solutions process applied to food and non-food industries // Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture. 2019. V. 10. № 2. P. 82–92.
16. Институт фармакопей и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. Москва. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia-projects/izdanie-15/2/2-1/favipiravir/?vers=3819&projects=Y&comments=y> (дата обращения 01.03.2024).
17. *Chen B.Q. et al.* Continuous nanonization of Ionid-amine by modified-rapid expansion of supercritical solution process // J. Supercritical Fluids. 2018. V. 133. P. 486.
18. *Türk M.* Particle synthesis by rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Current state, further perspectives and needs // J. Aerosol Sci. 2022. V. 161. P. 105950.
19. *Bagheri H. et al.* Numerical solution of particle size distribution equation: Rapid expansion of supercritical solution (RESS) process // Particuology. 2021. V. 57. P. 201.
20. *Türk M.* Influence of thermodynamic behaviour and solute properties on homogeneous nucleation in supercritical solutions // J. Supercritical Fluids. 2000. V. 18. № 3. P. 169.
21. *Ghoreishi S.M., Komeili S.* Modeling of fluorinated tetraphenylporphyrin nanoparticles size design via rapid expansion of supercritical solution // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 50. № 2. P. 183.
22. *Кузнецова И.В. и др.* Гидродинамика и зародышеобразование в канале и свободной струе в процессе

- быстрого расширения сверхкритического раствора // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 1. С. 111.
23. *Гильмутдинов И.М.* Термодинамика процессов дросселирования, десорбции и импрегнации сверхкритических растворов и расплавов с образованием высокодисперсных нано-, субмикро-, микро-размерных и структурированных материалов и композитов: специальность 01.04.14 “Теплофизика и теоретическая теплотехника”, 05.17.08 “Процессы и аппараты химических технологий”: дис. ...д-ра. техн. наук / Гильмутдинов Ильфар Маликович; Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2021. 390 с.
24. *Liu J., Amberg G., Do-Quang M.* Numerical simulation of particle formation in the rapid expansion of supercritical solution process // *J. Supercritical Fluids*. 2014. V. 95. P. 572.
25. *Ghoreishi S.M., Komeili S.* Modeling of fluorinated tetraphenylporphyrin nanoparticles size design via rapid expansion of supercritical solution // *J. Supercritical Fluids*. 2009. V. 50. № 2. P. 183.
26. *Bagheri H., Hashemipour H., Ghader S.* Population balance modeling: application in nanoparticle formation through rapid expansion of supercritical solution // *Computational Particle Mechanics*. 2019. V. 6. P. 721.
27. *Rostamian H., Lofollahi M.N.* Production and characterization of ultrafine aspirin particles by rapid expansion of supercritical solution with solid co-solvent (RESS-SC): Expansion parameters effects // *Particulate Sci. Technol.* 2019.
28. *Sajadian S.A. et al.* Solubility of favipiravir (as an anti-COVID-19) in supercritical carbon dioxide: An experimental analysis and thermodynamic modeling // *J. Supercritical Fluids*. 2022. V. 183. P. 105539.
29. *Oparin R.D., Vorobyev E.A., Kiselev M.G.* A new method for measuring the solubility of slightly soluble substances in supercritical carbon dioxide // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. V. 10. P. 1108.
30. *Bagheri H. et al.* Supercritical carbon dioxide utilization in drug delivery: Experimental study and modeling of paracetamol solubility // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2022. V. 177. P. 106273.

УДК 544.42/43

МОДЕЛИ НАВЬЕ–СТОКСА И ДАРСИ–БРИНКМАНА ДЛЯ СИНТЕЗА МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ МАГНИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

© 2024 г. А. А. Марков^а, *

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: markov.ipm@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 29.05.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Численно исследуются процессы тепло- и массопереноса в прямоточном реакторе при синтезе микронных частиц магний-цинкового феррита (МЦФ). Предлагается новая постановка задачи синтеза МЦФ методом горения углерода, учитывающая переменность проницаемости и пористости смеси частиц реагентов и продукта. Сопоставлены результаты расчетов с применением уравнений Навье–Стокса с распределенным сопротивлением движению газа в порах (модель НС) и уравнений Дарси–Бринкмана (модель ДБ) при одинаковых начальных параметрах. Обсуждаются отличия расчетов указанных моделей при малой и большой проницаемости смеси микронных частиц реагентов. Отмечены режимы, для которых обе модели дают близкие результаты, и режимы значительного отличия в скорости горения и синтеза, обусловленные конвективным механизмом передачи тепла и количества движения в случае переменной пористости. Показано, что более интенсивный перенос тепла в модели НС ускоряет рост удельного объема твердой фазы за счет теплового расширения. Результаты расчетов указывают на важность нестационарных процессов переноса количества движения газа в порах проточного реактора и подтверждают преимущества модели НС в изучении синтеза микронных частиц сложных оксидов методом горения углерода. Исследования проведены для быстро протекающих процессов и ограничены отрезком времени синтеза, который лимитируется начальными концентрациями реагентов.

Ключевые слова: фильтрация, модели Навье–Стокса, Дарси–Бринкмана, синтез горением углерода, микронные частицы, ферриты

DOI: 10.31857/S0040357124030117 EDN: BVQKJU

ВВЕДЕНИЕ

Потоки тепла, вещества реагентов и продуктов через пористую среду в реакторах синтеза методом горения быстро меняются со временем, существенно зависят от структуры пористой среды и особенностей межфазного взаимодействия. Отсутствие информации о микроскопической конфигурации фаз делает необходимым использование процедур усреднения по пространству и времени. В работах [1–5] предложены модели усреднения на основе взаимопроникающих континуумов для многофазных сред.

Аналогичный подход усреднения фильтрационных перемещений газа рассмотрен в [6–10], где приводятся библиография моделей фильтрации в различных реакторах. В макро-моделях усреднения утраченная детальная информация о микромасштабах, таких как конфигурация межфазных границ, обмен веществом, количеством движения и энергией между теку-

щим газом либо жидкостью и твердой фазой и т.п., присутствует в виде коэффициентов тепло- и массопереноса.

Проницаемость и пористость зоны синтеза частиц твердой фазы зависят от нестационарного, быстро протекающего процесса превращения реагентов газовой и твердой фаз. Размеры пор, как правило, неравномерно распределены в реакторе.

В теоретических исследованиях химических реакторов применяются стационарные модели фильтрации Дарси, Форхгеймера, Бринкмана. Корректировка закона Дарси при достаточно больших скоростях фильтрации, а также в моделях двучленной фильтрации Форхгеймера излагается в [6–10] добавлением к проницаемости различных нелинейных слагаемых порового сопротивления. Прямое моделирование процессов в пористых средах, не использующее усреднение микропроцессов, развивалось в работах [11–14].

Синтез горением СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), открытый в 1967 г. А.Г. Мержановым, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской [15], интенсивно развивается и в настоящее время [16] для получения широкого спектра новых материалов, включая порошки, продукты из керамики, композиты и др. Теоретические исследования СВС в случае газовой и твердой фаз основаны на применении модели Дарси [8, 9]. В теории гетерогенного горения предложена модель квази-изобарического приближения [17], в которой не требуется задавать начальное поле скоростей.

Характерной особенностью синтеза СВС является самоподдерживающееся распространение экзотермической химической реакции через гетерогенную среду с последующим синтезом целевых конденсированных продуктов. Самораспространяющийся режим гетерогенного горения имеет место и в методе синтеза оксидов при горении углерода (СССО) [18, 19]. Фильтрационное горение (ФГ) гетерогенных сред экспериментально и теоретически изучено в [20, 21], где можно найти обширную библиографию. Были получены фундаментальные результаты по устойчивости ФГ, изучены пространственные структуры, формирующиеся при ФГ пористых сред. Большая часть теоретических публикаций по ФГ на сегодняшний день основана на фильтрации по закону Дарси.

Модели СССО развивались в [22–26]. Изучались особенности синтеза микронных частиц при различных величинах параметров подобия для однотемпературной и двухтемпературной моделей [22, 26], исследовались процессы тепловой и массовой дисперсии [23] конденсированной фазы на основе уравнений, полученных методом усреднения по элементарному объему. Различные модели тепловой дисперсии изложены в работах [1–4]. Причиной концентрационной и тепловой дисперсии являются флуктуации массового и теплового потока, тогда как диффузия массы и тепла вызвана случайным молекулярным движением.

Проницаемость и пористость зоны синтеза частиц твердой фазы зависят от нестационарного, быстро протекающего процесса превращения реагентов газовой и твердой фаз. Размеры пор, как правило, неравномерно распределены в реакторе. Процессы уплотнения конденсированной фазы исследовались в [25] для многотемпературной модели реактора искрового плазменного синтеза.

Синтез порошков ферритов для модели скольжения газа, скачков температуры и concentra-

ций компонент газовой фазы на поверхности пор в случае субмикронных частиц рассмотрен в [22] на основе расчетов и экспериментальных измерений.

Классический закон фильтрации Дарси справедлив для малой скорости движения газовой фазы относительно пористой твердой фазы. В работах [7–10] обсуждаются различные приближения при решении уравнения движения газа в порах при малых числах Рейнольдса, вычисленных по размеру диаметра пор. Рассматривается модель эффективной динамической вязкости Брикмана, согласно которой эффективная вязкость отличается от сдвиговой динамической вязкости газа. Обсуждаются обобщения модели Дарси на случай больших чисел Рейнольдса введением нелинейных зависимостей порового сопротивления от скорости фильтрации (двучленный закон фильтрации Форхгеймера) [9].

Обобщенная модель Дарси с учетом эффективной вязкости Брикмана основана на: 1) стационарном уравнении движения газа и 2) на пренебрежении конвективным переносом количества движения. Эти два фактора необходимо учитывать при моделировании СССО по следующим причинам:

1. Характерная продолжительность синтеза мала, лимитируется составом реагентов, размером реактора [22, 23], и поэтому необходимо оценить правомерность квазистационарного приближения.
2. Скорость движения газа резко изменяется в зоне теплового фронта, и поэтому конвективным переносом количества движения газа, вообще говоря, нельзя пренебречь.
3. Расчеты СССО для микронных и субмикронных частиц удовлетворительно согласуются с экспериментом [22].

В данной работе анализируются процессы фильтрации, в которых существенную роль играют нестационарность быстропротекающего синтеза твердых частиц ферритов и конвективный перенос количества движения в газовой фазе при малых числах Рейнольдса. Рассмотрен самораспространяющийся процесс синтеза методом горения. Изучается синтез частиц порядка микрона в случаях, когда расстояние между частицами зависит от переменной пористости. Далее рассматривается стационарная модель Дарси–Брикмана (ДБ) и нестационарная модель Навье–Стокса (НС) с распределенным сопротивлением в порах. Оценивается различие расчетов фильтрационных моделей ДБ и НС при изменении пористости под влиянием концентрационного и теплового расширения газовой и твердой

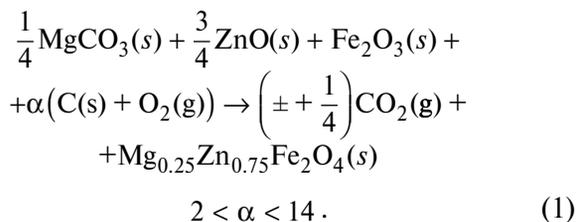
фазы. Анализируется область параметров фильтрационных процессов СССО, в которой нельзя пренебречь конвективным переносом количества движения и нестационарностью движения газа.

Основной задачей данной работы является обобщение результатов исследования синтеза ферритов [22] на случай переменной пористости при эффектах тепловой и массовой дисперсии и проведение сравнительного анализа быстро протекающих процессов синтеза микронных частиц ферритов на основе моделей НС и ДБ. В работе сопоставлены результаты расчетов для указанных моделей в задаче о синтезе методом горения углерода частиц магний-цинкового феррита в проточном реакторе при изменении проницаемости и пористости смеси продукта и реагентов в зоне синтеза.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Уравнения моделей НС и ДБ получены осреднением по пространству процессов на микромасштабе с применением результатов [1–3, 7, 9, 23]. Синтез магний-цинкового феррита проводится на основе кинетики [18]. В реакциях для компонент твердой фазы реагенты не смешиваются на молекулярном уровне, диффундируют и движутся в пределах твердой фазы.

Брутто-схема реакции синтеза магний-цинкового феррита задана в виде:



Обозначим $V = V_g + V_s$, м³/мол, где V_g и V_s – осредненные молярные объемы газовой и твердой фаз, полученные для осредненных величин суммарной молярной плотности $\langle \rho_g \rangle / M_g$,

$\langle \rho_s \rangle / M_s$ мол·м⁻³. Аналогичные величины в начальный момент времени в той же точке реактора отметим верхним индексом ноль: V_g^0, V_s^0 и $V^0 = V_g^0 + V_s^0$ м³. Здесь $\langle \rho_g \rangle = \frac{1}{V_g} \int_{\Omega_g} \rho_g dV$ и $\langle \rho_s \rangle = \frac{1}{V_s} \int_{\Omega_s} \rho_s dV$, Ω_g и Ω_s – области, которые

занимают газ и твердая фаза, V_Ω , м³ – объем области, $\Omega = \Omega_g \cup \Omega_s$ [1, 9, 23]. Предполагаем,

что диаметр области Ω много больше диаметра пор и твердой частицы и много меньше характерного размера l_0^* . Величины $\langle \rho_g \rangle = \langle \rho_g^* \rangle / \rho_0^*$,

ρ_{1g}, ρ_{2g} – плотности компонент O_2, CO_2 газовой фазы, $\rho_g = \rho_{1g} + \rho_{2g}$, $\rho_{jg} = \rho_{jg}^* / \rho_0^*$, $j = 1, 2$, ρ_{1g}, ρ_{2g} ,

кг·м⁻³, $\rho_0^* = \rho_{air}^* = 0.4$ кг·м⁻³ – характерная плотность газа, M_{ig}^* кг·мол⁻¹ – молярные массы $\text{O}_2,$

CO_2 , $M_g = M_{1g} + M_{2g}$ $M_{ig} = M_{ig}^* / M_0^*$, $i = 1, 2$:

$\langle \rho_s \rangle = \langle \rho_s^* \rangle / \rho_C^*$, $\rho_{1s}, \rho_{2s}, \rho_{3s}, \rho_{4s}, \rho_{5s}$ – плотности, M_{js} – молярные массы, $j = 1, \dots, 5$ компонент

$\text{C}, \text{MgCO}_3, \text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ твер-

дой фазы, $M_s = M_{1s} + \dots + M_{5s}$, $M_{js} = M_{js}^* / M_0^*$,

$j = 1, \dots, 5$, $M_0^* = 12 \cdot 10^{-3}$ кг·мол⁻¹, $\rho_{js} = \rho_{js}^* / \rho_C^*$,

$\rho_C^* = 2267 = 2267$ кг·м⁻³ – плотность углерода,

$\rho_s = \rho_{1s} + \dots + \rho_{5s}$. Далее символ усреднения $\langle \rangle$ опускаем для простоты изложения. Размерные величины имеют верхний индекс “звездочка”, все остальные величины – безразмерные.

Изменение объема газа с начального по текущий момент времени обозначим $\frac{V_g}{V_g^0}$, положим

$\omega_g = \frac{V_g}{V_g^0} - 1$, где ω_g – относительное изменение

объема газовой фазы. Воспользуемся соотношениями Дюамеля–Неймана линейной теории термоупругости в форме [28, 29]:

$$\sigma_{ij} = 2\mu_{S1}\epsilon_{ij} + \delta_{ij} \left(\mu_{S2} \sum_k \epsilon_{kk} - K\omega \right), \quad i, j = 1, 2, 3,$$

$$\sum_k \sigma_{kk} = 3K \sum_k \epsilon_{kk} - 3K\omega, \quad \text{где } \sigma_{ij} \text{ и } \epsilon_{ij} \text{ – компоненты тензора напряжений и деформаций,}$$

$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^* / \mu_{S0}^*$, $K = 2/3 \cdot \mu_{S1} + \mu_{S2}$, μ_{S1}, μ_{S2} – коэффициенты Ламе,

$\mu_{sj} = \mu_{sj}^* / \mu_{S0}^*$, $\mu_{S0}^* = 2 \times 10^6$ Па – характерная величина коэффициента Ламе,

$K = K^* / \mu_{S0}^*$, K^* – изотермический модуль всестороннего сжатия,

$\omega = \omega_s + \omega_T$, слагаемые ω_s и ω_T обозначают относительное изменение объема вследствие концентрационного и температурного расширения компонент твердой фазы,

$\omega_T = 3\alpha_T \left(\frac{T_S}{T_S^0} - 1 \right)$, $\alpha_T = \alpha_T^* / \alpha_{0T}^*$, $\alpha_T^* K^{-1}$,

α_{0T}^* – коэффициент температурного расширения

твердой фазы. Величины ω_g , ω_s оцениваются через молярные объемы, занимаемые компонентами газовой и твердой фаз, $v_{lg} = \frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}$, $l = 1, 2$, $v_{js} = \frac{M_{js}}{\rho_{js}}$, $j = 1, \dots, 5$ и безразмерные доли объемов обеих фаз:

$$\alpha_{lg} = \frac{1}{3} \frac{v_{lg}}{\sum_{i=1}^2 v_i + \sum_{j=1}^5 v_{js}}, \quad l = 1, 2,$$

$$\alpha_{ks} = \frac{1}{3} \frac{v_{ks}}{\sum_{i=1}^2 v_{ig} + \sum_{j=1}^5 v_{js}}, \quad k = 1, \dots, 5 \quad [30]$$

с использованием соотношений:

$$\omega_g = 3 \left[\sum_{j=1}^2 \alpha_{jg} (B_{jg} - B_{jg}^0) \right] \text{ и}$$

$$\omega_s = 3 \left[\sum_{j=1}^5 \alpha_{js} (B_{js} - B_{js}^0) \right],$$

в которых индекс ноль относится к величинам в начальный момент времени, $B_{lg} = \frac{Y_{lg}}{Y_{g,tot}}$, $B_{js} = \frac{Y_{js}}{Y_{s,tot}}$ – безразмерные доли компонент Y_{lg}, Y_{js} , $Y_{lg} = \frac{\rho_{lg}}{M_{lg}}$, $Y_{js} = \frac{\rho_{js}}{M_{js}}$ – молярные плотности компонент газовой и твердой фаз,

$$Y_{g,tot} = \sum_{l=1}^2 Y_{lg}, \quad Y_{s,tot} = \sum_{j=1}^5 Y_{js}.$$

Преобразуем отношение объемов V/V^0 , занимаемых газом и твердой фазой в текущий и начальный момент времени, $V = V_g + V_s$, $V^0 = V_g^0 + V_s^0$, $V = V^* / V_0^*$.

Имеем

$$\frac{V}{V^0} = \frac{V_g/V_s + 1}{V_g^0/V_s + V_s^0/V_s} = \frac{\chi/(1-\chi) + 1}{V_g^0 V_s^0 / (V_s^0 V_s) + V_s^0 / V_s}$$

χ – переменная пористость. Отсюда

$$\frac{V}{V^0} = \frac{\chi/(1-\chi) + 1}{V_s^0/V_s \left(1 + \frac{V_g^0}{V_s^0} \right)}$$

Отношение объемов твердой фазы V_s^0/V_s

выразим через инвариант тензора деформаций $E = 1 + \sum_k \varepsilon_{kk}$ по формуле $\frac{V_s}{V_s^0} = E$ [29], тогда

$$\frac{V}{V^0} = \frac{E}{(1-\chi) \left(1 + \frac{V_g^0}{V_s^0} \right)}. \text{ Очевидно, } \frac{V}{V^0} = \frac{E(1-\chi^0)}{(1-\chi)},$$

где χ^0 – пористость в начальный момент времени. Используем соотношение для пористости $\omega_g + 1 = \frac{V_g}{V_g^0} = \chi \frac{V}{V^0 \chi^0}$, из которого следует

$$\chi E (1 - \chi^0) = \chi^0 (\omega_g + 1) (1 - \chi), \text{ и в результате найдем } \chi = \frac{\chi^0 (\omega_g + 1)}{\chi^0 (\omega_g + 1) + E (1 - \chi^0)}.$$

Выразим деформации через напряжения [30] в виде $\sum_k \varepsilon_{kk} = \omega + \frac{1}{3K} \sum_k \sigma_{kk}$. Предполагаем, что нормальное напряжение в твердой фазе вызвано давлением газа на стенки пор $\sum_k \sigma_{kk} = 3(p - p^0)$,

тогда $E = \omega + \frac{p - p^0}{K}$, p^0 – давление газа в начальный момент времени, где давление газа $p = p^* / p_0^*$, $p_0^* = \frac{R \rho_0^* T_0^*}{M_0^*}$. В результате для пористости получим следующее уравнение:

$$\chi = \frac{\chi^0 (\omega_g + 1)}{\chi^0 (\omega_g + 1) + (1 - \chi^0) \left(1 + \omega + \frac{p - p^0}{K} \right)}. \quad (2)$$

Рассматриваемые модели НС и ДБ включают уравнения сохранения вещества твердой и газовой фаз, уравнения движения газа в порах, уравнения притока тепла, содержащие температуру газовой смеси и температуру твердой фазы [23].

