

ISSN 0040-3571

Том 58, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2024



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 6, 2024

Специальный выпуск «К 110-летию со дня рождения академика Виктора Вячеславовича Кафарова»

Ответственные редакторы: академик РАН В.П. Мешалкин и профессор Н.В. Меньшутина

Академик Виктор Вячеславович Кафаров – выдающийся ученый и талантливый преподаватель высшей школы

В. П. Мешалкин, Н. В. Меньшутина, А. А. Вошкин

677

Моделирование процессов производства поливинилхлорида и каустика, хлора и водорода электролитическим методом

В. П. Мешалкин, Е. А. Шулаева, Ю. Ф. Коваленко, Н. С. Шулаев

681

Механизм деградации катализатора катода полимерного топливного элемента:
исследование и моделирование

Э. М. Кольцова, В. А. Василенко, А. В. Женса, В. А. Богдановская, М. В. Радина

690

Современные подходы к разработке гибких короткоциклических адсорбционных установок для разделения водородсодержащих газовых смесей

С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулибин, К. И. Меронюк, В. Б. Усачев

703

Экспериментальное исследование и моделирование диспергирования в распылительной сушке для получения порошковых фармацевтических композиций

Е. А. Лебедев, Н. В. Меньшутина

728

Разработка математической модели прогнозирования физико-механических свойств резин при введении комплексного активатора вулканизации

С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, М. Е. Семенов, Д. А. Полуэктов, А. А. Голяевич

740

Математическая модель системы замкнутого водооборота стоков малотоннажных химических производств

Ю. М. Аверина, О. В. Зверева, Б. Б. Богомолов

750

Применение магнитных жидкостей в качестве охлаждающих агентов в конденсаторах ректификационных колонн на примере производства пероксида водорода

В. М. Хайрутдинова, В. А. Налетов, Л. В. Равичев, А. Ю. Налетов, М. Б. Глебов

755

Экстракция редкоземельных элементов глубоким эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил)fosфиновая кислота/фенол

И. В. Зиновьева, Т. Ю. Чикинева, С. А. Яковлева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин

762

Самовосстанавливающиеся покрытия, содержащие слоистые двойные гидроксиды,

импрегнированные ингибитором коррозии, для антакоррозионной защиты
магниевых сплавов

А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, А. Д. Номеровский, С. В. Гнеденков

772

Кинетика десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана

М. В. Маслова, П. Е. Евстропова, Н. В. Мудрук, Ю. П. Семушина

784

О влиянии распределения удельной скорости диссипации на эффективность
массопереноса в аппаратах с жидкокомпозитными средами

Р. Ш. Абиеев

791

Быстрая молекулярная реконструкция химического состава сложных
углеводородных смесей

Н. А. Глазов, А. Н. Загоруйко

811

Физико-химические основы повышения эффективности процесса десорбции метанола

Д. М. Федулов, Т. С. Цацулина, А. Н. Кубанов, А. Г. Дедов

819

АКАДЕМИК ВИКТОР ВЯЧЕСЛАВОВИЧ КАФАРОВ – ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЕНЫЙ И ТАЛАНТЛИВЫЙ ПРЕПОДАВАТЕЛЬ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

(краткий очерк о научно-преподавательской деятельности к 110-летию со дня рождения)

© 2024 г. В. П. Мешалкин^a, Н. В. Меньшутина^a, А. А. Вошкин^b

^aРХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Академик Кафаров Виктор Вячеславович является основателем научного направления и школы кибернетики химической технологии в СССР и странах Европы. Именно он в середине прошлого века открыл цифровизацию, автоматизацию, системный анализ для химической промышленности, что способствовало ее активному развитию и процветанию.

В.В. Кафаров родился 18 июля 1914 г. в г. Шавли (ныне Шяуляй, Литва). В 1938 году окончил Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова. В 1942–1944 гг. В.В. Кафаров работал начальником КБ Коллоидно-электрохимического института АН СССР. В 1944 году В.В. Кафаров успешно защитил кандидатскую диссертацию, выполненную под руководством профессора А.Г. Касаткина, и был назначен на должность декана факультета технологии неорганических веществ в Московский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева. Ученые МХТИ во время войны были на передовых позициях создания новых вооружений и химических материалов для армии. С этого времени вся профессиональная деятельность В.В. Кафарова стала неразрывно связана с Менделеевским институтом.

После войны научные интересы В.В. Кафарова были направлены на изучение гидродинамики, явлений переноса массы и тепла в двухфазных системах “газ-жидкость”, “пар-жидкость”, “жидкость-жидкость”. В 1949 г. В.В. Кафаров совместно с профессором А.Н. Плановским и аспирантом Л.И. Бляхманом сделал научное открытие “Явление скачкообразного увеличения тепло- и массообмена между газовой и жидкой фазами в режиме инверсии фаз”, которое было зарегистрировано в 1974 г. с приоритетом от 6 июля 1949 г. Аппараты, созданные на основе открытия, до сих пор широко используются не только в химической промышленности, но и в других отраслях производства.



Рис. 1. Виктор Вячеславович Кафаров, 1980 г.

В 1952 г. В.В. Кафаров успешно защитил докторскую диссертацию по исследованию гидродинамики и массообмена в колоннах с насадкой. А в 1953 г., уже став профессором, В.В. Кафаров возглавил сектор Института научной информа-

ции ВИНИТИ АН СССР. Так начался новый этап в научно-педагогической работе молодого ученого, произошло расширение его научно-технического кругозора.

Работая в институте, В.В. Кафаров постоянно контролировал ход и направление научных исследований за рубежом. Он обратил внимание на то, что к концу 50-х гг. прошлого века в связи с бурным развитием вычислительной техники колоссально расширились возможности в области оптимизации процессов, проводимых в стационарных условиях, и интенсификации расчетных работ. Именно в этой области ожидался скорейший и явно выраженный экономический эффект, поскольку можно было на порядок поднять качество и сократить сроки проектных разработок.

Знаковым событием в формировании новых взглядов В.В. Кафарова на проблемы химической технологии стала его научная командировка в США в 1958 г., где он выступил с докладом на 134-м собрании Американского химического общества. Профессор В.В. Кафаров проникся глубокой убежденностью в необходимости

подготовки инженеров химиков-технологов широкого профиля, владеющих средствами и методами кибернетики для решения научных и практических задач химической технологии. Поэтому, будучи заведующим кафедрой автоматизации химических процессов, он акцентировал вектор развития кафедры не столько на технических проблемах автоматизации, сколько на проблемах разработки математического обеспечения для типовых технологических процессов. При этом предусматривалась самая широкая постановка задачи, включающая математическое описание, алгоритмизацию расчетных процедур, планирование эксперимента, оптимизацию и управление производством.

Инициатива В.В. Кафарова по организации в стенах Менделеевского института подготовки инженерных кадров по новой специальности была активно поддержана руководством института. Бюро ЦК КПСС по химической и легкой промышленности под председательством выпускника МХТИ П.Н. Демичева приняло решение об организации новой технологической специальности 0834 “Основные процессы химических производств и химическая кибернетика”. В результате кафедра автоматизации химических процессов под руководством В.В. Кафарова, созданная в МХТИ в 1960 г., в 1963 г. решением министра высшего образования РСФСР В.Н. Столетова была переименована в кафедру кибернетики химико-технологических процессов (КХТП), ставшую первой кафедрой такого профиля не только в СССР, но и за рубежом.

Параллельно с педагогической работой на кафедре выполнялась большая научная работа в области синтеза математических моделей, что нашло свое отражение в статье “Разработка математических описаний типовых процессов химической технологии” в журнале “Химическая промышленность”, и был выпущен “Альбом математических описаний типовых процессов химической технологии”. Кроме этого, начали устанавливаться международные связи с химико-технологическими вузами других стран.

В 1966 г. при кафедре кибернетики был создан консультативно-методологический центр (КМЦ), перед которым ставилась задача не только обучить педагогические кадры страны новым методам, но и обеспечить их фактическим материалом по новым лекционным курсам. Значимость КМЦ для кафедры, а затем и факультета кибернетики, определяется его масштабной ролью в становлении научной школы В.В. Кафарова. Благодаря КМЦ обеспечивался всесоюзный

и международный резонанс деятельности кафедры. Бывшие слушатели КМЦ в дальнейшем ориентировались на кафедру при защите диссертаций. Таким образом, активно расширялся круг учеников Кафарова и росло общественное признание научного направления, которое постепенно оформилось в научную школу академика Кафарова.

В конце 60-х гг. обозначились широкие международные связи кафедры КХТП, особенно по линии Совета экономической взаимопомощи (СЭВ), когда В.В. Кафаров стал председателем секции по процессам и аппаратам химической технологии и химической кибернетики научно-методического Совета АН СССР. В 1968 г. кафедру посетили профессора Кембриджского университета (Англия) Давидсон и Ричардсон, которые на страницах журнала “Chemical Engineering” дали высокую оценку учебной и научно-исследовательской работы кафедры, а осенью 1969 г. почетным гостем кафедры был главный редактор международного научного журнала “Chemical Engineering Science” профессор Данквертс.

В 1968–1970 гг. профессор В.В. Кафаров был в научных командировках в ФРГ, Франции, Болгарии, Англии и Бельгии, что способствовало становлению международного авторитета кафедры. Вскоре кафедры, аналогичные КХТП, были созданы в техническом университете в г. Эрлангене (ФРГ) под руководством профессора Гоффмана, в университете г. Нанси (Франция) и во многих технических вузах стран социалистического содружества. На кафедре КХТП обучались студенты, аспиранты и стажеры из Болгарии, Венгрии, ГДР, Чехословакии, Кубы и Вьетнама.