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ НС

Уравнения сохранения суммарной массы.

$$\frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u}) = J_{S \rightarrow g}, \quad \frac{\partial (1 - \chi) \rho_s}{\partial t} = -J_{S \rightarrow g}, \quad (3)$$

$$J_{S \rightarrow g} = \chi (1 - \chi) \rho_{1s} \rho_{1g} k \exp \left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1} \right).$$

Уравнения сохранения массы компонент O_2, CO_2 .

$$\frac{\partial \chi \rho_g C_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g C_1 \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left(\frac{\chi}{Pe_1} \rho_g D_{mg} \nabla C_1 \right) - \frac{M_{1g}}{M_{1S}} J_{1S}, \quad (4)$$

$C_1 = \rho_{1g} \rho_g^{-1}$, $C_2 = 1 - C_1$ – массовые доли O_2 , CO_2 .

Компоненты тензора массовой дисперсии имеют вид [23]:

$$D_{mg} = \begin{pmatrix} D_{1m} & 0 \\ 0 & D_{2m} \end{pmatrix},$$

$$Pe_{1m} = \frac{|u| \cdot d_p}{D_m}, \quad Pe_{2m} = \frac{|v| \cdot d_p}{D_m},$$

$$\varphi_1(Pe_{1m}) = (b_0 Pe_{1m} + b_1 Pe_{1m} \ln Pe_{1m}),$$

$$\varphi_2(Pe_{2m}) = (b_0 Pe_{2m} + b_1 Pe_{2m} \ln Pe_{2m}).$$

Здесь b_0 , b_1 – постоянные, ξ – коэффициент извилистости пор [8, 9].

Уравнения сохранения вещества компонент твердой фазы:

$$\frac{\partial \rho_{1S}}{\partial t} = -J_{1S}, \quad \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} = -0.25 \frac{M_{2S}}{M_{4S}} J_S,$$

$$\frac{\partial \rho_{3S}}{\partial t} = -0.75 \frac{M_{3S}}{M_{4S}} J_S, \quad \frac{\partial \rho_{4S}}{\partial t} = -J_S,$$

$$\frac{\partial \rho_{5S}}{\partial t} = \frac{M_{5S}}{M_{4S}} J_S, \quad (5)$$

$$J_{1S} = \chi(1-\chi) \rho_{1S} \rho_{1g} k_1 \exp\left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1}\right),$$

$$J_S = (1-\chi)^2 \rho_{2S}^{0.25} \rho_{3S}^{0.75} \rho_{4S} k_2 \exp\left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1}\right).$$

Уравнение движения газа в порах:

$$\frac{\partial \chi \rho_g \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) + Ma^{-2} \nabla p = \frac{\chi}{\xi Re} \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}_v. \quad (6)$$

Здесь p – давление газовой фазы,

$\mathbf{v} = \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right]$ – тензор вязких напряжений, $\mathbf{S}_v = -\frac{C}{k_f Re} \mathbf{u}$ – поровое сопротивление,

Ma и Re – числа Маха и Рейнольдса.

Уравнение баланса тепла в газовой фазе записывается в виде:

$$\rho_g c_{pg} \chi \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_g \right) + c_{pg} T_g \chi J_{S \rightarrow g} =$$

$$= \nabla \cdot \left(\chi \frac{D_{Tg}}{Pe_{Tg}} \nabla T_g \right) - \kappa \chi (1-\chi) (T_g - T_S) + \chi. \quad (7)$$

В правую часть уравнения включен тепловой поток химических превращений $Q_r = Q J_{S \rightarrow g}$,

$$D_{Tg} = \begin{pmatrix} \lambda_{1g} & 0 \\ 0 & \lambda_{2g} \end{pmatrix},$$

$$\lambda_{1g} = \lambda_g (\xi + \varphi_1(Pe_{1t})), \quad \lambda_{2g} = \lambda_g (\xi + \varphi_2(Pe_{2t})).$$

Уравнение баланса тепла в твердой фазе имеет вид:

$$\rho_S c_S (1-\chi) \frac{\partial T_S}{\partial t} - c_S T_S (1-\chi) J_{S \rightarrow g} =$$

$$= \nabla \cdot \left[(1-\chi) \frac{\lambda_S}{Pe_{TS}} \nabla T_S \right] + \kappa \chi (1-\chi) (T_g - T_S) +$$

$$+ (1-\chi) Q_r. \quad (8)$$

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ МОДЕЛИ НС

На входе в зону 1, $x = 0$; $1 - d < r < 1$ задаются массовые потоки J_{O_2} , J_{CO_2} , $J_{O_2} = J_{O_2}^*/J_0^*$, $J_{CO_2} = J_{CO_2}^*/J_0^*$, $J_0^* = u_0^* \rho_0^*$ кг·м⁻²·с⁻¹ скорость газа u_{in} и поток тепла $q_f(t)$, инициирующий горение $q_f(t) = q_f^*(t) / q_0^*(t)$, $q_0^*(t) = \rho_0^* c_p^* T_0^* u_0^*$, Вт·мм⁻².

Граничное условие имеет вид:

$$t > 0; x = 0; 1 - d < r < 1:$$

$$u = u_{in}, v = 0, \rho_g C_1 u_{in} - \frac{\rho_g}{Pe_1} \frac{\partial C_1}{\partial n} = J_{O_2},$$

$$\rho_g C_2 u_{in} - \frac{\rho_g}{Pe_1} \frac{\partial C_2}{\partial n} = J_{CO_2},$$

$$\rho_g c_{pg} u_{in} T_g - \frac{1}{Pe_{Tg}} \frac{\partial T_g}{\partial n} = q_f(t).$$

На входе в зону 2 граничные условия имеют вид

$$t > 0; x = 0; 0 < r < 1 - d:$$

$$u = u_{in}, v = 0, \rho_g C_1 u_{in} - \frac{\rho_g}{Pe_1} \frac{\partial C_1}{\partial n} = J_{O_2},$$

$$\rho_g C_2 u_{in} - \frac{\rho_g}{Pe_1} \frac{\partial C_2}{\partial n} = J_{CO_2},$$

$$\rho_g c_{pg} u_{in} T_g - \frac{1}{Pe_{Tg}} \frac{\partial T_g}{\partial n} = q_f(t),$$

$$-\frac{1}{Pe_{TS}} \frac{\partial T_S}{\partial n} = q_f(t) \cdot \frac{\partial \rho_{jS}}{\partial n} = 0, j = 1, \dots, 5.$$

Граничные условия на выходе из зон 1 и 2:

$$t > 0; 0 < x < L; r = 0:$$

$$: r = 0 : \frac{\partial u}{\partial r} = 0, v = 0, \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0.$$

Граничное условие на наружной стенке:

$$t > 0; 0 < x < L; r = 0: \frac{\partial u}{\partial r} = 0, v = 0, \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0.$$

Граничные условия на оси симметрии реактора:

$$t > 0; 0 < x < L; r = 0: \frac{\partial u}{\partial r} = 0, v = 0, \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0.$$

Рассматриваются следующие условия сопряжения на внутренней границе зон реактора $r = 1 - d$: поток массы газа, тепловой поток газа меняются непрерывно, температура твердой фазы совпадает с температурой газа.

Предполагается свободный теплообмен на боковой границе $r = 1$ и на границе $x = L$ выхода из реактора при коэффициенте теплоотдачи $\alpha_{ex} = 10^3$.

НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МОДЕЛИ НС

В начальный момент времени задаются: температура, плотность компонент газа и нулевая скорость газа в зоне 1 реактора, а также нулевая скорость газа, величины температуры и плотности реагентов газовой и твердой фаз в зоне 2.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ ДБ

Уравнение движения газа в модели ДБ, согласно [7, 9], является стационарным, включает: градиент давления, сопротивление движению газа в порах и потерю количества движения на преодоление вязкого трения:

$$\frac{1}{Ma^2} \nabla p = -\frac{\chi}{k_f Re} \mathbf{u} + \frac{\chi}{\xi Re} (\nabla \cdot \tau). \quad (9)$$

Уравнение (9), а также уравнения сохранения массы (3)–(5), изменения пористости (2) и притока тепла (7), (8) применяется в пористом канале, заполненном порошком реагентов и продукта синтеза (канал 2, рис. 1). В канале 1 уравнения сохранения массы газа, движения газа и притока тепла идентичны соответствующим уравнениям модели НС: (4), (6) и (7).

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ МОДЕЛИ ДБ

Отметим, что уравнения в моделях НС и ДБ отличаются в зоне 2 $G_2 = \{0 < x < L; 0 < r < -d\}$ реактора (рис. 1). На границе $t > 0; x = 0; 0 < r < 1 - d$ в модели ДБ скорость газа определяется, остальные граничные условия те же, что в модели НС. Условия сопряжения на границе $r = 1 - d$ совпадают с условиями сопряжения в модели НС.

НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МОДЕЛИ ДБ

В начальный момент времени задаются: температура, плотность компонент газа и нулевая скорость газа в зоне 1 реактора, начальная скорость в зоне 2 не задается, т.к. уравнение (9) стационарно.

В формулах (3)–(9) используются обозначения:

$\mathbf{u} = \mathbf{u}^* / u_0^*$, $u = u^* / u_0^*$, $v = v^* / u_0^*$, \mathbf{u} – вектор скорости газа, $u = u^* / u_0^*$ и $v = v^* / u_0^*$ – осевая и радиальная компоненты скорости, x, r – осевая и радиальная переменные в цилиндрических координатах, $u_0^* = 7 \times 10^{-4} \text{ мс}^{-1}$ – характерная скорость газа. $c_{pg} = C_{pg}^* / c_p^*$, теплоемкость газа,

$c_p^* = C_{p,air} = 1114 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $D^* \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ – коэффициент диффузии, $D_0^* = 2 \times 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, k_0 – коэффициент теплоотдачи, $\kappa_0 = \kappa_0^* t_0^* A^* / (c_p^* \rho_0^* V^*)$,

$$\lambda_g = \lambda_{air} / \lambda_0^*, \lambda_S = \lambda_S^* / \lambda_0^*, c_S = c_S^* / c_p^*.$$

$T_g, T_S \cdot \text{К}$ – температура газа и твердой фазы,

$$T_g^* = T_0^* (1 + \beta T_g), T_S^* = T_0^* (1 + \beta T_S), T_0^* = 1000 \text{ К},$$

$$p = \rho_g (1 + \beta T_g) – \text{давление газа, } \beta = R^* T_0^* / E^* – \text{без-}$$

размерный параметр, характеризующий энергию активации, R^*, E^* – газовая постоянная, энергия активации, тепловой эффект горения, c_S^*, c_{pg}^* – теплоемкости, λ_S, λ_g – коэффициенты теплопроводности, $\lambda_0^* = 0.06 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, Ma, Re –

$$\text{числа Маха и Рейнольдса, } Ma^{-2} = \frac{\gamma_{air} P_0}{\rho_0^* u_0^{*2}},$$

$$Re = \frac{l_0^{*2}}{t_0^* \nu_{air}}, Pe_T, Pe_1 – \text{тепловое и диффузионное}$$

$$\text{число Пекле, } Pe_T = \frac{l_0^{*2} \rho_0^* c_p^*}{t_0^* \lambda_0^*}, Pe_1 = \frac{l_0^{*2}}{t_0^* D_0^*}, k = t_0^* k^*,$$

$$Q = \frac{Q^* t_0^* k^*}{\rho_0^* c_p^* T_0^*}, \text{ индекс } air \text{ относится к параметрам}$$

для воздуха при нормальных условиях,

$A^* = 0.015 \text{ м}^2$ – характерная площадь реактора,

$V_0^* = 1.1 \times 10^{-4} \text{ м}^3$ – характерный объем реактора,

$r_p^* = 10^{-5} \text{ м}$ – характерный радиус частицы,

$d_p^* = 2 r_p^* \text{ м}$ [22], $r_{por,0}^* = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ – средний радиус

поры, $k_f^* = \chi \frac{r_{por}^{*2}}{8} \text{ м}^2$ – переменная проницаемость [9], $k_{f0}^* = 10^{-12} \text{ м}^2$ – характерная проницаемость

мощь, $k_f = \chi \frac{r_{por}^{*2}}{8}$ – безразмерная проницаемость,

$k_f^0 = k_f^{*0} / k_{f0}^*$, k_f^0 – величина проницаемости в начальный момент времени, r_{por} – варьируемый в расчетах безразмерный параметр при вычислении проницаемости k_{f0} .

Коэффициент теплоотдачи в газовой фазе описывается с помощью формулы Левека [31] в виде $k = k_0 (1 + Re_{loc}^{0.3} Pe_{Tloc}^{0.3})$,

где $k_0 = k_0^* t_0^* A^* / (c_p \rho_0^* V^*)$, $Re_{loc} = Re |u| \rho_g$ – локальные числа Рейнольдса и Пекле [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Был применен метод конечных элементов с неравномерным распределением и сгущением в зонах больших градиентов [23, 26]. Развитый метод апробировался также в задачах спинового горения и позволил выявить сложные структуры тепловых полей [32]. Точность результатов моделирования проверялась с использованием различных сеток и адаптации сетки в зоне больших градиентов. Результаты были подтверждены сгущением сетки. Использовались сетки $N_{cel} = 13233$ и $N_{cel} = 52927$ расчетных ячеек, получена близкая скорость движения фронта горения, скорость синтеза, распределения полей температуры и других искомым величин для различных сеток.

Инициация горения производится тепловым потоком $q_f(t) = Q_f, 0 \leq t \leq t_{init}$; $q_f(t) = 0, t \geq t_{init}$, где $Q_f = 1200$. Представленные результаты вычислений синтеза феррита $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ при горении углерода в порах микронного размера проведены при следующих безразмерных параметрах:

$\beta \approx 0.24, \gamma \approx 0.288, J_{O_2} = 100, Ma = 0.2, Q_f = 600, Q = 60, Re = 10^{-2} \div 10^{-1}, Pe = 10^{-2} \div 10^{-1}, t_{init} = 0.25 \div 0.5, \zeta = 1.5, 0.001 \leq k_f \leq 0.02, 0.05 \leq x \leq 0.9$.

На рис. 1–10 независимые переменные изменяются в интервале $0 \leq r \leq 1, 0 \leq x \leq 5$.

Проточный реактор, схематически изображенный на рис. 1а, включает зону 1 – канал подачи O_2 и зону 2 – область смеси газа и компонент твердой фазы, включающей смесь частиц углерода, реагентов и продукта синтеза магний цинкового феррита. Части второй зоны (рис. 1а), иллюстрируют подобласти продукта (2а), реагентов (2б) и теплового фронта (2в). Фронт горения распространяется слева направо. В процессе движения фронта образуется CO_2 и поток смеси O_2 и CO_2 (рис. 1а).

На рис. 1б приведено сопоставление расчета синтеза микронных частиц феррита на основе уравнений Навье–Стокса и эксперимента, опубликованных в работе [22]. Приведено изменение от времени температуры газа на оси симметрии реактора в точке с координатами (0.03). Расчет – сплошная линия, эксперимент – символы. Можно отметить удовлетворительное согласие результата моделирования CCSO с данными измерений [22].

На рис. 2–5 приведены результаты расчетов при постоянной пористости. Показано сравнение моделей НС и ДБ при большой безразмерной проницаемости. Результаты расчета при переменной пористости $k_f = 0.02$ и $Hi_0 = 0.6$ для начальной величины представлены на рис. 6–10.

Отметим более высокие максимумы температуры и более протяженные области нагретого газа в модели НС в сравнении с моделью ДБ (рис. 2). Эти отличия можно объяснить более быстрым подводом окислителя в зону горения. Указанный эффект превалирующего конвективного переноса тепла в модели НС имеет место также при малой проницаемости.

Сравнение динамики синтеза по расчетам модели НС и ДБ, показанное на рис. 3, иллюстрирует скорость приближения плотности феррита к оди-

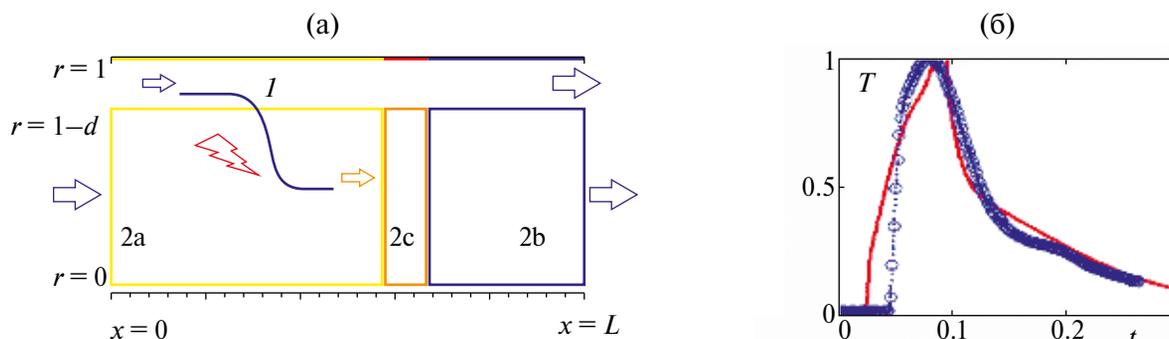


Рис. 1. Схема проточного реактора (а). Показаны две зоны проточного реактора: зона 1 – канал подачи O_2 , и зона 2 – область смеси частиц углерода, реагентов, продукта синтеза магний-цинкового феррита и компонент газовой смеси. Части второй зоны иллюстрируют подобласти продукта (2а), реагентов (2б) и теплового фронта (2с). (б) сопоставление изменения по времени температуры газа на оси симметрии реактора в точке с координатами . Расчет – сплошная линия, эксперимент – символы [22].

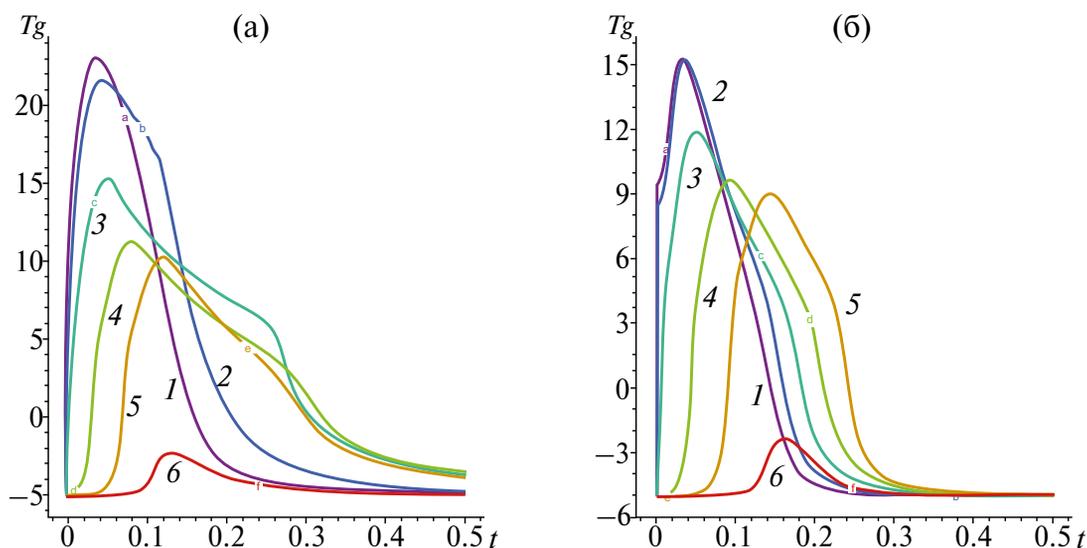


Рис. 2. Зависимость от времени температуры газа при постоянной пористости $x = 0.05$ для постоянной проницаемости $k_p = 0.02$. Линии 1–6 относятся соответственно к точкам на оси симметрии $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$. Расчет по модели НС – (а) и расчет по модели ДБ – (б).