В 1966 г. профессор В.В. Кафаров был избран членом-корреспондентом АН СССР отделения физикохимии и технологии неорганических материалов и вошел в состав редколлегии журнала ТОХТ. В 1967 г. В.В. Кафаров стал заместителем председателя Научного совета по теоретическим основам химической технологии АН СССР, членом Научного совета по комплексной проблеме “Кибернетика” АН СССР, членом научно-методического совета и председателем секции по процессам и аппаратам, химической технологии и химической кибернетики Минвуза СССР.

Многогранная научно-организационная деятельность В.В. Кафарова способствовала, естественно, повышению авторитета кафедры КХТП, росту ее научно-педагогического потенциала. При активном содействии и научно-методическом обеспечении со стороны кафедры в ряде ве-



Рис. 2. В.В. Кафаров в лаборатории типовых процессов с делегацией из КНР, 1968 г.

дущих вузов СССР (Казанском химико-технологическом институте, Киевском, Томском, Рижском и Таллиннском политехнических институтах) началось обучение студентов по специальности 0834 “Основные процессы химических производств и химическая кибернетика”. Для повышения уровня подготовки выпускников всех химико-технологических специальностей вузов страны Минвуз СССР принял решение об обязательном включении в учебные планы дисциплин, связанных с изучением основ моделирования, оптимизации процессов и использования ЭВМ в инженерных и экономических расчетах.

В семидесятые годы прошлого века был заложен прочный учебно-методический и научный фундамент специальности “Основные процессы химических производств и химическая кибернетика”. В.В. Кафаров обосновал системные принципы математического моделирования химических процессов. Он совместно с сотрудниками кафедры подготовил и издал 8 оригинальных монографий и 18 учебников и учебных пособий. Системный подход к анализу химико-технологических процессов был означен в 1976 г. выпуском в издательстве “Наука” первого тома из серии монографий В.В. Кафарова и И.Н. Дорохова под общим названием “Системный анализ процессов химической технологии”. Всего серия включает 10 томов.

В 1979 г. В.В. Кафаров стал действительным членом Академии наук СССР. Академик Кафаров участвовал в работе отделения АН СССР по

информатике, вычислительной технике и автоматизации, в 1988 г. он был утвержден главным редактором журнала АН СССР “Теоретические основы химической технологии”. В 1990 г. стал заместителем академика-секретаря Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР и был приглашен экспертом Международного комитета по Нобелевским премиям в области химии и химической технологии.

Виктор Вячеславович Кафаров прожил большую, яркую жизнь и оставил после себя богатое наследие. Признанием высоких научных достижений В.В. Кафарова и возглавляемого им коллектива стало присвоение Кафарову знака “Почетный химик СССР” (1976 г.), звания почетного доктора Высшей технической школы имени К. Шорлеммера (ГДР, 1977 г.), присуждение премии им. Д.И. Менделеева Президиума Академии Наук СССР (1978 г.) и избрание его в 1979 г. действительным членом Академии Наук СССР по Отделению физикохимии и технологии неорганических материалов по специальности “Теоретические основы химической технологии”. В 1980 г. академику В.В. Кафарову было присвоено звание “Почетный нефтехимик СССР”, в 1982 г. ему была присуждена Государственная премия СССР за учебник “Основы массопередачи”, а в 1991 г. В.В. Кафаров получил звание почетного доктора Генуэзского университета и был удостоен Золотой медали имени Д.И. Менделеева АН СССР и Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.



Рис. 3. Москва, Кремль, 13 июля 1984 г. После вручения ордена Ленина Кафарову В.В. (в центре – секретарь Президиума Верховного Совета СССР Кузнецов В.В. и композитор Пахмутова А.Н.).

Виктор Вячеславович Кафаров является кавалером двух орденов Трудового Красного Знамени (1967, 1974 гг.), ордена Ленина (1984 г.), ордена Кирилла и Мефодия I степени (1985 г.), а также ордена Дружбы народов (1994 г.) за большие заслуги в развитии отечественной науки и подготовку высококвалифицированных специалистов.

В 2024 г. исполнилось 110 лет со дня рождения академика В.В. Кафарова. Ему посвящаются статьи, опубликованные в этом номере журнала. Виктора Вячеславовича Кафарова помнят ученики и ученые разных ВУЗов и стран, с которыми он работал, или те, кто учился по его учебникам. Мы верим, что его фундаментальные исследования помогут вновь вывести химическую промышленность на одну из первых позиций в экономике страны.