наковым стационарным значениям на оси симметрии реактора. Оказалось, что для модели ДБ скорость синтеза на оси симметрии примерно на 25–30% меньше, чем для расчета по модели НС.

Сравнение распределений плотности микронных частиц магний-цинкового феррита, показанное на рис. 4, приводит к заключению, что скорость синтеза по модели НС на 25–30% выше, чем по модели ДБ. С уменьшением проницаемости различие скорости синтеза по моделям

НС и ДБ уменьшается и составляет менее 1% при $k_f = 0.001$.

Имеет место качественное и количественное отличие скорости газа при расчетах на основе моделей НС и ДБ, представленное на рис. 5, на примере распределения продольной скорости газа.

Исследовалось также влияние проницаемости на скорость газа по расчетам модели НС и

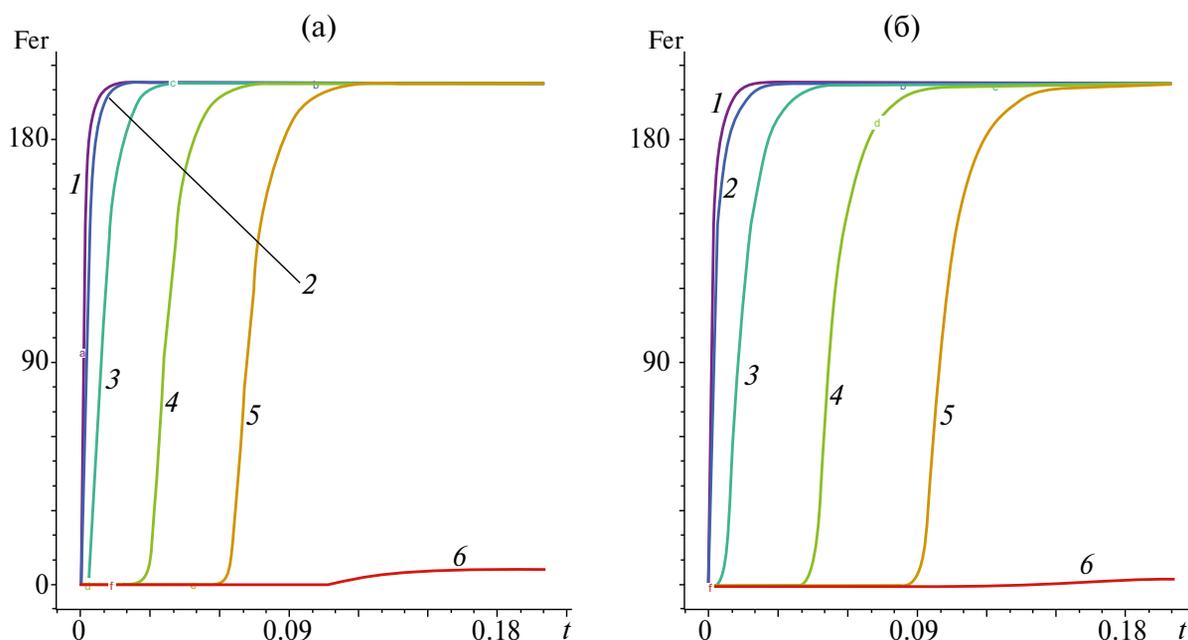


Рис. 3. Изменение от времени плотности $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4(t, x, 0)$, отнесенной к $(1-x)$ для постоянных проницаемости $k_p = 0.02$ и пористости $x = 0.05$. Линии 1–6 относятся соответственно к точкам на оси симметрии для значений координаты $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$. Расчет по модели НС – (а) и расчет по модели ДБ – (б).

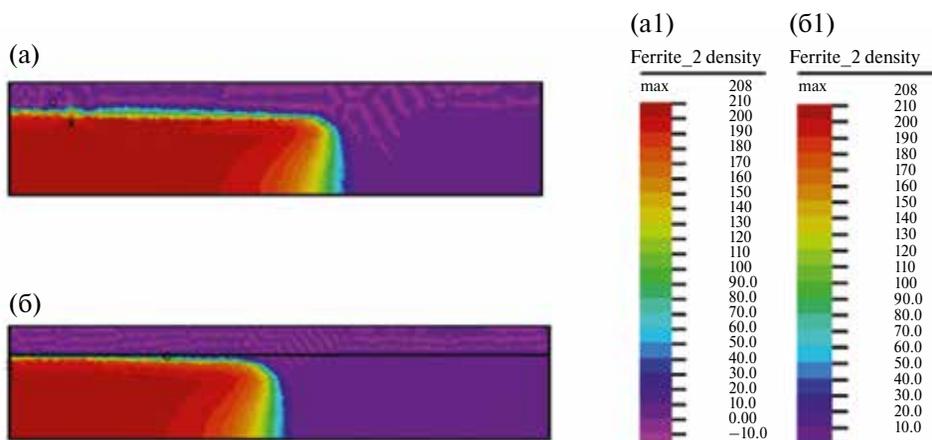


Рис. 4. Плотность продукта синтеза $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4(t, x, r)$, отнесенная к $(1 - x)$ для постоянных проницаемости $k_f = 0.02$ и пористости $x = 0.05$ в момент времени $t = 0.5$. Расчет по модели НС – (а) и расчет по модели ДБ – (б), палитра распределения (а)–(а1) и палитра (б)–(б1).

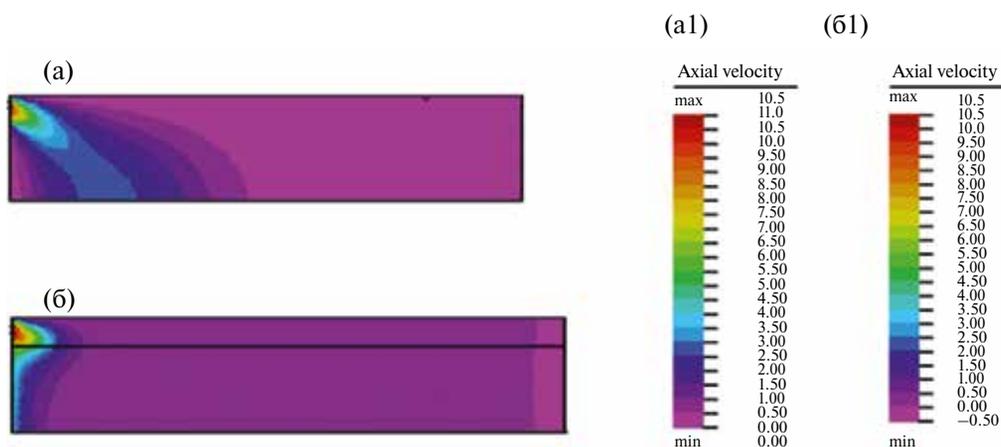


Рис. 5. Продольная компонента скорости газа $u(t, x, r)$ в момент времени $t = 0.5$ для проницаемости $k_f = 0.02$ при $x = 0.05$. Расчет по модели НС – (а) и расчет по модели ДБ – (б), палитра распределения (а)–(а1) и палитра (б)–(б1).

ДБ. С ростом проницаемости увеличивается продольная скорость газа, например максимум скорости в зоне синтеза для модели ДБ равен 1.8 и 3.5 при $k_f = 0.001$ и $k_f = 0.02$.

Результаты расчетов динамики температуры газа при переменной пористости иллюстрируются на рис. 6. Максимумы температуры газа на оси симметрии в области около инициации горения (линии 1, 2) примерно на 30% выше для расчета по модели НС, чем по модели ДБ. Прогрев по модели НС проходит быстрее, чем по модели ДБ. Например, максимум температуры НС (линия 3) при $x = 0.5$ более чем в пять раз выше, чем по модели ДБ.

Распределение температуры газа $T_g(t, x, r)$ в момент времени $t = 0.125$ на рис. 7 иллюстрирует двукратное превышение температуры газа для модели НС, в сравнении с расчетом модели ДБ. Это отличие связано с конвективным переносом и нестационарностью уравнения скорости газа модели НС. Отметим, что преобладающий пе-

ренос тепла в модели НС для переменной пористости значительно больше, чем для постоянной пористости, как отмечено выше на рис. 2.

Распределение пористости $x(t, x, r)$ в момент времени $t = 0.125$ и $t = 1$ представлено на рис. 8 по результатам расчета модели НС и ДБ. Процесс уплотнения протекает существенно быстрее для модели НС. Например, скорость уплотнения в модели НС более чем вдвое выше скорости уплотнения по модели ДБ (рис. 8в и г).

Более чем в два раза быстрее происходит также и синтез по модели НС (рис. 9). Это увеличение скорости синтеза показано распределениями плотности реагента $MgCO_3(1, x, r)$ (рис. 9а и б) и плотности продукта синтеза $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4(1, x, r)$ (рис. 9в и г).

Зависимости от времени плотности феррита (линии 1, 2 на рис. 10а и б) для переменной пористости указывают на близость результатов расчета по моделям НС и ДБ вблизи входного

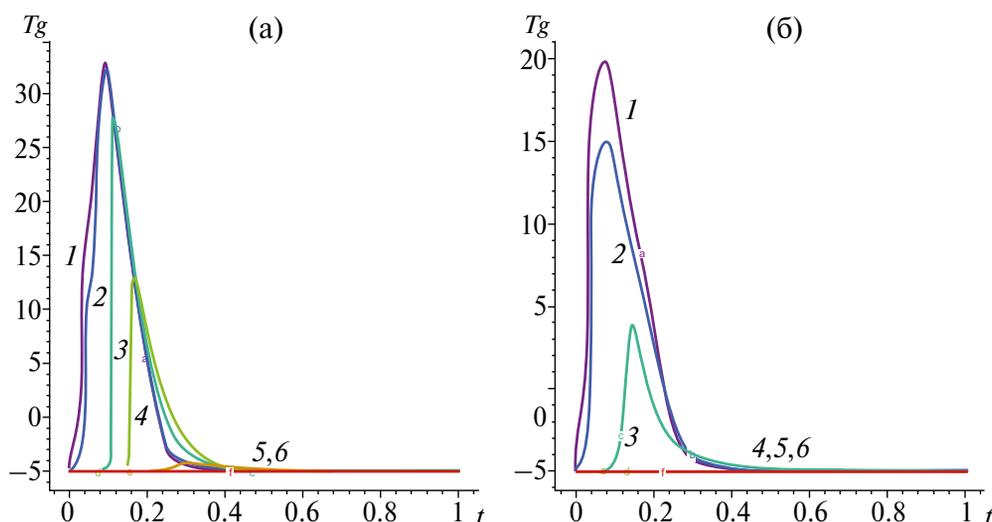


Рис. 6. Зависимость от времени температуры газа для начальных проницаемости $k_0 = 0.02$ и пористости $x_0 = 0.6$. Расчет по модели НС – (а), расчет по модели ДБ – (б). Линии 1–6 относятся соответственно к точкам на оси симметрии $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$.

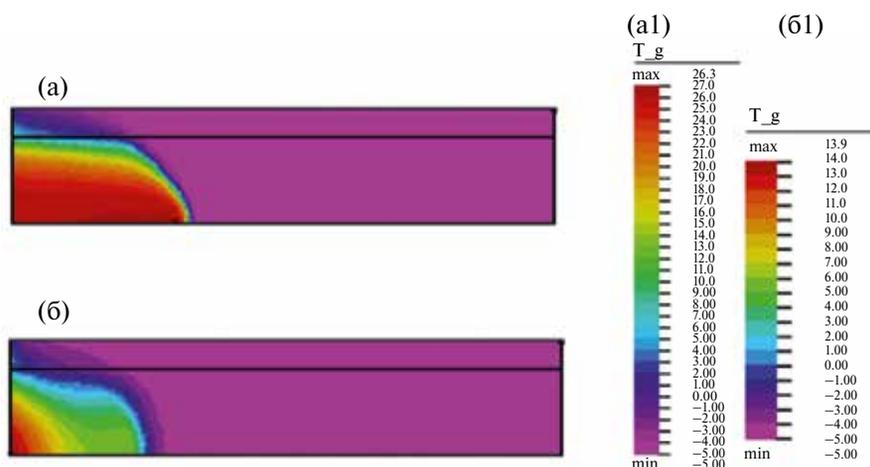


Рис. 7. Температура газа $T_g(t, x, r)$ в момент времени $t = 0.125$. Расчет по модели НС – (а), расчет по модели ДБ – (б), палитра распределения (а)–(а1) и палитра (б)–(б1).

сечения реактора, однако по мере удаления от входа в реактор стационарные величины плотности феррита в расчете по модели ДБ оказываются существенно меньше, чем в модели НС (ср. линию 3 на рис. 10а и б). Недостаточность конвективного переноса тепла в модели ДБ блокирует синтез при удалении от входного сечения. В результате плотность продукта синтеза остается равной нулю, в отличие от стационарных величин в модели НС (ср. линию 4 на рис. 10а и б).

Таким образом, в проведенном исследовании получено качественное и количественное отличие результатов расчета по моделям НС и ДБ динамики прогрева (рис. 2, 6, 7), скорости конвективного переноса количества движения газовой фазы (рис. 5), распределения плотности реагента и продукта синтеза магний-цинкового феррита (рис. 3, 4, 9,

10). Главной причиной отличия результатов НС и ДБ является механизм нелинейного конвективного переноса количества движения и зависимость от времени уравнений движения газа в модели НС, в то время как в модели ДБ уравнения движения газа стационарны и не содержат конвективной составляющей переноса количества движения. Сопоставлены результаты расчетов на основе моделей НС и ДБ при переменной пористости в процессе уплотнения от пористости 0.6 до 0.2 (рис. 8), иллюстрирующие увеличение скорости уплотнения в модели НС. Динамика синтеза на примере зависимости от времени плотности феррита показана на рис. 10. Сравнивая линии 1–4, можно видеть отличие моделей НС и ДБ в расчете формирования стационарной плотности продукта синтеза в процессе уплотнения.

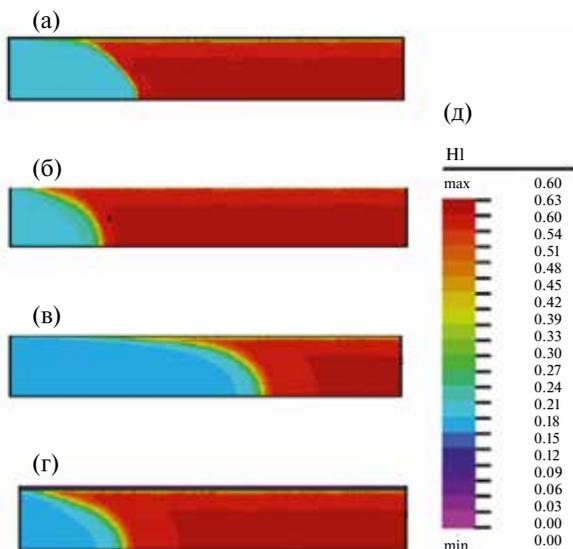


Рис. 8. Пористость $x(t, x, r)$ в момент времени $t = 0.125$ – (а) и (б) и в момент времени $t = 1$ – (в) и (г). Расчет по модели НС – (а) и (в) и по модели ДВ – (б) и (г), палитра пористости – (д).

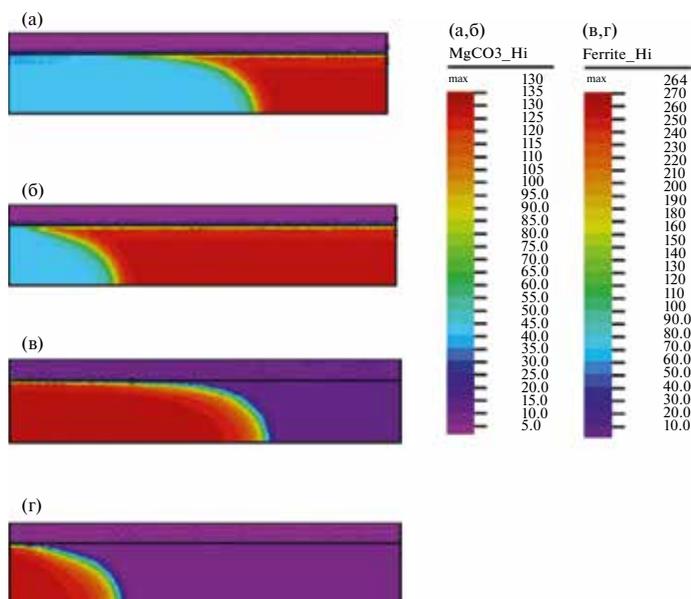


Рис. 9. Плотность реагента $MgCO_3(1, x, r)$ – (а) и (б) и плотность продукта синтеза $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4(1, x, 0)$ – (в) и (г), отнесенные к $1 - x(t, x, r)$ в момент времени $t = 1$; расчет по модели НС – (а) и (в), расчет по модели ДБ – (б) и (г), палитра распределений (а) и (б)–(а,б), палитра (в) и (г)–(в,г).

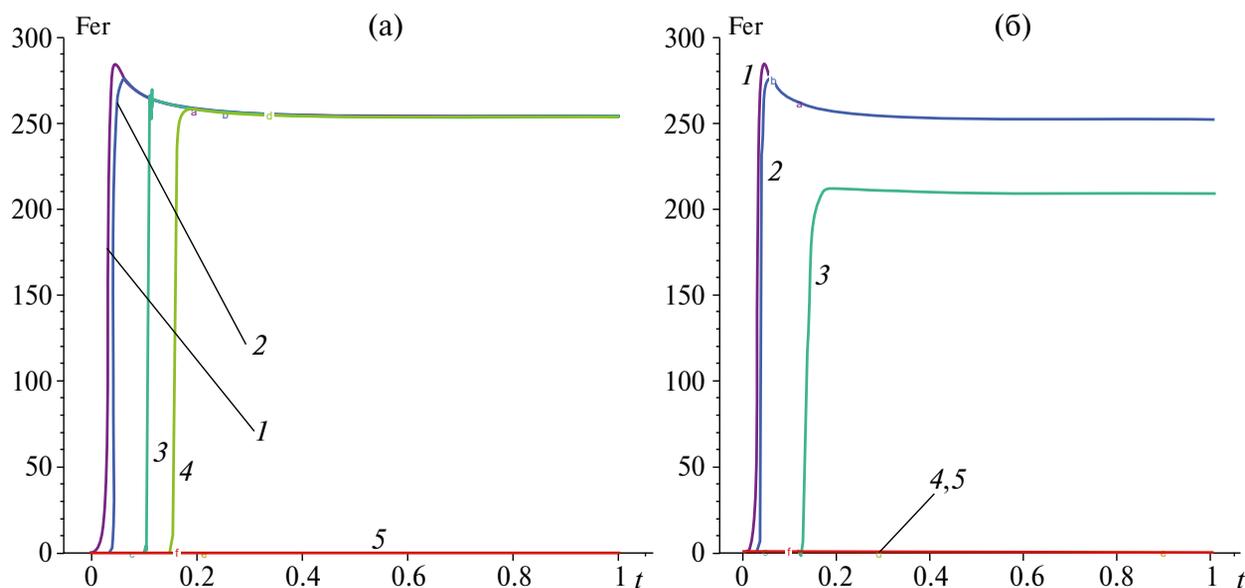


Рис. 10. Динамика синтеза феррита: (а) – расчет по модели НС и (б) – расчет по модели ДБ. Зависимость от времени плотности $Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$. Линии 1–5 относятся соответственно к точкам на оси симметрии с координатами $x = 0, 0.1, 0.5, 1.2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования синтеза частиц ферритов при горении углерода в проточном реакторе на основе новой постановки задачи самосогласованного влияния переменной пористости и воздействия тепловой и массовой дисперсии. Проведены исследования быстро протекающих процессов тепло- и массопереноса

для синтеза микронных частиц магний-цинкового феррита. Исследование ограничено малым отрезком времени, который лимитируется начальными концентрациями реагентов.

Сопоставлены результаты расчетов при одинаковых начальных параметрах с применением модели уравнений Навье–Стокса с распределенным сопротивлением движению газа в по-

рах (модель НС) и уравнений Дарси–Бринкмана (модель ДБ). Получены области параметров, при которых результаты расчетов процесса синтеза на основе моделей НС и ДБ отличаются менее чем на 25%, и область параметров, при которых отличие более 50%. Показано, что более интенсивный перенос тепла в модели НС ускоряет рост удельного объема твердой фазы за счет теплового расширения. Исследованы режимы работы реактора, для которых имеет место превалирующая скорость синтеза в расчетах по модели НС в сравнении с моделью ДБ. Отмеченные эффекты наиболее сильно выражены в расчетах моделей НС и ДБ с переменной пористостью и не превышают 25–30% при постоянной пористости. Влияние переменной пористости на динамику синтеза обусловлено концентрационным и тепловым расширением, приводящим к изменению во времени и пространстве реактора удельных объемов газовой и твердой фаз. Процесс изменения удельного объема газовой фазы протекает быстрее по расчетам в модели НС, чем в модели ДБ. Результаты расчетов указывают на важность нестационарных процессов переноса количества движения газа в порах проточного реактора и подтверждают преимущества модели НС в изучении синтеза микронных частиц сложных оксидов методом горения углерода.