Рис. 4. Академик В.П. Мешалкин и академик В.В. Кафаров, президиум I Всероссийской научно-технической конференции “Методы кибернетики химико-технологических процессов”, 18 июня 1979 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И КАУСТИКА, ХЛОРА И ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2024 г. В. П. Мешалкин^a, Е. А. Шулаева^{b,*}, Ю. Ф. Коваленко^b,
Н. С. Шулаев^b

^aРХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^bИнститут химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия

*e-mail: eshulaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2024

После доработки 14.10.2024

Принята в печать 30.10.2024

В представленной работе описаны оригинальные компьютерные тренажерные комплексы, отличающиеся от известных цифровых двойников химико-технологических систем, разработанных в программных пакетах таких сред моделирования, как Aspen Plus, Visual Modeler, Unisim Design, HYSYS, ChemCad и др., тем, что математические модели были разработаны для конкретных процессов на основе фундаментальных законов и эмпирических соотношений. Предлагаемые комплексы могут быть использованы для определения способов интенсификации химико-технологических процессов, используя знания параметров технологических сред на “микроуровне”, полученных при моделировании. Описан цифровой двойник процесса полимеризации винилхлорида, позволяющий определять молекулярно-массовое распределение молекул полимера, с учетом распределения температуры полимер-мономерных частиц. Цифровой двойник процесса полимеризации винилхлорида позволяет определять физико-химические свойства поливинилхлорида в процессе полимеризации, будет способствовать проведению анализов режимов технологических процессов, прогнозировать изменение параметров при возникновении нештатных ситуаций, что повысит уровень безаварийности функционирования. Приведено описание цифрового двойника, моделирующего параметры электролизера в производстве едкого натра, хлора и водорода, в основу которого положена математическая зависимость вольт-амперной характеристики от температуры процесса. Использование цифрового двойника процесса электролиза производства едкого натра, хлора и водорода дает возможность моделировать технологические параметры работы электролизера, что позволяет устанавливать оптимальные режимы проведения технологических процессов и прогнозировать изменение параметров при возникновении нештатных ситуаций.

Ключевые слова: цифровой двойник, моделирование, полимер, химико-технологические системы, винилхлорид, полимеризация, инициатор, среднемолекулярный вес, молекулярно-массовое распределение, реактор-полимеризатор, инициатор, электролизер, едкий натр, хлор, водород, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0040357124060023 **EDN:** VJHJMZ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка компьютерных моделирующих программ, имитирующих процессы химической технологии, является актуальной проблемой, решение которой позволяет повысить качество проведения технологических процессов с точки зрения повышения безопасности и надежности, обеспечения энерго- и ресурсосбережения [1–7]. В основе математических моделей, реализуемых в моделирующих программах, лежат основные уравнения термодинамики и массообмена, до-

полненные характерными эмпирическими зависимостями, полученными экспериментально на технологической аппаратуре [8, 9]. В представленной работе описаны оригинальные моделирующие программные комплексы [10, 11], отличающиеся от “Цифровых двойников” химико-технологических систем, разработанных в программных пакетах таких сред моделирования, как Aspen Plus, Visual Modeler, Unisim Design, HYSYS, ChemCad и др., тем, что математические модели были разработаны авторами для конкрет-

ных технологических процессов. Они позволяют определять такие параметры технологических процессов, которые не поддаются прямому измерению, но знание которых необходимо для проведения химических процессов в оптимальных режимах при заданном качестве получаемой продукции. Кроме того, такие комплексы могут быть использованы для определения способов интенсификации химико-технологических процессов, используя знания параметров технологических сред на уровне молекул. В статье описаны две программы моделирования, касающиеся органической и неорганической химии на примере процесса полимеризации винилхлорида и электролиза в производстве едкого натра, хлора и водорода, позволяющие соответственно определять молекулярно-массовое распределение молекул полимера и устанавливать оптимальные режимы проведения технологических процессов с прогнозированием изменения параметров при возникновении внештатных ситуаций [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Компьютерное моделирование технологического процесса органической химии. Одним из наиболее распространенных химических производств органического синтеза является процесс полимеризации винилхлорида (**ВХ**) супензионным способом [13–18], поэтому компьютерное моделирование этого процесса необходимо для определения физико-химических параметров, не поддающихся непосредственным измерени-

ям, определению и поддержанию оптимальных режимов проведения процесса, способствующих безаварийности функционирования. Имитационно-моделирующий комплекс полимеризации ВХ супензионным способом оснащен интерактивной мнемосхемой (рис. 1), двух- и трехмерным режимом отображения установок и технологической аппаратуры, позволяющим пользователю наглядно ознакомиться с конструкцией аппаратов и их характеристиками.

В частности, приводятся характеристики конструктивных параметров реактора-полимеризатора, нагревателей, конденсатора-холодильника, насосов, сепараторов, теплообменников, колонны дегазации, центрифуги и др. Процесс полимеризации ВХ изотермический (в зависимости от заданной степени полимеризации температуру в реакторе-полимеризаторе поддерживают в пределах 50–72°C), поэтому необходимо обеспечение условий отвода тепла реакции, количество которого изменяется во времени в зависимости от рецептуры процесса, в частности от концентрации инициатора полимеризации. Программа, моделирующая процесс полимеризации, позволяет в зависимости от концентрации инициатора процесса полимеризации ВХ (например, тригонокса (дизобутирилпероксида) в пределах 0.062–0.1 мас. % от ВХ) определять при заданной степени конверсии необходимое количество хладагента для обеспечения протекания процесса при заданной температуре.