Работа выполнена по теме государственного задания № 124012500440-9.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A^*	характерная площадь реактора, m^2
$MgCO_3$	карбонат магния
ZnO	оксид цинка
Fe_2O_3	оксид железа
$Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$	магний-цинковый феррит
V_{lg}, V_{ks}	доли компонент $Y_{lg}, Y_{ks}, l = 1, 2; k = 1, \dots, 5$
b_0, b_1	константы зависимости тензоров дисперсии от локального числа Пекле
c_p^*	характерная теплоемкость газовой фазы при постоянном давлении, $Dж \cdot кг^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_S = c_S^* / c_p^*$	безразмерные теплоемкости твердой и газовой фазы
$c_{pg} = c_{pg}^* / c_p^*$	

C_i	массовые доли газовых компонент
$C_{ig} = \frac{Y_{ig}}{Y_{g,tot}}, i = 1, 2$	молярные доли (концентрации) газовых компонент
$C_{jS} = \frac{Y_{jS}}{Y_{S,tot}}$	молярные доли (концентрации) компонент твердой фазы
D_0^*	характерная величина коэффициента диффузии, $m^2 \cdot c^{-1}$
$D = D^* / D_0^*$	коэффициент диффузии
D_m^*	дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 \cdot c^{-1}$
D_L, D_{Tr}	компоненты продольной и поперечной дисперсии массы
d_p	диаметр частиц
d_{por}	диаметр поры
D_{Tg}	дисперсионный тензор диффузии тепла
E^*	энергия активации, $Dж \cdot мол^{-1}$
I	единичный тензор
$J_{is}, i = 1, \dots, 5$	массовые потоки
k	частотный фактор в формуле Аррениуса
K	изотермический модуль всестороннего сжатия
k_{f0}^*	характерная проницаемость, m^2
k_f	проницаемость
k_f^{*0}	величина проницаемости в начальный момент времени, m^2
$k_f = \chi \frac{r_{por}^2}{8}$	переменная проницаемость
l_0^*	характерный размер, m
Ma	число Маха
M_0^*	характерная молярная масса, $кг \cdot мол^{-1}$
M_{1g}, M_{2g}	молярные массы газовых компонент
$M_{jS}, j = 1, \dots, 5$	молярные массы твердых компонент
p_0^*	характерное давление Па, $p_0^* = \frac{R p_0^* T_0^*}{M_0^*}$
p	давление газа
Pe_1	диффузионное число Пекле
$Pe_1 = \frac{l_0^{*2}}{t_0^* D_0^*}$	
Pe_{1r}, Pe_{2r}	локальные числа Пекле для продольной и поперечной дисперсии тепла

Pe_{Tg}, Pe_{Ts}	тепловые числа Пекле для газовой и твердой фазы,	β	безразмерный параметр энергии активации горения
	$Pe_{Tg} = \frac{t_0^{*2} \rho_g^* c_g^*}{t_0^* \lambda_g^*}$ $Pe_{Ts} = \frac{t_0^{*2} \rho_s^* c_s^*}{t_0^* \lambda_s^*}$	ϵ_{ij}	тензор деформаций $\beta = RT_0/E$
Q^*	тепловой эффект химической реакции Дж·кг ⁻¹	$\rho_{jg}^*, j = 1, 2$	массовые плотности компонент газовой фазы, кг·м ⁻³
Q	теплота химической реакции, $\frac{Q^* t_0^* k^*}{\rho_0^* C_{pg}^* T_0^*}$	$\rho_{ls}^*, l = 1, \dots, 5$	массовые плотности компонент $C, MgCO_3, ZnO, Fe_2O_3, Mg_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ твердой фазы, кг·м ⁻³
r_{por}^*	средний радиус поры, м	$\sum_{k=1}^3 \epsilon_{kk}$	первый инвариант тензора деформаций
Re	число Рейнольдса	σ_{ij}	тензор напряжений
Re_{loc}, Pe_{Tloc}	локальные числа Рейнольдса и Пекле, $Re_{loc} = Re \mathbf{u} \rho_g, Pe_{Tloc} = Pe_{Tg} \mathbf{u} \rho_g$	$\sum_k \sigma_{kk} = 3K \sum_k \epsilon_{kk} - 3K\omega$	соотношения термоупругости между инвариантами
S_V	слагаемое распределенного сопротивления газа в порах	$\sigma_{ij} = 2\mu_{s1}\epsilon_{ij} + \delta_{ij} \left(\mu_{s2} \sum_k \epsilon_{kk} - K\omega \right)$	обобщенные соотношения Дюамеля–Неймана
T_g, T_S	характерная температура, К	λ_0^*	характерная величина коэффициента теплопроводности Вт м ⁻¹ К ⁻¹
T_g^*, T_S^*	температура газа и твердой фазы, $T_g^* = T_0^* (1 + \beta T_g), T_S^* = T_0^* (1 + \beta T_S)$	λ_g, λ_s	безразмерные коэффициенты теплопроводности газовой и твердой фаз $\lambda_g = \lambda_g^* / \lambda_0^*, \lambda_s = \lambda_s^* / \lambda_0^*$
t_0^*	характерное время, с	μ^*	коэффициент динамической вязкости газа, кгм ⁻¹ с ⁻¹
t	время, с	$\mu_{sj} = \mu_{s0}^* / \mu_{s0}^*$	коэффициенты Ламе
V_g	молярный объем газовой фазы	$\mu_{s0}^* = 2 \times 10^6$	характерная величина коэффициента Ламе, Па
V_s	молярный объем твердой фазы	$v_{lg} = \frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}$	молярный объем компонента газовой фазы
$Y_{lg} = \frac{\rho_{lg}}{M_{lg}}$	молярные плотности компонент газовой фазы	$v_{js} = \frac{M_{js}}{\rho_{js}}$	молярный объем компонента твердой фазы
$Y_{js} = \frac{\rho_{js}}{M_{js}}$	молярные плотности компонент твердой фазы	κ_0^*	коэффициент теплоотдачи, ВтК ⁻¹ м ⁻²
$Y_{g,tot} = \sum_{l=1}^3 Y_{lg}$	суммарная молярная плотность газовой фазы	$\kappa_0 = \kappa_0^* t_0^* A^* / (c_p \rho_0^* V^*)$	коэффициент теплоотдачи
$Y_{s,tot} = \sum_{j=1}^6 Y_{js}$	суммарная молярная плотность твердой фазы	x	коэффициент пористости
Греческие буквы		x_0	начальная пористость, $\chi_0 = \frac{V^0}{V^0}$
α_{ig}, α_{is}	коэффициенты концентрационного расширения	ζ	коэффициент извилистости пор
α_T	коэффициент температурного расширения твердой фазы		
α_{ex}	коэффициент теплоотдачи		

α_{jg}, α_{kS}	коэффициенты концентрационного расширения,
	$\omega_g = 3 \left[\sum_{j=1}^2 \alpha_{jg} (B_{jg} - B_{jg}^0) \right],$
	$\omega_S = 3 \left[\sum_{j=1}^5 \alpha_{jS} (B_{jS} - B_{jS}^0) \right]$
α_T	линейный коэффициент теплового расширения твердой фазы,
	$\omega_T = 3\alpha_T \left(\frac{T_S}{T_S^0} - 1 \right)$
$\omega = \omega_T + \omega_g + \omega_S$	относительное изменение объема

ИНДЕКСЫ

Нижние индексы

<i>air</i>	величина для воздуха при нормальных условиях
<i>i, j, k</i>	номера компонент
-loc	локальное значение переменной
ex	внешняя граница
<i>g</i>	газовая фаза
<i>S</i>	твердая фаза
<i>T</i>	тепловой параметр
0	характерное значение переменной либо начальная величина

Верхний индекс

*	используется для размерных переменных
---	---------------------------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quintard M., Whitaker S.* Theoretical analysis of transport in porous media. Marcel Dekker, New York. 2000. 70 p.
2. *Whitaker S.* Transport equations for multi-phase systems // *Chem. Eng. Sci.* 1973. V. 28. P. 139.
3. *Fatehi M., Kaviani M.* Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // *Int. Heat Mass. Transfer.* 1997. V. 11. P. 2607.
4. *Oliveira A.A.M., Kaviani M.* Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media // *Prog. Energy Combustion Sci.* 2001. V. 27. P. 523.
5. *Pereira F.M., Oliveira A.A.M., Fachini F.F.* Theoretical analysis of ultra-lean premixed flames in porous inert media // *J. Fluid Mech.* 2010. V. 657. P. 285.
6. *Yasuaki I., Selvadurai A.P.S.* Transport phenomena in porous media aspects of micro/macro behavior. N-Y: Springer, 2015. 383 p.
7. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25333-1>
8. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in porous media. N-Y: Springer, 2013. 778 p.
9. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5541-7>
10. *Леонтьев Н.Е.* Основы теории фильтрации. М.: МГУ, 2009. 87 с.
11. *Scheidegger A.E.* The physics of flow through porous media. University of Toronto Press. 1974. 353 p.
12. *Шарфарец Б.П., Курочкин В.Е.* К вопросу о подвижности частиц и молекул в пористых средах // *Научное приборостроение.* 2015. Т. 25. № 4. С. 43.
13. *Betelin V.B., Galkin V.A., Shpilman A.V., Smirnov N.N.* Digital core simulator – a promising method for developing hard-to-recover oil reserves technology // *Materials Physics and Mechanics.* 2020. V. 44. P. 186.
14. *Debenest G., Guibert R., Horgue P., Yang C.* Numerical simulation of solid combustion in microporous particles // *Front. Chem.* 2020. V. 8. 510686. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.510686>
15. *Yang C., Debenest G.* Numerical simulations for smoldering in a horizontal channel: comparisons between variable density-based formulation and incompressible one // *Combust. Sci. Technol.* 2014. V. 186. P. 1954. <https://doi.org/10.1080/00102202.2014.930028>
16. *Brinkman H.A.* A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles // *Appl. Sci. Res.* 1949. V. 1. P. 27. <https://doi.org/10.1007/BF02120313>
17. *Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.* Способ получения неорганических соединений. Авторское свидетельство СССР № 255221. 1967 // *Бюллетень изобретений.* 1975. № 26. С. 29.
18. *Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S.* Combustion synthesis of advanced materials // *Adv. Chem. Eng.* 1998. V. 24. P. 79.
19. *Шкадинский К.Г.* Квази-изобарическое приближение в теории горения // *Химическая физика.* 2014. Т. 33. № 6. С. 42.
20. *Martirosyan K.S., Luss D.* Carbon combustion synthesis of oxides: process demonstration and features // *AIChE J.* 2005. V. 51. № 10. P. 2801.
21. *Martirosyan K.S., Luss D.* Carbon combustion synthesis of ferrites: synthesis and characterization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 1492.
22. *Алдушин А.П., Мержанов А.Г.* Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах.* Новосибирск: Наука. 1988. С. 9.
23. *Алдушин А.П., Ивлева Т.П.* Моделирование гидродинамической неустойчивости фильтрационного режима распространения фронта горения в пористой среде // *Физика горения и взрыва.* 2015. Т. 51. № 1. С. 125.

24. *Markov A.A., Hobosyan M.A., Martirosyan K.S.* Simulation of heat and mass transfer in pores as applied to synthesis of magnesium-zinc and nickel-zinc ferrite nanoparticles // *Nanomech. Sci. Technol: An Int. J.* (Begel House Inc.). 2015. V. 6. Iss. 3. P. 209. <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v6.i3.40>
25. *Markov A.A.* On thermal and mass dispersion effect on barium titanate synthesis via CCSO // *Phys.-Chem. Kin. Gas Dyn.* 2019. V. 20. № 4. P. 1. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.20.4.870>
26. *Марков А.А.* Эффект теплового и концентрационного расширения при синтезе титаната бария в прямоточном реакторе // *Теорет. основы хим. Технологии.* 2021. Т. 55. № 5. С. 929. [*Markov A.A.* Thermal and concentration expansion in the synthesis of Barium Titanate in a once-through reactor // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 5. P. 929.]
27. *Markov A.A.* Multitemperature model of a sps reactor for the synthesis and densification of zirconium nitride // *Phys.-Chem. Kin. Gas Dyn.* 2021. V. 22. № 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-6/articles/962/>
28. *Марков А.А., Filimonov I.A., Martirosyan K.S.* Carbon combustion synthesis of oxides: effect of Mach, Peclet, and Reynolds numbers on gas dynamics // *Int. J. Self Prop. High Temp. Synthesis.* 2013. V. 22. № 1. P. 11.
29. *Марков А.А., Филимонов И.А., Мартиросян К.С.* Моделирование синтеза сложных оксидов субмикронной дисперсности // *Теор. осн. хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 31. [*Markov A.A., Filimonov I.A., Martirosyan K.S.* Modeling of submicron complex oxides synthesis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 1. P. 27.]
30. *Боли Б., Уэйнер Дж.* Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.
31. *Сорокова С.Н., Князева А.Г.* Связанная модель спекания порошков системы Ti–TiAl₃ // *Изв. Томск. политех. унив.* 2009. Т. 314. № 2. С. 96.
32. *Князева А.Г., Романова В.А., Поболь И.Л.* Поле напряжений в диффузионной зоне соединения, получаемого электронно-лучевой пайкой // *Физическая мезомеханика.* 2001. Т. 4. № 5. С. 41.
33. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
34. *Марков А.А., Филимонов И.А.* Нестационарные структуры спирального горения на поверхности // *Физ.-хим. кинет. газов. дин.* 2021. Т. 22. № 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/938/>

УДК 666.3-127.2:66.074.3:621.039.7

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПАРОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ НА КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕЙСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ В СРЕДЕ АЗОТА

©2024 г. М. Д. Гаспарян^а, *, В. Н. Грунский^а, Ю. С. Мочалов^б, Л. П. Суханов^б, А. В. Титов^а, С. В. Тищенко^а, Е. О. Обухов^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бАкционерное общество “Прорыв”, Москва, Россия

e-mail: migas56@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Исследована эффективность отдельного улавливания оксида цезия и молекулярного иода, образующихся при разложении иодида цезия, в процессе высокотемпературной хемосорбции на керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных элементах в среде азота. Определена динамическая сорбционная емкость контактных элементов с нанесенным алюмосиликатным сорбционно-активным слоем и с активным слоем нитрата серебра по цезию и иоду соответственно. Разработанные контактные элементы рекомендуются для использования в системе локальной газоочистки пирохимического передела переработки облученного ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах.

Ключевые слова: керамические высокопористые ячеистые материалы, контактные элементы, сорбционно-активный слой, иодид и оксид цезия, молекулярный иод, высокотемпературная хемосорбция, сорбционная емкость, эффективность улавливания, азот

DOI: 10.31857/S0040357124030125 EDN: BVIEBV

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] рассмотрен процесс отдельного улавливания оксида цезия и молекулярного иода, образовавшихся из иодида цезия в окислительной среде, моделирующей общие условия головных процессов переработки различных видов облученного ядерного топлива (ОЯТ). Настоящее исследование рассматривает эффективность аналогичного процесса локализации CsI в среде азота, как пример применения керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных элементов (КЭ) в условиях, приближенных к условиям проведения процесса высокотемпературной обработки (ВТО) ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах (РБН).

В перспективной комбинированной схеме переработки облученного топлива РБН [2] на головной операции пирохимического передела предполагается азотирование фрагментированного ОЯТ в интервале температур 500–800°C. При этом происходит охрупчивание оболочек твэлов и разрыхление топлива в результате протекания реакций [3]:



Далее ОЯТ охлаждается до температуры 100–300°C и нагревается до 1000°C уже в атмосфере аргона. В отличие от окислительной среды, иодид цезия в инертной для него среде азота и в аргоне отгоняется в локальную систему газоочистки в неразложившемся виде.

Предварительные эксперименты по локализации соединений ЛПД, выделяющихся во время проведения пирохимического вскрытия оболочек твэлов с плотным нитридным топливом, проходящего в инертной среде аргона, подтвердили эффективность КЭ нового поколения на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) в процессе селективного улавливания цезия [4]. Заметное его количество, подтвержденное радиометрическим анализом без определения фазового состава, селективно улавливалось контактными элементами с алюмосиликатным активным слоем (АС). Все остальные КЭ в сборке с различными АС также улавливали радиоцезий в меньших на по-

рядок количествах, подтверждая сорбционную способность самой керамической основы из ВПЯМ.

Высокая эффективность локализации соединений иода в среде аргона (до 99.97%), подтвержденная в [5], также представлялась положительным заделом для реализации схемы раздельного улавливания цезия и иода в среде азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов по определению эффективности улавливания и динамической сорбционной емкости по цезию и иоду использовались КЭ, синтезированные классическим методом дублирования структуры полимерной матрицы из ретикулированного пенополиуретана с нанесенным АС (30% γ - Al_2O_3 + 70% SiO_2) и АС AgNO_3 соответственно. Методика их синтеза подробно описана в первой части исследований [1]. В работе [6] приведены характеристики полученных КЭ со специфической сетчато-ячеистой структурой, обеспечивающей высокую внешнюю объемную поверхность (до $2500 \text{ м}^2/\text{м}^3$), доступную для контакта с реакционным газовым потоком. Как следствие, повышается интенсивность массообмена процесса хемосорбции, проходящего, как правило, во внешнедиффузионной области. Такие свойства КЭ позволяют предполагать при их применении повышенную эффективность диссоциации CsI и последующее раздельное улавливание цезия и иода в среде азота.

Размеры синтезированных образцов КЭ составляли 35–50 (d) – 50 (h) мм, плотность пор 30 ppi, средняя плотность $0.4\text{--}0.5 \text{ г/см}^3$, открытая пористость 75–85%. Содержание алюмосиликатного АС 15–25 мас. %, АС нитрата серебра 10–15 мас. %.

Эксперименты проводили на специализированном сорбционно-каталитическом испытательном стенде (рис. 1). В блоке подготовки газа-носителя (I) баллонный азот с добавлением при необходимости кислорода из концентратора (КК) через регуляторы-расходомеры (РР) поступает в реактор из коррозионностойкой стали (Р), футерованный в высокотемпературной зоне корундовой трубкой. В блоке II происходит нагрев газа-носителя в электропечи (ЭП) с терморегуляторами (ТР) до температуры эксперимента ($800\text{--}960^\circ\text{C}$) и испарение навески иодистого цезия в корундовом тигле. Далее пары CsI поступают в испытательный блок III, где в реакторе установлены 2 образца КЭ (№ 1 и 2) диаметром 35 мм с алюмосиликатным АС (испытуемый и контрольный) для улавливания цезия. В зоне реактора, расположенной вне электропечей (блок IV) с температурой $150\text{--}250^\circ\text{C}$, установлены также 2 образца КЭ (№ 3 и 4) диаметром 50 мм с нанесенным АС AgNO_3 , предназначенные для улавливания I_2 . Наличие проскока иода качественно наблюдается по изменению цвета раствора крахмала в ловушке (Л), установленной на выходе из реактора. Дифманометр (ДМ) измеряет газодинамическое сопротивление КЭ и всей сборки.

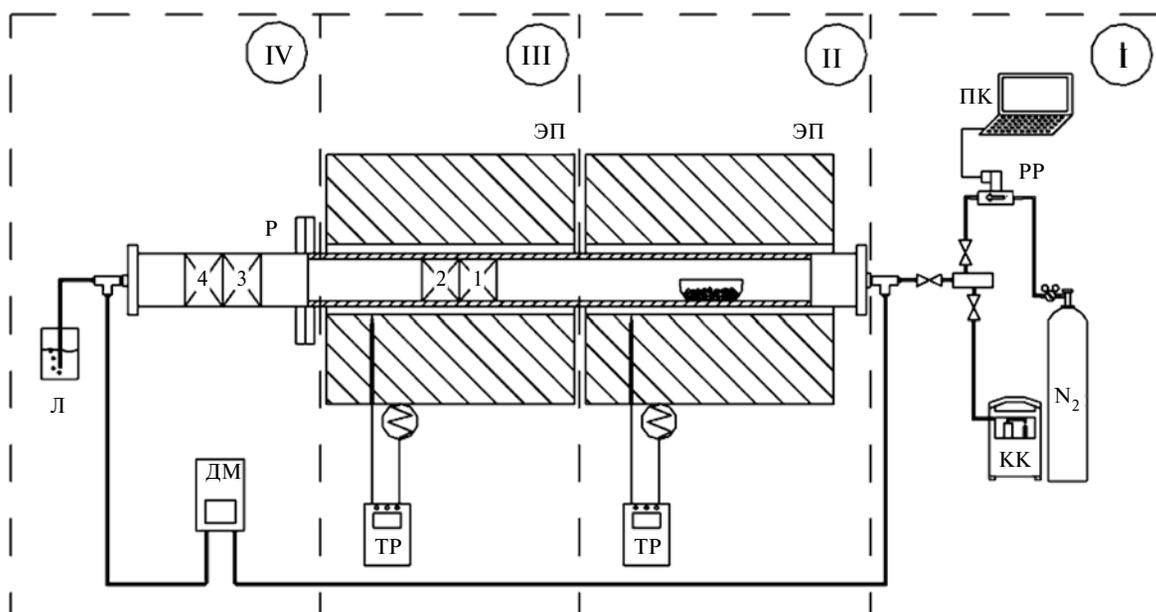
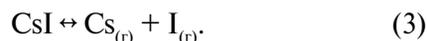


Рис. 1. Схема сорбционно-каталитического стенда.

Условия проведения испытаний и расчетные характеристики для выбранных значимых экспериментов приведены в табл. 1 со следующими принятыми обозначениями: динамическая сорбционная емкость КЭ по цезию – A_{Cs} , A_{CsI} – сорбционная емкость по CsI, A_{I_2} – сорбционная емкость по I_2 , E_{CsI} – суммарная эффективность улавливания CsI всеми образцами сборки. Степень использования AC (η) определяется как отношение фактического прироста массы КЭ к максимально возможному теоретически с учетом количества и состава образовавшихся продуктов хемосорбции Cs и I_2 по данным рентгенофазового анализа (РФА), которые приводятся ниже в мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

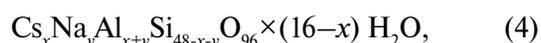
Как показали проведенные эксперименты, в высокотемпературной среде азота CsI разлагается частично со степенью диссоциации 40–85%, растущей с увеличением температуры, по уравнению:



При этом образовавшийся атомарный цезий реагирует с оксидами алюминия и кремния в AC ($\gamma-Al_2O_3 \times 4SiO_2$), внедряясь в структуру тетраэдров

(SiAl)O₄ с подвижным кислородом с образованием поллуцита нестехиометрического состава. Молекулярный иод, как и в окислительной среде, далее поступает в низкотемпературную зону реактора, где улавливается нанесенным на КЭ нитратом серебра. Качественным подтверждением разложения CsI в той или иной степени является изменение цвета раствора крахмала в ловушке до фиолетово-синего во всех экспериментах в результате незначительного проскока иода.

Природный поллуцит имеет алюмосиликатный каркас из связанных тетраэдров SiO₄ и AlO₄, в крупных цеолитных полостях которого размещены катионы Cs⁺, Na⁺ и молекулы воды. Как утверждается в работе [7], его состав всегда нестехиометрический, а развернутая кристаллохимическая формула в расчете на элементарную ячейку с 48 (Si, Al) имеет следующий вид:



где $2y \geq 16-x \geq y$. В структурной формуле поллуцита $x + y$ всегда < 16 и, соответственно, число атомов кремния превышает 32 (обычно на 1–2 единицы), а число атомов алюминия настолько же менее 16. Разделив приведенную формулу на 16, получаем упрощенное выражение:

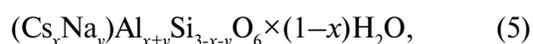
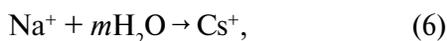


Таблица 1. Условия проведения и результаты экспериментов по улавливанию паров CsI: газ-носитель – N₂ или (N₂ + O₂)*, $\tau_{exp} = 10$ ч

№ эксп.	№ обр.	W_G , л/ч	t_{exp} , °C	m_{CsI} , г	C_{CsI} , г/л	A_{Cs} , г/г КЭ (г/г AC)	A_{CsI} , г/г КЭ	A_{I_2} , г/г КЭ (г/г AC)	η , %	E_{CsI} , %
1	1	70	800	4.90	0.0070	0.06 (0.18)	0.12	–	39.0	94.8
	2					0.01 (0.03)	0.01	–	9.5	
	3					–	–	0.03 (0.13)	35.2	
	4					–	0.01	0.01 (0.04)	12.1	
2	1	100	900	6.58	0.0066	0.11 (0.52)	0.04	–	65.0	97.5
	2					–	0.01	–	–	
	3					–	–	0.05 (0.22)	52.5	
	4					–	–	0.01 (0.05)	10.7	
3	1	100	960	7.28	0.0073	0.14 (0.60)	0.02	–	75.8	99.9
	2					–	0.01	–	–	
	3					–	0.01	0.07 (0.48)	69.2	
	4					–	–	0.01 (0.05)	10.7	
4*	1	150	900	8.75	0.0058	0.16 (0.68)	0.02	–	85.2	99.5
	2					0.02 (0.07)	–	–	10.8	
	3					–	0.01	0.10 (0.65)	95.9	
	4					–	–	–	–	
5	1	150	800/400	6.05	0.0040	–	0.30	–	–	98.7
	2					–	0.02	–	–	

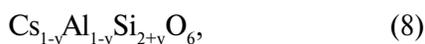
где $2y \geq 1-x \geq y$. Используя принятую в [7] схему структурного замещения:



где ($2 \geq m \geq 1$), при $m = 1$ получаем формулу синтетического безводного поллуцита:



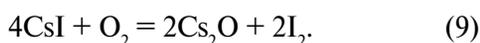
Если принять $x + y = 1$, получаем классическую формулу поллуцита стехиометрического состава – $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. При другом крайнем значении последнего неравенства ($x + 2y = 1$) получаем поллуцит с формулой:



где $y \sim 0,06-0,12$ ($1/16-2/16$). Структуру активного слоя исследуемых в настоящей работе КЭ можно представить в форме $(1-y)\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2(2+y)\text{SiO}_2$.

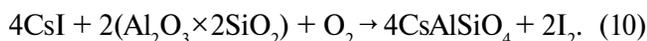
Таким образом, можно предположить, что в процессе хемосорбции атомарного цезия заполняются вакантные места в полостях структурных тетраэдров и образуется поллуцит близкого к стехиометрическому состава, что подтверждается данными РФА. Механизм этого процесса, безусловно, требует дальнейшего изучения.

Теоретически кислород для окисления иодида цезия может поступать из применяемого газа-носителя – азота высокой чистоты с содержанием O_2 , измеряемым в ходе испытаний газоанализатором OMD-501X AC, равным 140–150 ppmv. В пересчете на условия всех серий экспериментов такое количество кислорода соответствует окислению 60–80% от общего количества цезия, поступающего в реактор с CsI, в соответствии с уравнением:



Полученный оксид цезия реагирует с алюмосиликатным AC по схеме, предложенной в [1], с образованием поллуцита. При суммарной эффективности улавливания более 99% оставшиеся 20–40% цезия адсорбируются в AC КЭ как в форме $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ по предложенному выше механизму (до 90%), так и в виде неразложившегося CsI, что подтверждено рентгенографически.

Аналогичный подход предложен в работе исследовательского института атомной энергии KAERI (Южная Корея) [8]. С целью получения в результате хемосорбции цезия, генерированного его иодидом в окислительной среде, преимущественно цезиевого нефелина (CsAlSiO_4), используют зольные фильтры на основе каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$). Процесс идет по реакции:



В восстановительной среде ($4\%\text{H}_2 + \text{Ar}$) состав сорбента представляется как $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 12\text{SiO}_2)_{x+y}$, где $x + 2y = 1$, с получением в результате реакции того же стехиометрического нефелина. При этом полагается, что для окисления CsI используется кислород из материала фильтра, но степень его диссоциации и дальнейшего участия цезия в процессе хемосорбции незначительна (менее 1%).

В наших экспериментах, как следует из данных табл. 1, суммарная эффективность улавливания иодида цезия при различных температурах, расходах азота и концентрациях в нем CsI, определяемая соотношением прироста массы всех КЭ по Cs, I и CsI к массе испарившегося иодида цезия, равно как и эффективность раздельного улавливания цезия и иода, составила 94.8–99.9%.

Сорбционная емкость по цезию, уловленному в процессе хемосорбции с образованием поллуцита, растет с увеличением температуры и составляет 0.06–0.14 г Cs/г КЭ, в то же время емкость по уловленному за счет физической адсорбции CsI снижается в пределах 0.12–0.02 г/г. Рост поллуцитовой составляющей емкости соответствует увеличению степени диссоциации иодида цезия. В большинстве экспериментов первый КЭ с AC из смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ улавливал по двум механизмам практически весь цезий, не набирая максимальной сорбционной емкости при степени использования AC 39.0–85.2%. Установленный за ним контрольный образец практически ничего не поглощал. Отметим, что скорость испарения CsI в среде азота примерно в 1.5 раза меньше по сравнению с экспериментами в окислительной среде [1].

Характерная дифрактограмма образца КЭ, испытанного в среде азота при температуре 800°C, приведена на рис. 2. Кроме материалов ВПЯМ (корунд – 61.3%, муллит – 8.6% и следы кварца – 0.4%) в фазовом составе присутствуют поллуцит (12.9%) и 16.8% неразложившегося CsI. В данном случае степень диссоциации иодида цезия составляет 39.3%.

На следующем рис. 3 приведена дифрактограмма образца КЭ, испытанного при температуре 900°C. При ее расшифровке идентифицированы корунд (61.6%), муллит (11.2%), поллуцит (17.7%) и новая фаза CsI_3 (9.5%).

Комплексное соединение трииодид цезия (CsI_3), образование которого в газовых потоках отмечается также в работе [9], вероятно, является результатом протекания на поверхности КЭ побочной реакции образовавшегося иода с непрерывно поступающим в реактор иодидом цезия:

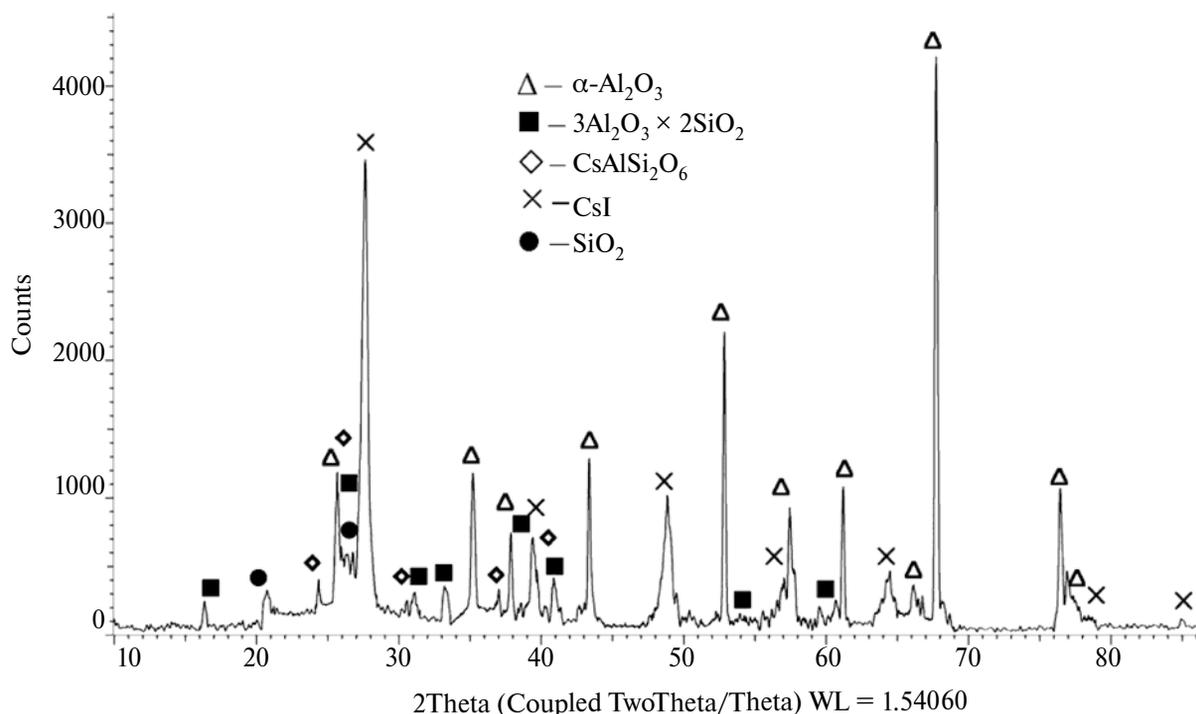


Рис. 2. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs при $t_{\text{exp}} = 800^\circ\text{C}$, газ-носитель – N_2 .

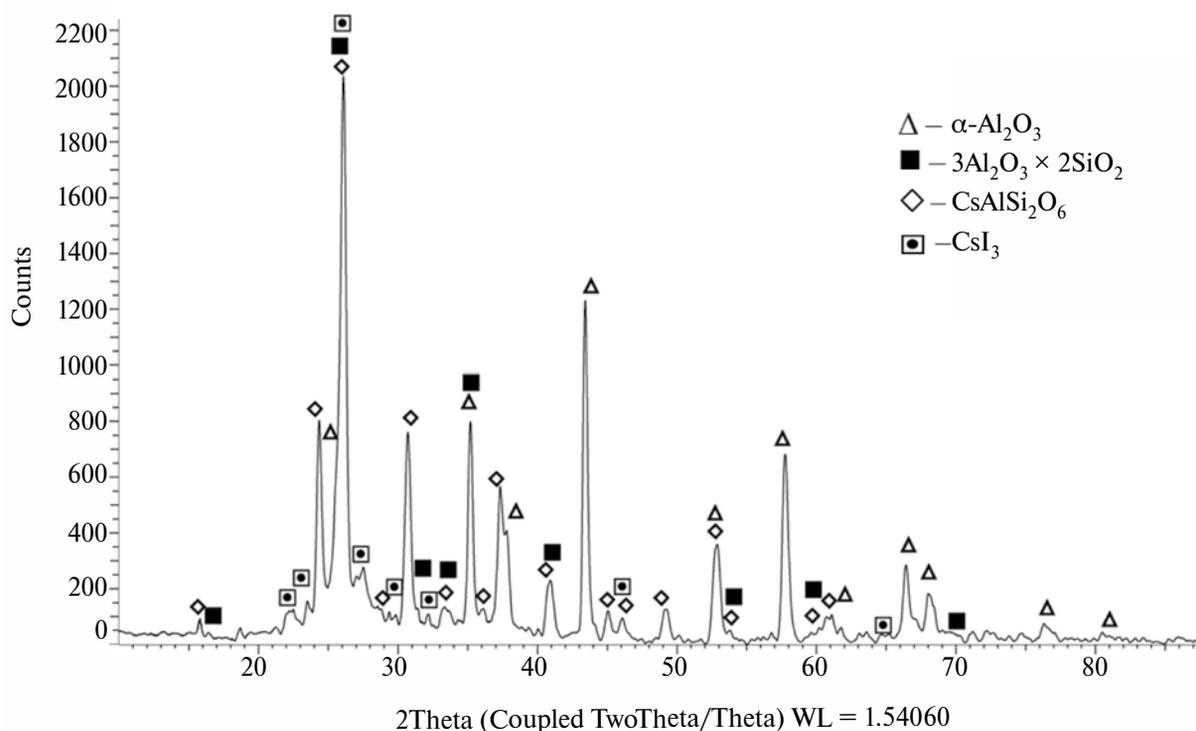
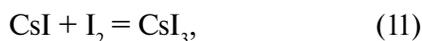


Рис. 3. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs при $t_{\text{exp}} = 900^\circ\text{C}$, газ-носитель – N_2 .



а степень диссоциации иодида цезия возрастает до 75.0%.

На рис. 4 представлена дифрактограмма образца КЭ, испытанного при повышенной темпе-

ратуре 960°C . Кроме корунда (60.6%) и муллита (10.2%) в его фазовом составе наблюдается изменение соотношения $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и CsI_3 в сторону первого соединения (22.7% : 6.5%), а образование второго, видимо, затруднено вследствие по-

вышения эффективности основного процесса хемосорбции при степени диссоциации иодида цезия 85.2%.

На рис. 5 приведен фазовый состав образца КЭ с AgNO_3 , установленного в холодной зоне

реактора (200°C) после улавливания цезия при 900°C и уловившего практически весь образовавшийся I_2 .

Кроме материала керамической основы (корунд – 55.7% и муллит – 9.5%) в нем присутствует

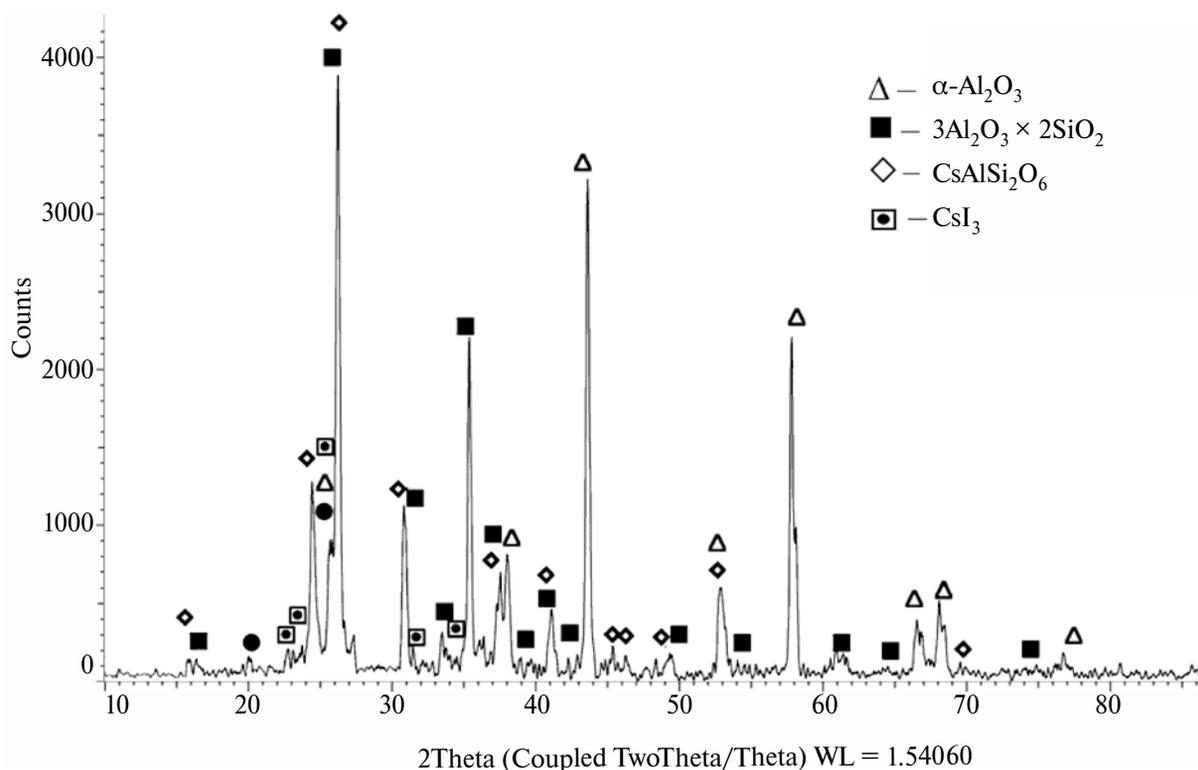


Рис. 4. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs при $t_{\text{exp}} = 960^\circ\text{C}$, газ-носитель – N_2 .