Из анализа экспериментальных данных (табл. 1) при различных концентрациях инициатора (0,065% масс. от ВХ, 0,077% масс. от ВХ

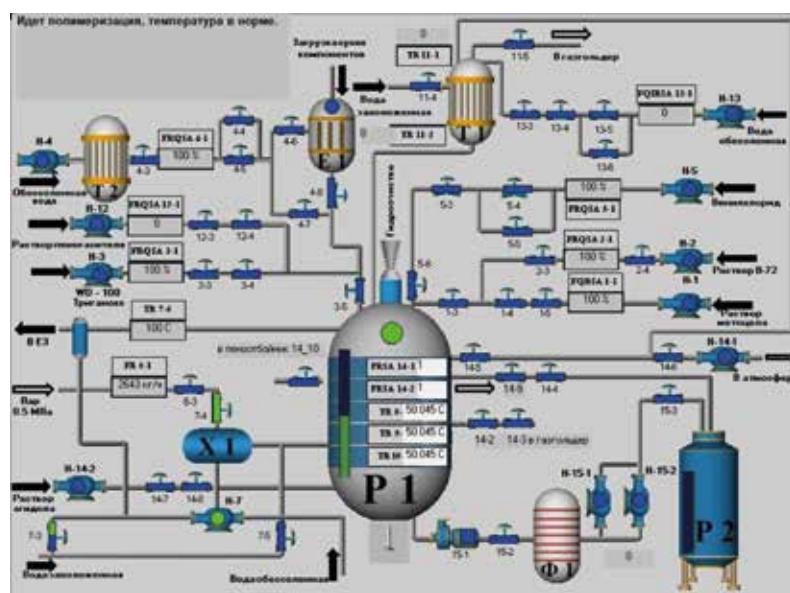


Рис. 1. Интерактивная мнемосхема имитационно-моделирующего комплекса.

Таблица 1. Коэффициенты ряда

Концентрация инициатора, % масс	a_6	a_5	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
0.062	0	0.003	-0.042	0.27	-0.954	1.876	-0.336
0.077	0	-0.018	0.186	0.926	2.36	-2.68	2.327
0.1	0.004	-0.1	0.943	4.483	11.34	-14.3	8.501

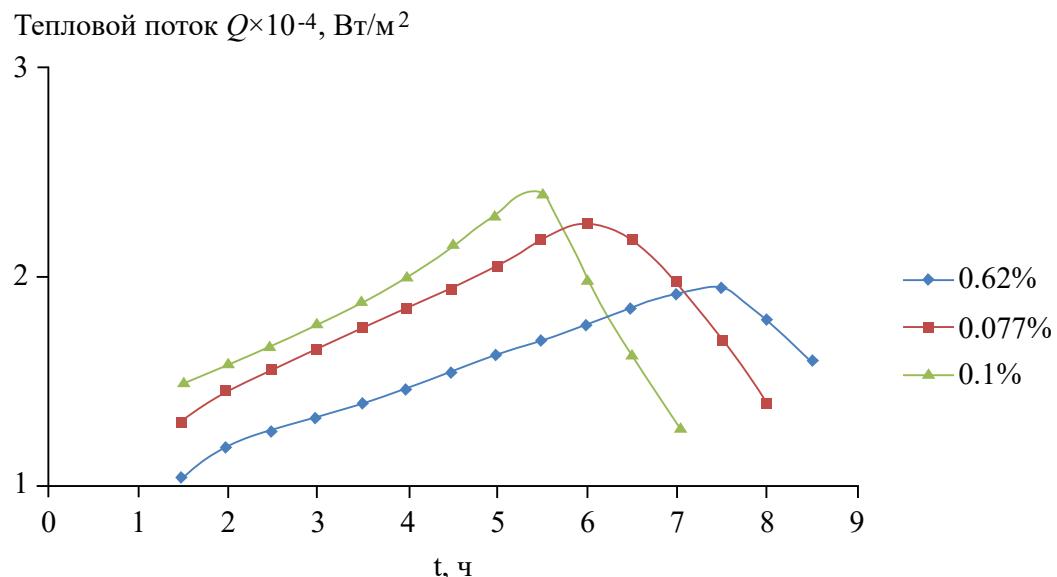


Рис. 2. Зависимость теплового потока от времени полимеризации при концентрациях инициатора (тригонокса): 0.065% масс. от BX, 0.077% масс. от BX и 0.10% масс. от BX.

и 0.10% масс. от ВХ) [17] (рис. 2) следует, что процесс тепловыделения нарастает на начальной стадии полимеризации, достигает максимально-го значения, а затем убывает. Приведенные кри-
вые теплового потока ($\text{Вт}/\text{м}^2$) аппроксимируют-
ся следующей зависимостью от времени (t , ч) (1).

$$Q = \sum_{i=0}^6 a_i t^i. \quad (1)$$

Указанные зависимости используются в моделирующем комплексе для определения расхода хладагента в охлаждающую рубашку реактора, обеспечивающего изотермическое проведение процесса (рис. 3).

Изменение теплового потока в процессе полимеризации приводит к изменению температуры полимер-мономерных частиц ВХ, которая существенно отличается от температуры реак-

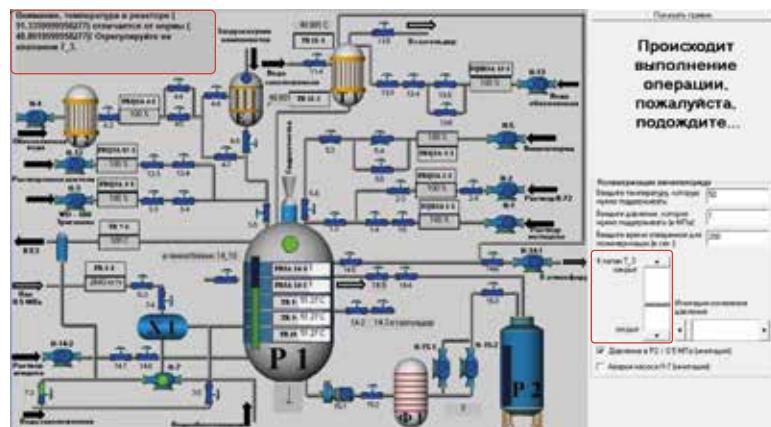


Рис. 3. Регулирование изменения температуры реакционной массы клапаном подачи захоложенной воды.

ционной среды T_c . Из решения стационарного уравнения теплопроводности для сферических полимер-мономерных частиц радиуса R и с коэффициентом теплопроводности λ следует, что температура определяется соотношением

$$T(r) = T_c + \frac{QR}{2\lambda} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right), T_c + \Delta T(r), 0 \leq r \leq R, \quad (2)$$

из которого видно, что температура достигает максимального значения в центре при $r \rightarrow 0$.

В частности, для полимер-мономерных частиц $R = 100$ мкм и $\lambda = 1.25$ Вт/(м·К) зависимость отклонения температуры приведена на рис. 4. Из приведенных графиков следует, что отклонение температуры внутри капли от температуры реакционной смеси может достигать $\sim 10^\circ\text{C}$ при различных концентрациях инициатора (0.065% масс. от BX, 0.077% масс. от BX и 0.10% масс. от BX), что влияет на распределение молекулярной массы молекул полимера.

Имитационно-моделирующий комплекс позволяет исследовать процесс полимеризации при различных температурах и гидродинамических режимах перемешивания, определяющих размер полимер-мономерных частиц в процессе полимеризации и величину молекулярной массы молекул. Из экспериментальных данных [18] следует, что молекулярная масса молекул полимера определяется температурой процесса полимеризации (рис. 5) и изменяется в широких пределах от 250×10^3 г/моль при температуре полимеризации 50°C до 70×10^3 г/моль при температуре $\sim 73^\circ\text{C}$. Такая температурная зависимость молекулярной массы будет влиять на распределение молекулярной массы молекул внутри полимер-мономерной

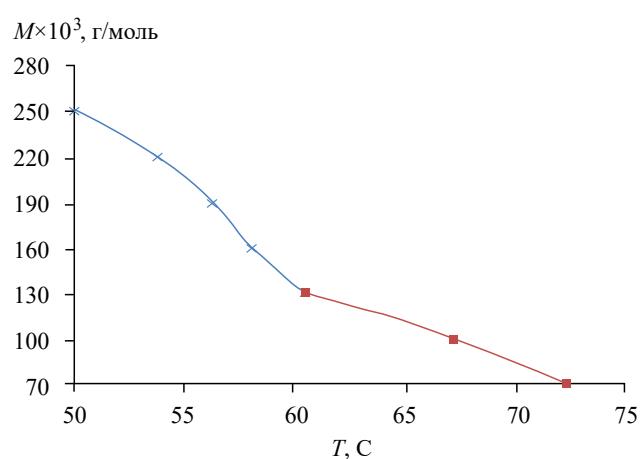


Рис. 5. Зависимость средневесовой молекулярной массы полимера от температуры.

частицы BX в процессе полимеризации, учитывая, что центральная часть полимер-мономерной частицы BX имеет более высокую температуру и, следовательно, меньшую молекулярную массу, чем периферийные области (2).

Имитационно-моделирующий комплекс позволяет определять массовую долю молекул с различной молекулярной массой в частице полимера.