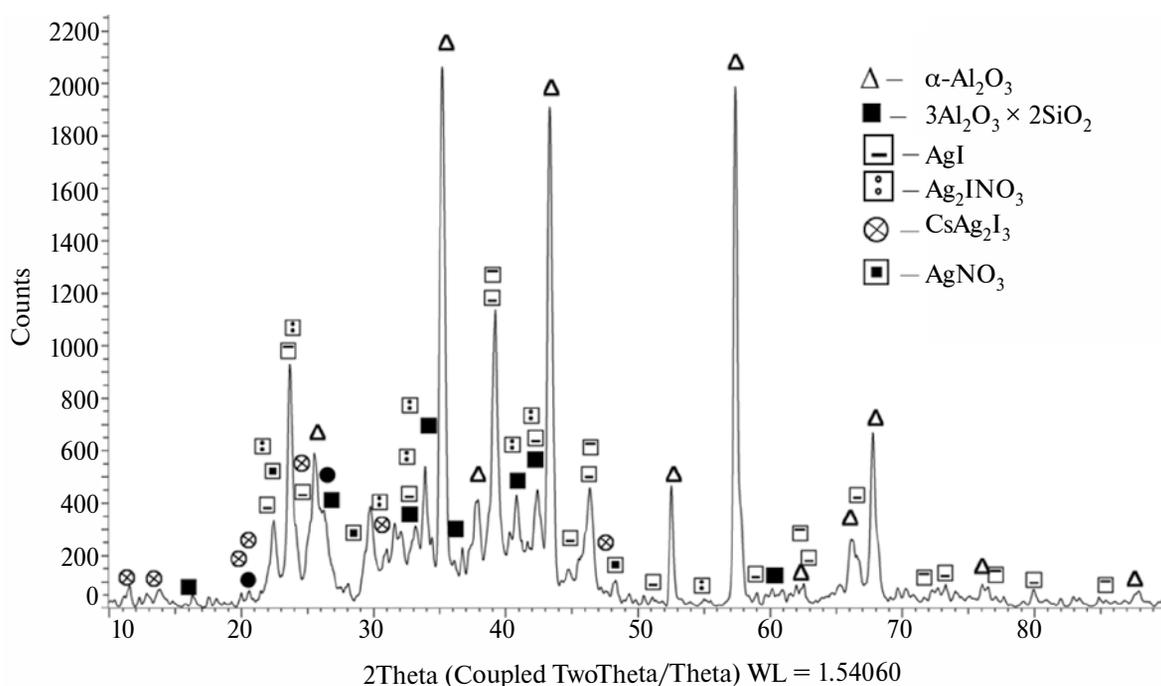


Рис. 5. Фазовый состав образца КЭ после улавливания I_2 при $t_{\text{exp}} = 200^\circ\text{C}$, газ-носитель – N_2 .

основной продукт хемосорбции — иодид серебра (16.8%), непрореагировавший остаток нанесенного на ВПЯМ нитрата серебра (4.5%) и незначительные количества новых фаз: дисереброиода нитрата (Ag_2INO_3 — 6.4%), образование которого наблюдалось и в окислительной среде [1], а также сложного галогенида CsAg_2I_3 (7.1%), в состав которого, вероятно, входит прошедший через высокотемпературную зону реактора в результате проскока иодид цезия. В разных экспериментах сорбционная емкость первых по ходу газа КЭ с нанесенным AgNO_3 по молекулярному иоду, не учитывающая иод, уловленный в составе CsI , находится в пределах значений 0.03–0.07 г/г.

Для более глубокого окисления CsI и исключения протекания реакции (11) необходимо добавлять в газовый поток небольшое количество кислорода или воздуха. Как показано в эксперименте № 4, для практически полного перехода цезия в форму оксида и последующего его улавливания КЭ с алюмосиликатным АС достаточно добавления минимального количества O_2 (6 мл/мин). Эффективность улавливания CsI составила 99.5%; сорбционная емкость по цезию — 0.16 г/г; по иоду — 0.10 г/г для КЭ с активным AgNO_3 . Дифрактограмма образца КЭ после улавливания иодида цезия в среде ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) при температуре 900°C приведена на рис. 6, из которого следует, что почти весь цезий уловлен в форме поллуцита при следующем массовом содержании фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 57.8%; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ — 12.5%;

$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ — 27.8%; CsI — 1.9%. Таким образом, достигается общая цель по разработке основ химической технологии отдельной локализации изотопов цезия и иода, поставленная в работе [1].

Наличие в фазовом составе различных образцов КЭ, независимо от типа нанесенного АС и температурной зоны реактора иодида и трииодида цезия, подтверждает заключение, сделанное в работах [1, 10], о способности керамических ВПЯМ удерживать радиоактивные и токсичные аэрозоли по сорбционно-фильтрационному механизму.

Для проверки эффективности данного процесса в среде азота проведен эксперимент № 5 по улавливанию испарившегося при температуре 800°C иодида цезия КЭ с плотностью пор 30 ppi без нанесенного АС, установленными в блоке IV при температуре в электропечи 400°C. После охлаждения до этой температуры пары иодида цезия должны кристаллизироваться и переходить в аэрозольную форму. Сорбционная емкость по уловленному веществу, которым по данным РФА является исключительно CsI , составила ~ 0.30 г/г КЭ. При этом разложения иодида цезия с выделением молекулярного иода не наблюдалось.

Газодинамическое сопротивление сборки реактора с 4 КЭ при расходе газа-носителя 180 л/ч (линейная скорость 5 см/с) в начале и после окончания экспериментов по улавливанию CsI находится на уровне незагруженного реактора и составляет < 10 Па.

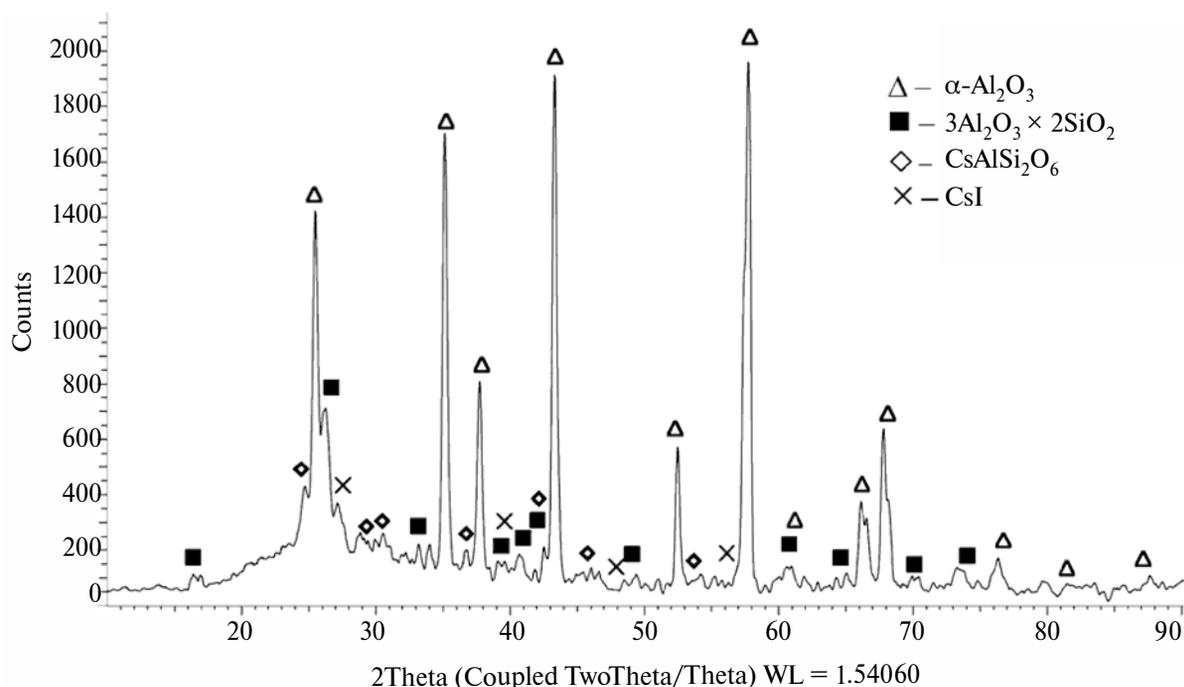


Рис. 6. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs при $t_{\text{exp}} = 900^\circ\text{C}$, газ-носитель — ($\text{N}_2 + \text{O}_2$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В среде азота происходит частичное разложение CsI со степенью диссоциации 40–85%, в результате которого, аналогично процессам высокотемпературной хемосорбции в окислительной среде, образовавшийся атомарный цезий может улавливаться активным алюмосиликатным слоем КЭ с образованием $CsAlSi_2O_6$, неразложившийся CsI удерживается за счет физической адсорбции, а молекулярный иод улавливается КЭ с активным $AgNO_3$. Сорбционная емкость КЭ по цезию достигает 0.14 г/г, по молекулярному иоду – 0.07 г/г, по CsI – 0.12 г/г КЭ.

Добавление минимального количества кислорода к азоту решает вопрос практически полного окисления цезия в CsI до оксида. В отличие от процесса ВТО, проводящегося в окислительной среде ($Ar + O_2$), в технологической цепочке процесса азотирования ОЯТ для гарантированного раздельного улавливания цезия в форме поллуцита и образовавшегося иода необходимо предусмотреть подачу кислорода или воздуха на линии отходящих газов.

На примере иодида цезия подтверждена способность КЭ с блочно-ячеистой структурой удерживать радиоактивные и токсичные аэрозоли по сорбционно-фильтрационному механизму с динамической емкостью ~ 0.30 г/г КЭ.

В предлагаемых на сегодняшний день локальных системах газоочистки [2, 11] не предусматривается применение процесса хемосорбции – наиболее надежного способа фиксации соединений ЛПД, особенно это касается изотопов цезия, содержание которого в ОЯТ является наибольшим из всех продуктов деления. Поэтому считаем актуальным и целесообразным после масштабирования и оптимизации характеристик КЭ нового поколения на основе керамических ВПЯМ, представленных в настоящей работе и в работе [1], в сторону увеличения сорбционной емкости рекомендовать их для применения в составе опытно-промышленных ЛСГО высокотемпературных переделов переработки ОЯТ РБН как в окислительной среде, так и в среде азота, в условиях эксплуатации модулей переработки Опытного-демонстрационного энергокомплекса, разрабатываемого в рамках проектного направления (ПН) “Прорыв”.

Разработанные алюмосиликатные КЭ с нанесенным АС аналогичного состава также могут применяться для локализации соединений радионуклидов цезия в отходящих газах высокотемпературных операций переработки ОЯТ различного типа в условиях радиохимических производств ведущих предприятий Госкорпо-

рации “Росатом”, процессов иммобилизации жидких высокоактивных отходов и производства цезиевых источников ионизирующего излучения.

Работа выполнена при поддержке ПН “Прорыв”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	динамическая сорбционная емкость, г/г КЭ (г/г АС)
<i>C</i>	концентрация CsI в газовом потоке, г/л
<i>E</i>	суммарная эффективность улавливания CsI всеми образцами сборки, %
<i>W</i>	объемный расход газа-носителя, л/ч
<i>d</i>	диаметр образца КЭ
<i>h</i>	высота образца КЭ
<i>m</i>	масса испарившегося CsI, г
<i>ppi</i>	количество пор на линейный дюйм
<i>ppmv</i>	единица измерения концентрации в миллионных объемных долях
<i>t</i>	температура эксперимента, °С
<i>τ</i>	время проведения эксперимента, ч
<i>η</i>	степень использования активного слоя, %

ИНДЕКСЫ

exp	эксперимент
G	газ-носитель
CsI	иодид цезия
Cs	цезий
I_2	иод

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Мочалов Ю.С., Суханов Л.П., Титов А.В., Тищенко С.В., Обухов Е.О.* Локализация паров иодида цезия на керамических блочно-ячеистых контактных элементах в окислительной среде // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 6. С. 1.
2. *Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С.* РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234.
3. *Мазанников М.В., Потапов А.М., Вилков А.И., Дедюхин А.Е., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.* Способ высокотемпературной обработки отработавшего нитридного ядерного топлива. Пат. 2775564 РФ. 2022.

4. *Гаспарян М.Д., Осипенко А.Г.* Комплексная очистка газообразных сред от летучих продуктов деления в процессе переработки облученного ядерного топлива // Экология промышленного производства. 2015. № 2. С. 40.
5. *Гаспарян М.Д., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Осипенко А.Г.* Улавливание метилйодида на керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 34.
6. *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Давидханова М.Г., Попова Н.А., Харитонов Н.И.* Структурно-механические характеристики полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 6. С. 9.
7. *Фельдман Л.Г., Плескова М.А.* К вопросу о химизме поллуцита // Труды минералогического музея. 1977. № 26. С. 146.
8. *Yang J.H., Yoon J.Y., Hong S.-M., Lee J.H., Cho Yu.-Z.* An efficient capture of cesium from cesium iodide (CsI) off-gas by aluminosilicate sorbents in the presence of oxygen // J. Indust. Eng. Chem. 2019. V. 77. P. 146.
9. *Кулемин В.В., Михеев Н.Б., Лавриков В.А., Румер И.А., Мелихов И.В., Кулюхин С.А.* Извлечение летучих соединений ^{137}Cs и ^{131}I из воздушного потока // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 1. С. 41.
10. *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Давидханова М.Г., Григоренко Р.И., Титов А.В.* Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры для очистки газовых сред от аэрозолей // Химические волокна. 2021. № 6. С. 21.
11. *Устинов О.А., Двоеглазов К.Н., Тучкова А.И., Шадрин А.Ю.* Локальная система газоочистки при окислении отработавшего нитридного топлива // Атомная энергия. 2017. Т. 123. № 4. С. 2.

УДК: 66.094.258.097 + 62-135

ИНТЕГРАЦИЯ ТУРБОДЕТАНДЕРОВ В РЕАКТОРНЫЕ БЛОКИ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

© 2024 г. А. В. Утемов^а, А. Н. Матвеева^б, Е. В. Сладковская^а, Д. Ю. Мурзин^с,
Д. А. Сладковский^{а, *}

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

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

^сУниверситет Або Академи, Турку, Финляндия

*e-mail: Dmitry.sla@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята в печать 30.03.2024 г.

Выполнен анализ эффективности новых схем интеграции турбодетандеров в системы нагрева газосырьевой смеси различных процессов дегидрирования легких олефинов. Выполнены теоретические расчеты энергозатрат рассматриваемых схем. Так, в энерготехнологической схеме необходимо увеличение тепловой нагрузки, при этом практически вся добавленная тепловая энергия преобразуется в электрическую, что характеризует предлагаемые схемы как высокоэффективный способ производства электроэнергии собственной выработки на нефтехимическом производстве. Проведена оптимизация совмещенной схемы, и выполнен технико-экономический анализ. В качестве потенциальных рабочих жидкостей процесса совмещенной электрогенерации рассмотрены составы сырьевых потоков наиболее распространенных промышленных процессов дегидрирования легких алканов.

Ключевые слова: дегидрирование, турбодетандеры, ресурсосбережение, моделирование, энерготехнологические схемы, интеграция

DOI: 10.31857/S0040357124030134 EDN: BVGNZA

ВВЕДЕНИЕ

Дегидрирование является важным процессом для получения олефинов, представляющих большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других ценных химических продуктов. Процессы дегидрирования проводятся при давлениях, близких к атмосферным, что требует компримирования газообразных продуктов для их последующего разделения методами абсорбции и экстрактивной ректификации. Это обуславливает значительные затраты электроэнергии в процессе. Доля электроэнергии в общих эксплуатационных расходах процесса Oleflex может достигать 50%, что является второй составляющей в себестоимости продукции после сырья [1].

В условиях постоянно растущих тарифов на энергоресурсы проблема генерации электроэнергии непосредственно на нефтехимическом предприятии становится особенно актуальной.

Одним из направлений производства электроэнергии на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии является интеграция в технологические производственные процессы систем генерации, работающих по принципу органического цикла Ренкина (ОЦР), позволяющих преобразовать низкопотенциальное тепло отходящих потоков в электроэнергию. Наиболее предпочтительными процессами для интеграции ОЦР являются процессы разделения смесей. Был проведен ряд исследовательских работ по оценке эффективности интеграции подобной системы в схему теплообменных аппаратов установки первичной переработки нефти [2, 3].

Известен принцип, аналогичный ОЦР, где турбодетандер интегрируется в нижнюю часть ректификационной колонны и позволяет использовать в качестве рабочей жидкости кубовый продукт ректификационной колонны [4]. Повышение давления в испарителе с дальнейшей установкой детандера по потоку позволяет

значительно повысить эффективность работы генерирующей установки. В случае достаточно эффективной работы дополнительно устанавливаемого в систему насоса и детандера, а также отсутствия тепловых потерь, КПД установки генерации, интегрированной в ректификационную колонну, оказывается близким к 100%.

На основе идей интеграции турбодетандерных установок в процессы ректификации в работе авторов [5] были предложены энерготехнологические схемы на базе реакторных блоков химико-технологических процессов, в частности для каталитического риформинга и пиролиза нефти. Базовой идеей является интеграция турбодетандера в систему нагрева газосырьевой смеси реакторов, работающих при пониженных давлениях и высоких температурах.

В числе процессов, пригодных для интеграции турбодетандерной системы генерации электроэнергии, в данной статье рассматривается процесс дегидрирования легких алканов, в частности изобутана в изобутилен. Коммерческие процессы дегидрирования изобутана (процесс Oleflex компании UOP, а также отечественный процесс НПО “Ярсинтез”) предполагают сравнительно высокий расход рециркулирующего изобутана на испарение перед подачей в реактор, что создает возможность эффективной интеграции турбодетандерной установки в технологический процесс.

Целью настоящей работы является подробный анализ эффективности новых схем интеграции турбодетандеров в схему нагрева газосырьевой смеси процессов дегидрирования легких алканов с учетом особенностей различных промышленных технологий дегидрирования по схемам НПО “Ярсинтез” и UOP Oleflex.

АНАЛИЗ БАЗОВОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Описание базовой схемы. Технологическая схема процесса синтеза легких олефинов в реакторе с кипящим слоем представлена на рис. 1. Дегидрирование алканов осуществляется в реакторе с кипящим слоем микросферического алюмохромового катализатора КДМ либо алюмохромового катализатора ИМ-2201 (ЗАО “Каучук” г. Стерлитамак) при температуре процесса 540–600°C и избыточном давлении 0.05–0.17 МПа. Катализатор непрерывно циркулирует между реактором 3 и регенератором 4, регенерация катализатора осуществляется при температуре 650°C и включает в себя стадии выжигания коксовых отложений при смешении с воз-

духом в верхней части аппарата, а также стадию восстановления катализатора метаном в нижней части. Реакция дегидрирования является эндотермической, до 40% необходимой тепловой энергии вносится в зону реакции с катализатором, перегретым на стадии регенерации, остальное тепло поступает с сырьем, предварительно нагретым в теплообменнике-рекуператоре 1 и печи 2. Контактный газ из реактора охлаждается в парогенераторе 12, рекуператоре 1 и поступает в скруббер 5, где дополнительно охлаждается и промывается от катализаторной пыли. Очищенный газ компримируется в системе 6 и конденсируется в теплообменнике 7. Несконденсированные углеводороды C_4-C_5 поглощаются смесью углеводородов C_9-C_{12} в абсорбере 9, затем отгоняются в десорбере 10 и вместе с жидким продуктом из сепаратора 8 направляются на выделение изобутилена и возвратного изобутана. Отходящий газ из регенератора 4 после охлаждения в парогенераторе 13 дополнительно очищается в циклоне 11 и сбрасывается в атмосферу после дополнительной промывки и охлаждения в скруббере 5, аналогичном линии очистки контактного газа [6].

Оценка энергетических затрат реакторного блока. Определение энергетических затрат реакторного блока производилось с использованием программного пакета Aspen Hysys и термодинамического пакета Peng-Robinson. Исходные данные для моделирования процесса были взяты из ранее опубликованных работ [7, 8]. Состав контактного газа на выходе из реакторного блока, а также выход кокса на пропущенный изобутан были определены на основании экспериментальных исследований, представленных в работе [9]. Суммарный тепловой эффект реакций дегидрирования был оценен на основании упрощенной модели [9].