На рис. 6 представлена зависимость объемной доли молекул с различной молекулярной массой в частице полимера радиусом ~ 100 мкм при различной концентрации инициатора процесса полимеризации. Из рисунка видно, что при температуре среды в реакторе 50°C в частицах полимера молекулярная масса молекул будет изменяться в широких пределах от 170×10^3 г/моль до

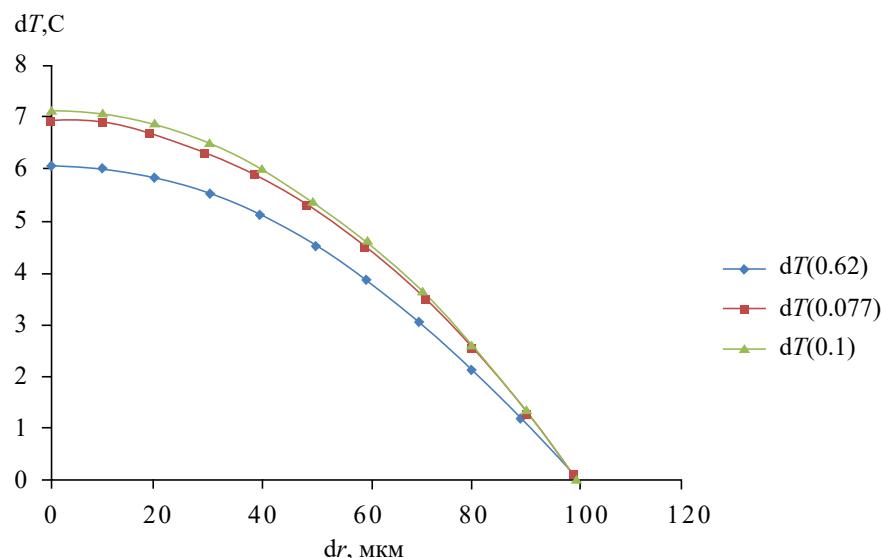


Рис. 4. Зависимость отклонения температуры в капле полимера от радиуса при различных концентрациях инициатора.

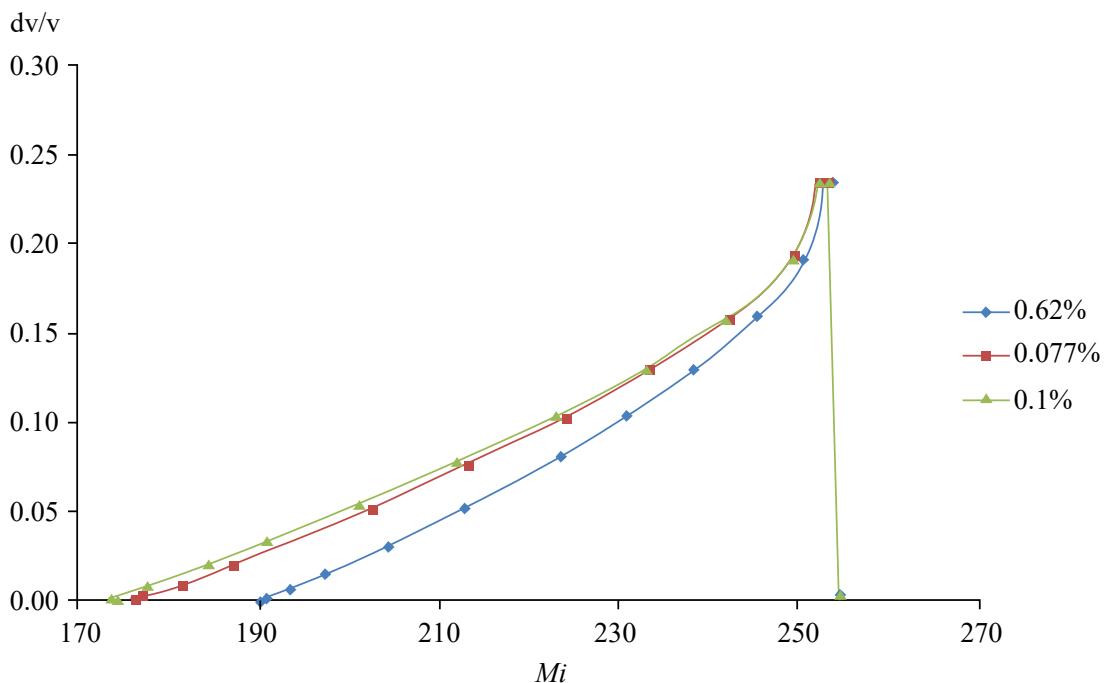


Рис. 6. Зависимость объемной доли молекул с различной молекулярной массой при различной концентрации инициатора.