Упрощение схемы превращения изобутана использовано исключительно для оценки суммарного теплового эффекта реакции, значение которого не влияет на результаты проводимых расчетов процессов энерготехнологической схемы. Доля тепловой энергии, вносимой в систему с потоком регенерированного катализатора, была принята на основании технической информации о процессе НПО “Ярсинтез” [6]. Адиабатические КПД насосов и компрессора сжатия контактного газа были приняты соответственно 0.75 и 0.84. Определенные на основании вышеуказанных источников технологические параметры реакторного блока приведены в табл. 1. Состав контактного газа, определенный на основании экспериментальных данных о составе продуктов для процессов с микросферическим

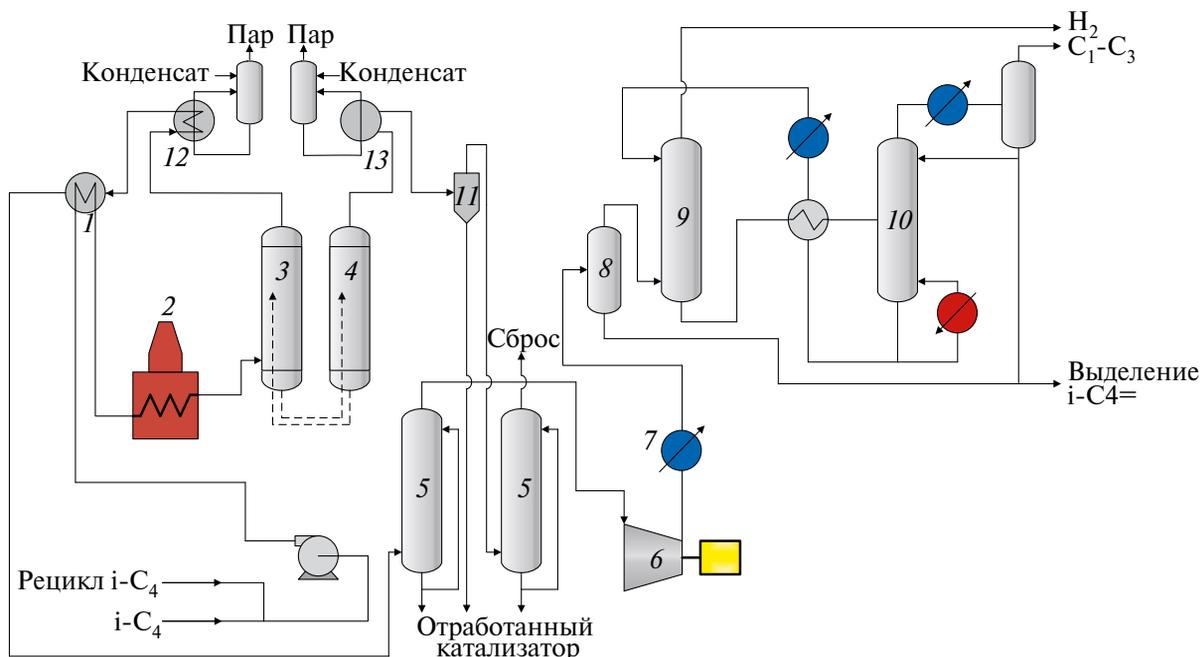


Рис. 1. Принципиальная схема реакторного блока процесса дегидрирования НПО “Ярсинтез”.

Таблица 1. Технологические параметры реакторного блока [6–8]

G , т/ч	ОСПС, ч ⁻¹	P , МПа	T_{in} , °C	T_{out} , °C	$L_{iC4=}$, % масс.	$S_{iC4=}$, % мол.	$X_{iC4=}$, % мол.	L_{coke} , % масс.
62.7	400	0.15	580	538.5	41.8	88.3	48.9	0.31

Таблица 2. Компонентный состав сырьевого изобутана и контактного газа [9, 10]

Поток	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈
	% масс.							
Сырье	0	0	0.52	0.07	97.56	0.26	1.12	0.91
Контактный газ	1.41	1.95	2.73	1.35	48.17	42.77	1.12	0.49

алюмохромовым катализатором для чистого изобутана, приведен в табл. 2.

Результаты расчета энергетических затрат реакторного блока базовой схемы процесса представлены на рис. 2. Для дальнейшего рассмотрения термодинамических особенностей исследуемого интеграционного подхода был сделан ряд допущений: гидравлическое сопротивление всех элементов технологической схемы процесса принято равным нулю, поток сырьевого и возвратного изобутана подан при эквивалентной давлению процесса температуре насыщения жидкости. Принятое в расчетах пренебрежение гидравлическим сопротивлением в реакторе и нагревательном оборудовании позволяет выполнить теоретические расчеты эффективности интеграции без привязки к конкретным проектным решениям в реальных установках дегидрирования, где сопротивление печи и теплообменно-

го оборудования должны быть минимальными, поскольку пониженное давление способствует смещению равновесия в сторону образования олефинов.

ИНТЕГРАЦИЯ ТУРБОДЕТАНДЕРНОЙ УСТАНОВКИ В РЕАКТОРНЫЙ БЛОК ДЕГИДРИРОВАНИЯ

На основании модели базовой схемы процесса была разработана модель процесса, совмещенного с турбодетандерной установкой. Совмещенный процесс предполагает добавление в схему дополнительного насоса, турбодетандера, а также изменение теплообменной схемы процесса. Для корректного сравнения совмещенной схемы с базовой объем рекуперированной энергии продуктового потока принят одинаковым

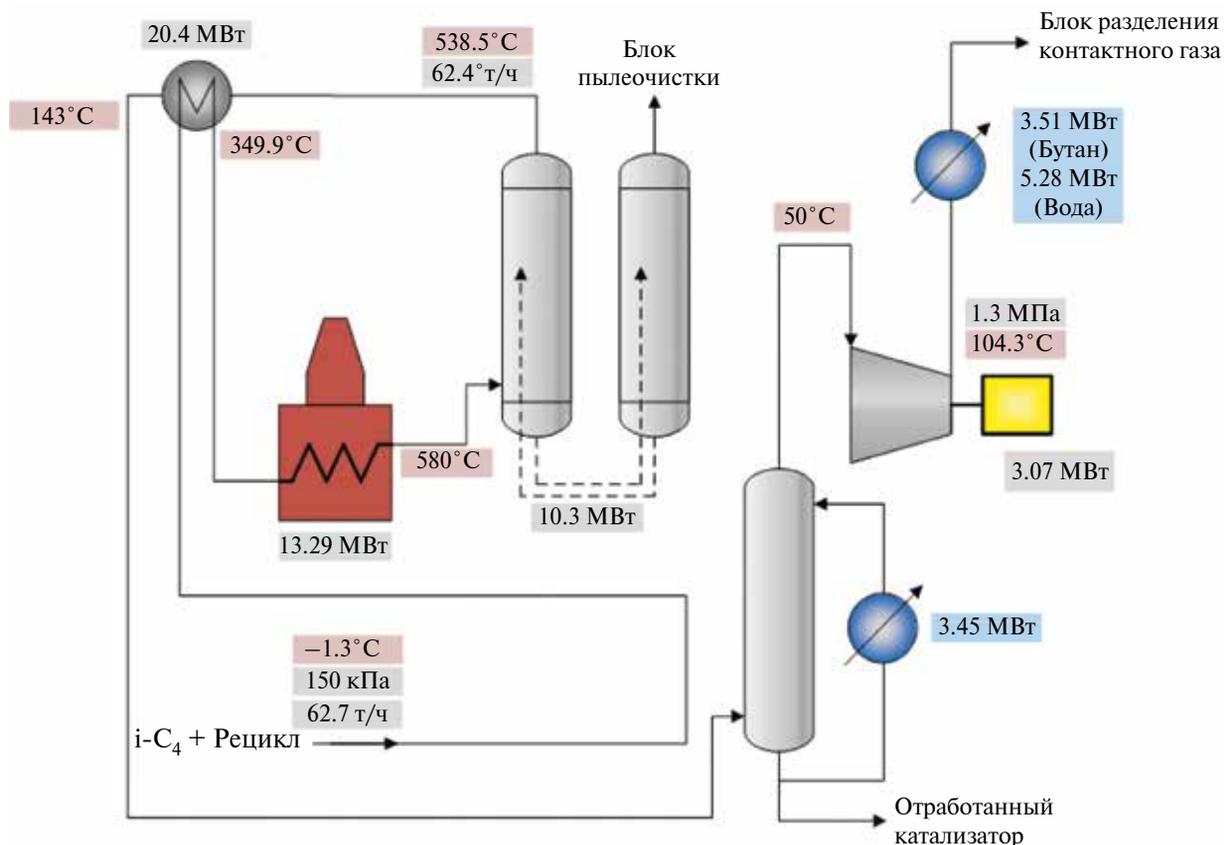


Рис. 2. Результаты расчета энергетических затрат реакторного блока процесса дегидрирования изобутана.

для двух случаев. Вид разработанной в Aspen Hysys модели представлен на рис. 3.

Результат расчета представлен на рис. 4. При сравнении полученной схемы с базовой очевидно, что при выполнении условия одинакового объема тепловой энергии рекуперации установка турбодетандера в линию подачи газосырьевой смеси приводит к увеличению тепловой нагрузки технологической печи для достижения

требуемой температуры процесса после расширения газосырьевой смеси в турбодетандере. Адиабатное расширение смеси в турбодетандере подразумевает выработку электроэнергии и рассеивание части энергии потока в виде теплоты. В рассматриваемом идеальном случае при пренебрежении гидравлическими сопротивлениями, механическим КПД приводов насоса и детандера, КПД электрогенератора и тепловыми

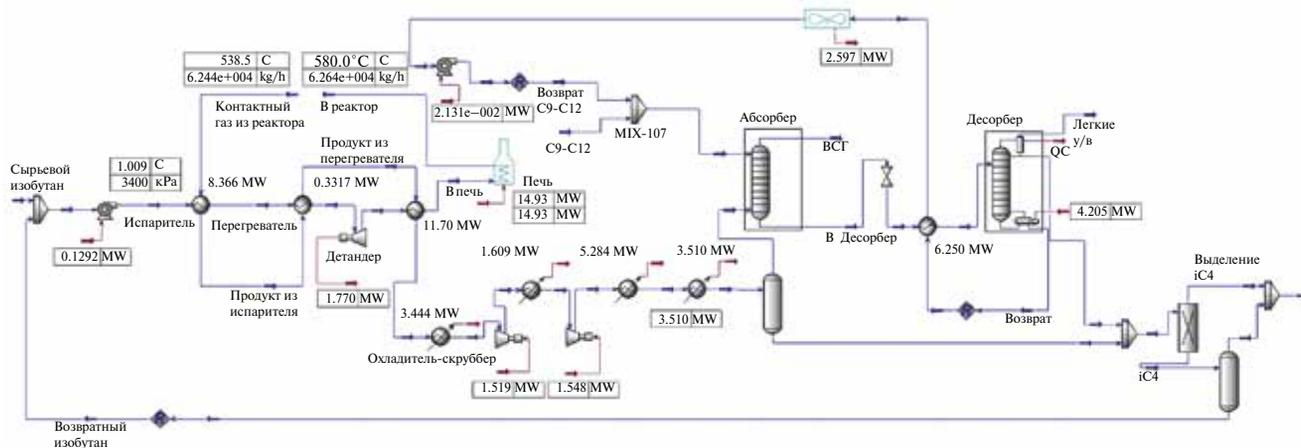


Рис. 3. Вид модели, разработанной в Aspen Hysys.

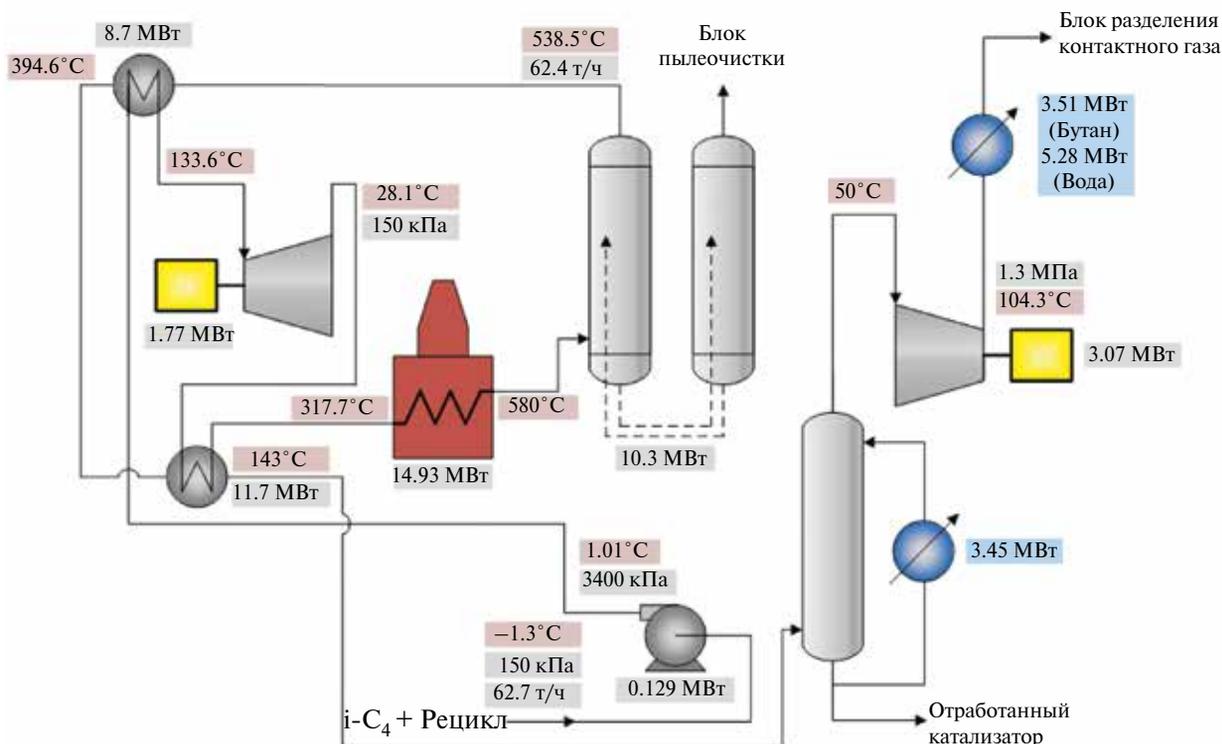


Рис. 4. Схема интеграции турбодетандера в реакторный блок процесса дегидрирования. Анализ энергозатрат.

потерями в окружающую среду необходимый избыток тепловой нагрузки печи становится эквивалентным выработке электроэнергии в турбодетандере ввиду сохранения всего объема энергии потока, не использованного полезно в процессе электрогенерации, в виде тепловой энергии, сообщенной потоку, который по технологическим условиям предполагается догреть в печи до рабочей температуры процесса дегидрирования.

Наряду с промышленными технологиями дегидрирования изобутилена при повышенном давлении широкое распространение получили процессы получения изобутилена и пропилена из соответствующих алканов при пониженном давлении.

Аналогично методике расчета энергозатрат процесса дегидрирования НПО «Ярсинтез» была проведена оценка выработки электроэнергии при давлении расширения до 25 кПа для процессов, осуществляемых в параллельных реакторах с короткими циклами реакции-регенерации. Выработка электроэнергии составила 2.62 МВт при аналогичных базовой схеме расходе газосырьевой смеси и давлении процесса. Для процесса Oleflex с движущимся слоем катализатора и значительно меньшей скоростью закоксовывания катализатора предполагается осуществление процесса с циркуляцией полученного водорода с его расширением в турбодетандере после отделения от контактного газа [1]. Основываясь

на требуемом для проведения процесса синтеза мольном соотношении $H_2 : C_4H_{10}$ [11] и аналогичной производительности реакторного блока, выполнен расчет, по результатам которого потенциальный объем вырабатываемой турбодетандером изобутана энергии составил 1.77 МВт в сравнении с уже используемым водородным, позволяющим выработку не более 0.85 МВт при увеличенной из-за необходимости компримирования дополнительного количества водорода потребляемой мощности компрессора контактного газа, которая составила 5.24 МВт.

Термодинамические аспекты энерготехнологической схемы. При интеграции турбодетандеров в процесс дегидрирования рабочая среда будет определяться свойствами и составом газосырьевой смеси реактора дегидрирования, которая перед турбиной нагревается и испаряется за счет рекуперации тепла потока контактного газа из реактора. Процессы дегидрирования применяются для производства широкого ряда олефинов, а именно пропилена, бутиленов, изобутилена, бутадиена и изопрена. Примерные составы газосырьевых смесей и ряд физических свойств приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что сырьевые потоки различных процессов дегидрирования представляют собой рабочие жидкости, которые являются достаточно эффективными для их применения

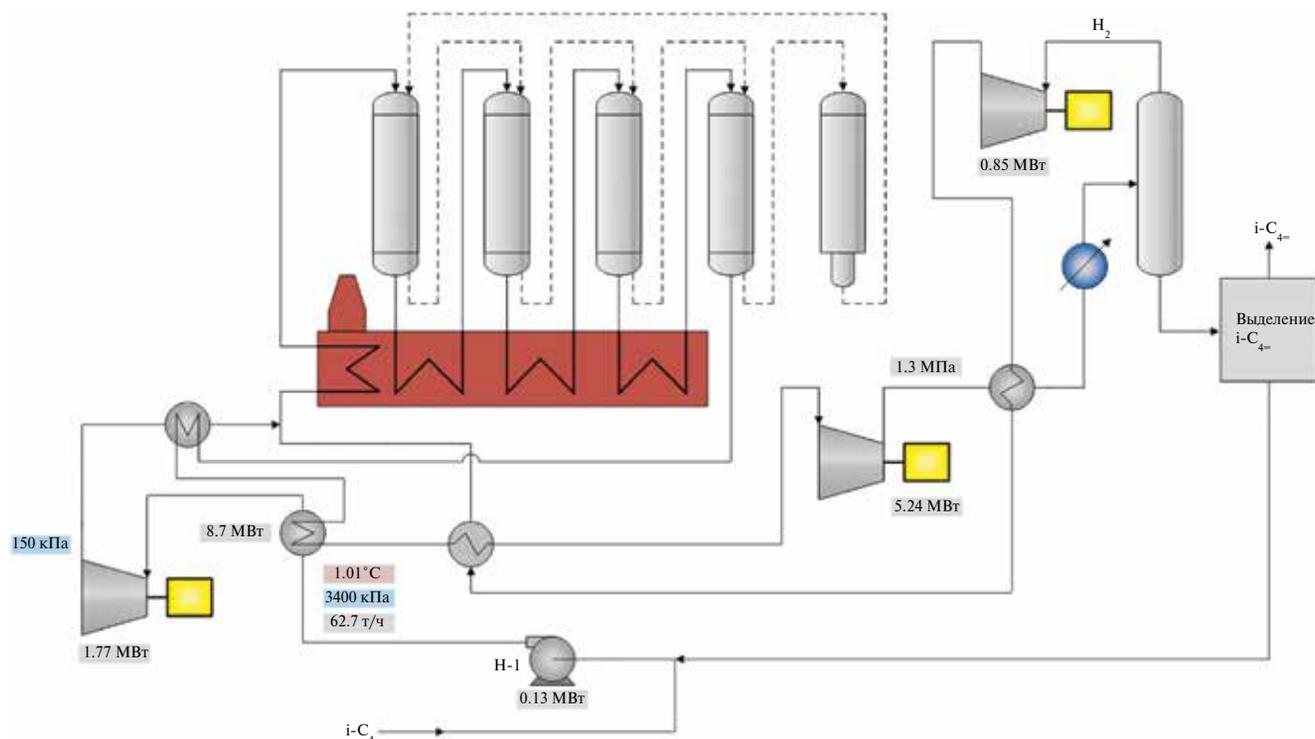


Рис. 5. Анализ энергозатрат энерготехнологической схемы дегидрирования с использованием реакторов с движущимся слоем катализатора.

в схемах утилизации низкопотенциального тепла на базе ОЦР [18, 19], где ключевым является процесс расширения рабочего газа в детандерах. Например, изобутановое сырье является фреоном R600a, а пропановое сырье – R290.

На рис. 6 показана температурно-энтальпийная диаграмма энерготехнологического процесса дегидрирования. Вследствие большого различия в положении температурных областей работы детандера (100–200°C) и непосредственно реакционного процесса (500–550°C) диаграмма оформлена с изменением масштаба и смещением оси ординат (температуры) для наглядности.

На диаграмме представлены следующие процессы:

A–B, A'–B' – нагрев сырья до состояния насыщения при пониженном и высоком давлении соответственно;

A–B, B'–C' – испарение сырья при различных давлениях;

C'–D' – расширение газосырьевой смеси в детандере;

C–E, D'–E – перегрев газосырьевой смеси до температуры реакции в базовом процессе и энерготехнологическом варианте соответственно;

E–F – процесс дегидрирования в реакторе;

F–G – охлаждение газопродуктовой смеси в рекуперативном теплообмене;

G–H – захлаживание продуктов перед этапом компрессирования и последующего разделения.

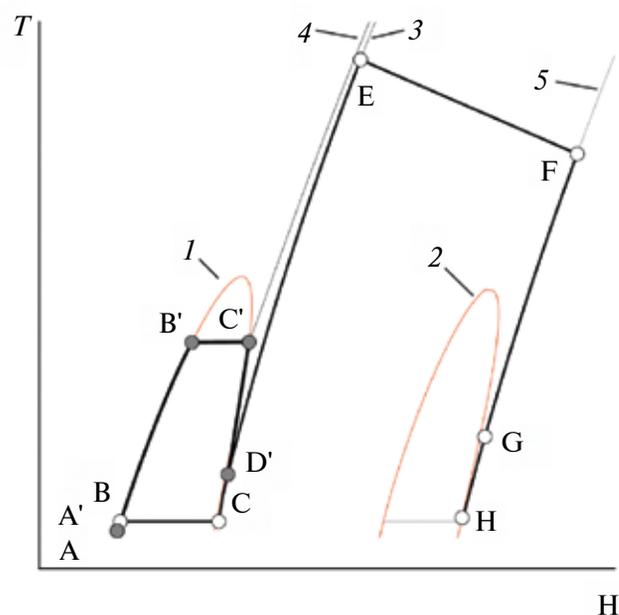


Рис. 6. Температурно-энтальпийная диаграмма процесса дегидрирования с интегрированным детандером. Линии: 1, 2 – линия насыщения реагентов; 2 – линия насыщения продуктов реакции дегидрирования; 3, 4 – изобара сырья при давлении реакционного процесса и повышенном давлении соответственно; 5 – изобара продуктов при давлении процесса.

Таблица 3. Компонентные составы и свойства сырьевого потока для различных процессов дегидрирования

Процесс	Газосырьевая смесь (потенциальная рабочая среда турбодетандера)			
	Z_m , масс. %	T_c , °C	P_c , кПа	ρ_0 , кг/м ³
Производство пропилена 1) Процесс Catofin ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, 600°C, 0.3–1.0 бар) [12] 2) Процесс Oleflex ($\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 630–650°C, 1.1–2.1 бар) [12]	1) >95.0% пропан, <1.7% этан, <3.3% н-бутан, <10 ppm сера [12] 2) пропан-водородная смесь = 1:1 моль/моль [8, 13]	97.5	4308.5	2.01
Производство изобутилена 1) Процесс Oleflex ($\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 604–610 °C, 0.4–1.4 бар) [14] 2) Процесс Catofin ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 650°C, 0.20–1.2 бар) [15] 3) Процесс Ярсинтез–Snamprogetti ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 580–590°C, 1.25 бар, объемная скорость подачи сырья 120–150 ч ⁻¹) [10]	изобутановая фракция, марка высшая: >98.0% изобутан, <0.7% н-бутан, <0.5% н-бутилены*, <1.3% пропан или изобутан-водородная смесь = 1 : 1 моль/моль (в Oleflex)	134.6	3665.0	2.67
Производство бутиленов Кипящий слой ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 560–585°C, 1.2 бар, объемная скорость подачи сырья 90–180 ч ⁻¹) [10, 16]	1) 97.0% н-бутан, 2.0% изобутан, 1.0% углеводороды C_5 и выше [16] 2) фракция нормального бутана: >98.6% н-бутан, <0.9% изобутан, <0.5% н-бутилены*, <0.3% пропан, <0.4% углеводороды C_5 и выше	152.0	3791.8	2.69
Производство бутадиена (одностадийное) Процесс Catadiene ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 590–625°C, 0.11–0.23 бар, объемная скорость подачи сырья 240 ч ⁻¹) [10]	бутан-бутиленовая фракция, содержание бутенов в сырье 25–30% [10]	155.0	3922.4	614.53
Производство изоамиленов Кипящий слой ($\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, 530–555°C, 1.27–1.47 бар, объемная скорость подачи сырья 115–180 ч ⁻¹) [10]	изопентановая фракция: >97.5% изопентан, <2.5% н-пентан, <1.5% углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$ [10]	187.5	3334.7	641.96
Производство изопрена Стационарный слой (железо-оксидный катализатор, 570–640°C, объемная скорость подачи сырья 0.06–0.23 ч ⁻¹) [17]	изоамиленовая фракция: >80.0% изопентен, <2.0% изопрен) : водяной пар = 1:6 – 1:7.5 масс. [17]	289.0	20104.1	719.78

Траектория А–В–С–Е–F–G–Н представляет собой базовый процесс дегидрирования. В энерготехнологическом варианте процесс дополняется этапами испарения сырьевого потока при повышенном давлении (линия А'–В'–С') и расширением потока в турбодетандере по линии С'–D' с совершением работы. Нагрев и испарение рабочего потока могут выполняться рекуперацией энергии продуктов реакции. Рассматриваемый цикл производства электроэнергии является разомкнутым, так как рабочая жидкость процесса постоянно обновляется и превращается в целевом процессе дегидрирования.

Оптимизация параметров работы турбодетандера. На рис. 7б представлены зависимости удельной выходной мощности турбодетандерной установки от давления газосырьевой смеси на входе

в турбодетандер для наиболее распространенных составов сырьевых потоков и их возможного состояния в процессах дегидрирования легких парафинов. Линии 2 и 4 представляют процессы дегидрирования изобутана соответственно при повышенном давлении с непрерывной циркуляцией катализатора и возможностью расширения газосырьевоего потока до 150 кПа, а также процессы короткоциклового типа при пониженном давлении с возможностью большего расширения до давления 25 кПа. Линии 1 и 3 характеризуют соответствующие процессы, ориентированные на получение пропилена. В ходе определения соответствующих зависимостей приняты допущения о пренебрежении значениями гидравлических сопротивлений аппаратов и трубопроводов. Адиабатические КПД насоса и турбодетандера приняты равными 0.75 и 0.84 соответственно.

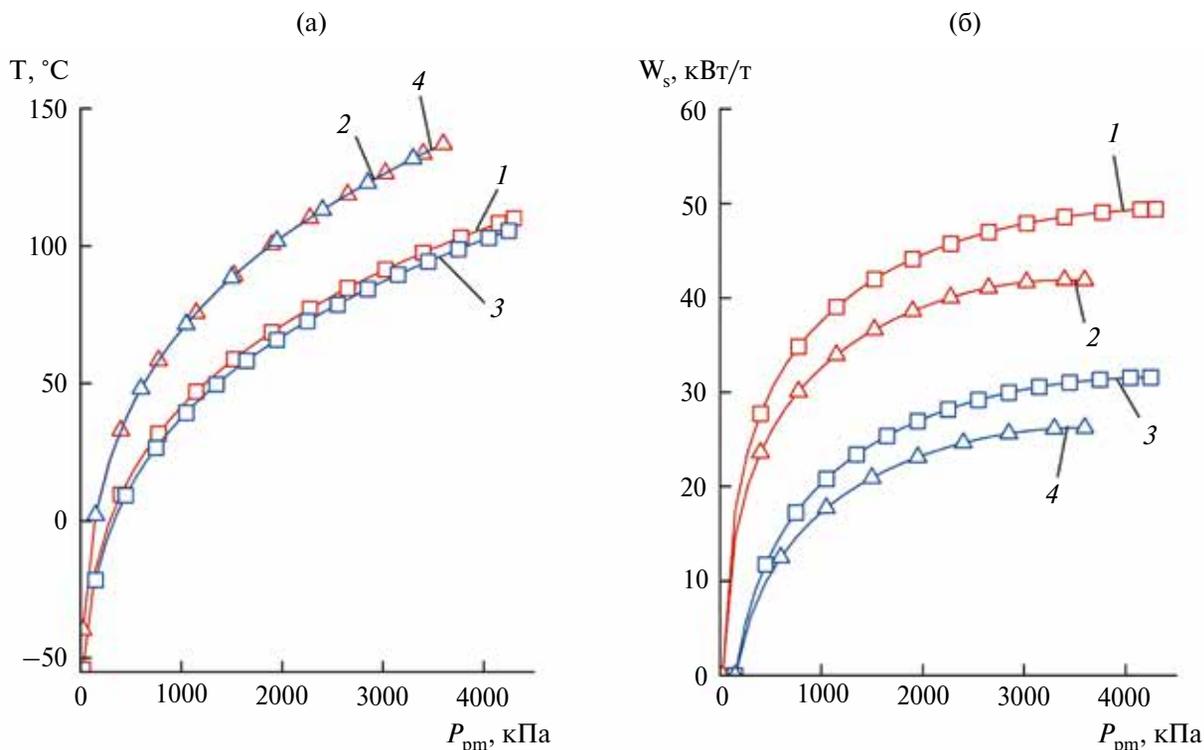


Рис. 7. Зависимость температуры перед детандером и удельной выходной мощности детандера от давления входного потока для различных сред и давления расширения. а – зависимость температуры потока перед детандером. б – зависимость удельной (на единицу массы сырьевого потока) выходной мощности детандера. Линии: 1 – пропан при расширении до 25 кПа; 2 – изобутан при расширении до 25 кПа; 3 – пропан при расширении до 150 кПа; 4 – изобутан при расширении до 150 кПа.

Из полученной зависимости видно, что увеличение давления изобутана на входе в турбодетандер до 3400 кПа позволяет получить 26 кВт/т электроэнергии при расширении до 150 кПа и 42 кВт/т для расширения до 25 кПа. Соответствующие показатели для пропановых реакторных систем составляют 31 кВт/т и 49 кВт/т соответственно.

Следует также отметить различия пропановых и изобутановых систем, связанных прежде всего со свойствами изобутана и пропана как рабочих жидкостей ОЦР процессов. На рис. 7а представлена аналогичная рис. 7б зависимость температуры газосырьевой смеси на входе в детандер от давления. Из представленной зависимости видно, что линии изобутана для случаев расширения полностью повторяют друг друга, в то время как пропановая система, работающая при давлении расширения до 25 кПа требует большей температуры на входе в турбодетандер по сравнению с вариантом расширения до 150 кПа, чтобы обеспечить отсутствие конденсации паров при расширении. Изобутан характеризуется как “изоэнтروпная” жидкость для применения в качестве рабочей жидкости, в то

время как вид $T-S$ линии насыщения пропана позволяет судить о необходимости большего перегрева его паров перед расширением в турбодетандерной установке [18].

Технико-экономический анализ. Для оценки экономического эффекта рассматриваемого в данной работе интеграционного подхода были проведены расчеты основных статей эксплуатационных затрат реакторного блока установки дегидрирования изобутана по технологии НПО “Ярсинтез” с интегрированной детандерной установкой генерации в сравнении с базовым вариантом работы реакторного блока. Результаты проведенного сравнения представлены в табл. 4.

Одним из ключевых параметров для проведения сравнения эксплуатационных затрат следует считать количество вырабатываемой турбодетандерной установкой электроэнергии. В ходе сравнения выработка была определена как:

$$W_o = W_{\text{exp}} \cdot \eta_{\text{me}} \cdot \eta_e - W_{pm} / \eta_{\text{mp}}, \quad (1)$$

где W_{pm} – потребляемая мощность сырьевого насоса, МВт; W_{exp} – выходная мощность турбодетандера, МВт; η_{me} – механический КПД привода турбодетандера; η_e – КПД электро-

генератора; $\eta_{\text{пр}}$ – механический КПД привода насоса.

В качестве базиса для расчета эксплуатационных затрат были использованы следующие цены основных энергоресурсов: тепловая энергия – 1000 руб/Гкал; электроэнергия – 4 руб/кВт·ч; охлаждающая вода (воздух) – 100 руб/Гкал; холодильный цикл – 2300 руб/Гкал.

Адиабатические КПД сырьевого насоса и турбодетандера были приняты соответственно 0.75 и 0.84. Используемые значения КПД являются типичными для установок ОЦР с турбодетандерами радиального типа [19]. Механический КПД привода насоса и турбодетандера был принят 0.99, КПД электрогенератора был принят 0.96.

Следует отметить, что для оценки эксплуатационных затрат были учтены технологические ограничения реального процесса, которыми ранее пренебрегали для лучшей демонстрации термодинамических аспектов работы интегрированного в технологический процесс турбодетандерного электрогенерационного цикла. Гидравлическое сопротивление теплообменного оборудования, технологической печи, реактора и трубопроводных линий в реальном процессе не позволяет осуществлять расширение газосырьевой смеси до требуемого давления синтеза, поэтому при оценке минимально возможное давление потока после расширения в турбодетандере принято 325 кПа (абс) с целью учета ги-

Таблица 4. Сравнение эксплуатационных затрат реакторного блока базовой схемы с совмещенной схемой процесса дегидрирования изобутана

Технологический параметр	Размерность	Базовая схема процесса дегидрирования	Энерго-технологическая схема
Расход газосырьевой смеси	кг/ч	62 637	
Производительность по изобутилену	кг/ч	25 645	
Конверсия изобутана	% мол.	48.9	
Селективность по изобутилену	% мол.	88.3	
Давление в реакторе	кПа	150	
Давление на входе турбодетандера	кПа	–	3400
Давление на выходе турбодетандера	кПа	–	325
Температура на входе турбодетандера	°С	–	133.6
Температура после турбодетандера	°С	–	46.01
Температура на входе в печь	°С	378.6	356.1
Температура на входе в реактор дегидрирования	°С	580.0	
Температура контактного газа на выходе из реактора	°С	538.5	
Температура контактного газа после сырьевого теплообменника	°С	143	
Нагрузка печи	МВт	11.79	12.98
Тепловой поток от регенерированного катализатора	МВт	10.3	
Нагрузка сырьевых теплообменников	МВт	20.40	20.40
в т.ч. перегрев ГСС	МВт	14.484	0.332
в т.ч. испарение изобутана	МВт	5.335	1.412
в т.ч. нагрев до насыщения	МВт	0.580	5.472
в т.ч. перегрев после детандера	МВт	–	13.183
Нагрузка охлаждения	МВт	8.914	8.914
Нагрузка захлаживания	МВт	3.510	3.510
Мощность компрессора контактного газа	МВт	3.068	3.068
Мощность насоса	МВт	–	0.118
Мощность детандера контактного газа	МВт	–	1.311
Выработка электроэнергии	МВт	–	1.193
Операционные затраты	млн руб/год	241.8	257.9
Доход от реализации электроэнергии	млн руб/год	–	39.88

гидравлического сопротивления системы теплообмена и нагревательной печи.

Годовой доход от реализации вырабатываемой интегрированной турбодетандерной установкой электроэнергии составил 39.9 млн руб. при увеличении годовых эксплуатационных затрат блока на 16.2 млн руб. Итоговый экономический эффект составил 23.7 млн руб., что соответствует 9.2% от рассчитанных суммарных эксплуатационных затрат блока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполненной работы подробно рассмотрен процесс дегидрирования изобутилена, совмещенный с турбодетандерной установкой электрогенерации, работающей по принципу органического цикла Ренкина. На примере процесса НПО “Ярсинтез” показан принцип работы энерготехнологической системы, предполагающей совмещение процесса нагрева и испарения сырьевого потока с выработкой электроэнергии расширением полученной газосырьевой смеси повышенного давления до требуемого рабочего давления процесса. На основании расчетов, выполненных с применением программного пакета Aspen Hysys, определены значения выработки электроэнергии для наиболее распространенных процессов дегидрирования, различных по возможному давлению расширения газосырьевой смеси. Определено, что при сжатии сырьевого потока изобутана до давления 3400 кПа возможна выработка до 60 кВт на тонну полученного изобутилена при расширении до рабочего давления 150 кПа и до 80 кВт на тонну для процессов, осуществляемых при пониженном давлении 25 кПа, что соответствует 52% от значения затрат основного потребителя электроэнергии в процессе – компрессора контактного газа.

Несмотря на относительно большой возраст технологии дегидрирования в псевдооживленном слое и наличие более современного процесса, основанного на применении реакторов со стационарным слоем катализатора, предлагаемые в статье технические решения полностью подходят для всех типов установок, где возможна организация теплообмена для испарения сырья реактора при повышенном давлении. При этом давление после детандера полностью определяется гидравлическим сопротивлением печи и реакторов блока дегидрирования, а максимальное значение давления перед детандером зависит от системы рекуперации тепла газопродуктовой смеси.

Проведена экономическая оценка эффективности применения совмещенной турбодетандерной установки, рассчитаны эксплуатационные затраты процесса в сравнении с базовым вариантом, а также возможный доход от реализации электроэнергии для установки дегидрирования изобутана мощностью 200 тыс. тонн в год по изобутилену. Определено, что при увеличении эксплуатационных затрат за счет потребления топлива в технологической печи на 16.2 млн руб./год возможна реализация выработанной электроэнергии с доходом 39.9 млн руб./год. Таким образом, экономический эффект составляет 23.7 млн руб./год, что соответствует 9.2% энергозатрат реакторного блока и схемы компримирования.

На основании результатов работы можно сделать вывод о возможности применения рассматриваемого подхода в большом количестве технологических процессов, предполагающих нагрев и испарение сырьевых углеводородных потоков, например процессов пиролиза нефти и каталитического риформинга.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

G	массовый расход, т/ч
P	абсолютное давление, МПа
T	температура, °С
$L_{iC4=}$	выход изобутилена на пропущенный изобутан, масс. %
$S_{iC4=}$	селективность по изобутилену, мол. %
X_{iC4}	степень конверсии изобутана, мол. %
Z_m	массовая концентрация, масс. %
T_c	критическая температура, °С
P_c	критическое давление, кПа
P_{pm}	давление насоса перед детандером, кПа
W_s	удельная выходная мощность детандера, кВт/т
W_o	выработка электроэнергии, МВт
W_{exp}	выходная мощность детандера, МВт
W_{pm}	потребляемая мощность насоса, МВт
ρ_0	плотность при нормальных условиях, кг/м ³
η_e	КПД электрогенератора
η_{me}	механический КПД привода турбодетандера
η_{mp}	механический КПД привода насоса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Petroleum Refining Processes / Eds. Meyers R.A. New York: McGraw-Hill, 2004.
2. Tokmurzin D., Otarov R., Aiyymbetov B., Bulatov I., Smith R. Case study of power generation and CO₂ emissions reduction potential from introduction of Organic Ran-

- kinе Cycle on Atyrau Oil Refinery Plant Vacuum Distillation Unit // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. № 11. P. 22859.
3. *Jung H., Krumdieck S., Vranjes T.* Feasibility assessment of refinery waste heat-to-power conversion using an organic Rankine cycle // Energy Convers. Manag. 2014. V. 77. P. 396.
 4. *Carson D.B.* Electrical Power Generation by Fractionation Column Reboiler. Pat. 4428202 USA. 1984.
 5. *Sladkovskiy D.A., Murzin D.Y.* Integrated Power Systems for Oil Refinery and Petrochemical Processes // Energies. 2022. V. 15. № 17. P. 6418.
 6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство основных органических веществ. М.: Бюро НДТ, 2016.
 7. *Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А.* Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65.
 8. *Пахомов Н.А.* Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53.
 9. *Solovev S.A., Soloveva O.V., Bekmukhamedov G.E., Egorova S.R., Lamberov A.A.* CFD-Simulation of Isobutane Dehydrogenation for a Fluidized Bed Reactor // Chem. Engineering. 2022. V. 6. № 6. P. 98.
 10. *Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М.* Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986.
 11. *Farsi M., Jahanmin A., Rahimpour M.R.* Steady state modeling and simulation of the Oleflex process for isobutane dehydrogenation considering reactor network // Asi-Pac. J. Chem. Eng. 2013. V. 8. № 6. P. 862.
 12. *Maddah H.A.* A comparative study between propane dehydrogenation (PDH) technologies and plants in Saudi Arabia // American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences. 2018. V. 45. № 1. P. 49.
 13. *Buyanov R.A., Pakhomov N.A.* Catalysts and processes for paraffin and olefin dehydrogenation // Kinet. Catal. 2001. V. 42. № 1. P. 64.
 14. *Farsi M.* Dynamic modelling, simulation and control of isobutane dehydrogenation in a commercial Oleflex process considering catalyst deactivation // J. Taiwan Institute Chem. Eng. 2015. V. 57. P. 18.
 15. *Nawaz Z.* Dynamic modeling of CATOFIN® fixed-bed iso-butane dehydrogenation reactor for operational optimization // Int. J. Chem. Reactor Eng. 2016. V. 14. № 1. P. 491.
 16. *Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П.* Технология нефтехимического синтеза, в двух частях. Ч. 1. Углеводородное сырье и продукты его окисления. М.: Химия, 1973.
 17. *Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р.* Опытные промышленные испытания нового отечественного катализатора ЖКД дегидрирования изоамиленов в изопрен // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 76.
 18. *Овсянник А.В., Ключинский В.П.* Выбор, расчет и термодинамический анализ турбоустановок на органическом цикле Ренкина // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2022. Т. 65. № 1. С. 76.
 19. *Bao J., Zhao L.* A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 24. P. 325.