250×10^3 г/моль, при этом доля молекул с относительно низкой молекулярной массой не превышает 10% (в интервале молекулярных масс порядка 255×10^3 г/моль концентрация молекул резко уменьшается, поэтому в приведенном на рис. 6 масштабе эта часть распределения выглядит как “прямая” линия). Основная доля молекул $\sim 70\%$ будет приходиться на молекулы, с молекулярной массой, соответствующей температуре среды в реакторе-полимеризаторе.

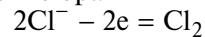
Использование разработанного имитационно-моделирующего комплекса позволит определять физико-химические свойства поливинилхлорида, недоступные прямому измерению в ходе проведения процесса (размеры полимерных частиц, распределение температуры и спектр молекулярных масс), будет способствовать обеспечению оптимальных режимов проведения химических превращений, прогнозировать изменение параметров при отклонении от штатного режима функционирования.

Компьютерное моделирование технологического процесса неорганической химии. Одним из распространенных способов неорганического синтеза является процесс получения едкого натра, хлора и водорода электролитическим способом в электролизерах с ртутным катодом [19, 20]. Поэтому разработка программ моделирования этого процесса представляется актуальной.

Первая стадия процесса получения едкого натра с образованием хлоргаза и амальгамы натрия осуществляется в электролизере, затем амальгама подается в разлагатель, где получается каустическая сода и водород, циркуляция ртути осуществляется насосом.

В электролизере катодом является циркулирующая ртуть, а анод, как правило, выполнен из оксидов рутения и титана, нанесенных на титановую основу.

Основным целевым процессом на аноде является разряд ионов хлора

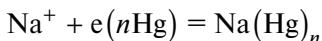


Одновременно с этим на аноде и в объеме электролита в результате электрохимических и химических реакций могут протекать и побочные процессы с потерей целевых продуктов электролиза и тока.

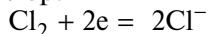
Деполяризация ионов натрия на катоде связана со способностью натрия легко образовывать в различных стехиометрических соотношениях амальгаму, которая хорошо растворяется в избытке чистой ртути и диффундирует с ее поверхности в глубинные слои. Чем быстрее в процессе электролиза идет обеднение поверхности ртутного катода натрием в результате диффузии, тем выше эффект деполяризации. Так как скорость разряда ионов натрия обычно опережает скорость диффузии его в слое ртути, концентрация

амальгамы с течением времени может возрастать до величины, при которой сопутствующее этому повышение потенциала катода сделает возможным разряд ионов водорода. Поэтому при промышленной реализации процесса ограничивают концентрацию амальгамы (0.2~0.3%) при непрерывном выводе ее из зоны электролиза. Не менее важно, чтобы поверхность ртути была гладкой, гомогенной.

Основным процессом на катоде ртутного электролизера, отвечающим целям промышленного электролиза, является разряд ионов натрия.



На катоде возможно протекание и побочных реакций. Так, при малом межэлектродном расстоянии, к которому в целях экономии электроэнергии стремятся в практических условиях, прианодные слои электролита, насыщенные хлором, могут достигать катода, где и будет восстанавливаться хлор.



Это влечет за собой потери тока, поэтому в промышленном электролизе необходимо создавать условия, подавляющие возможность катодного восстановления хлора.

Как следует из стехиометрии химических реакций и закона сохранения электрического заряда при прохождении через электролизер заряда 1000 Ач (3.6×10^6 Кл) выделяется 1.323 кг хлора (Cl), 0.0376 кг водорода (H₂) и 1.492 кг едкого натра (NaCl).

Для создания компьютерно-имитационного комплекса, моделирующего функционирование электролизера, необходима математическая мо-

дель, связывающая технологические (ток, напряжение, температура и др.) параметры с конструкцией электролизера.

В работе [12] получено соотношение для определения электрического тока между анодом и катодом в зависимости от конструктивных и технологических параметров электролизера:

$$I = \frac{n_i e^2 S}{\mu d} \left(\frac{\epsilon_0 k T}{6 \pi \rho_e} \right)^{\frac{1}{2}} U, \quad (3)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости электролита; $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд; ρ_e – дипольный момент молекул воды (H₂O); $\epsilon_0 = 8.86 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная постоянная температура электролиза, К.

Из последнего уравнения следует, что зависимость тока в электролизере определяется как конструктивными параметрами, в частности, площадью анода и катода S , расстоянием между электродами d , так и технологическими параметрами: n_i – концентрацией рассола и его температурой T , μ – динамической вязкостью. Формула (3) позволяет также определять температурную зависимость вольт-амперной характеристики электролизера с учетом изменения вязкости электролита при изменении температуры (рис. 7). Зная зависимость тока от конструктивных и технологических параметров, можно определить производительность электролизера и удельные затраты энергии G (Дж/кг) (рис. 8, 9):

$$G_{\text{Cl}} = \frac{U}{k_{\text{Cl}}}, \quad G_{\text{H}} = \frac{U}{k_{\text{H}}}, \quad G_{\text{NaOH}} = \frac{U}{k_{\text{NaOH}}}, \quad (4)$$

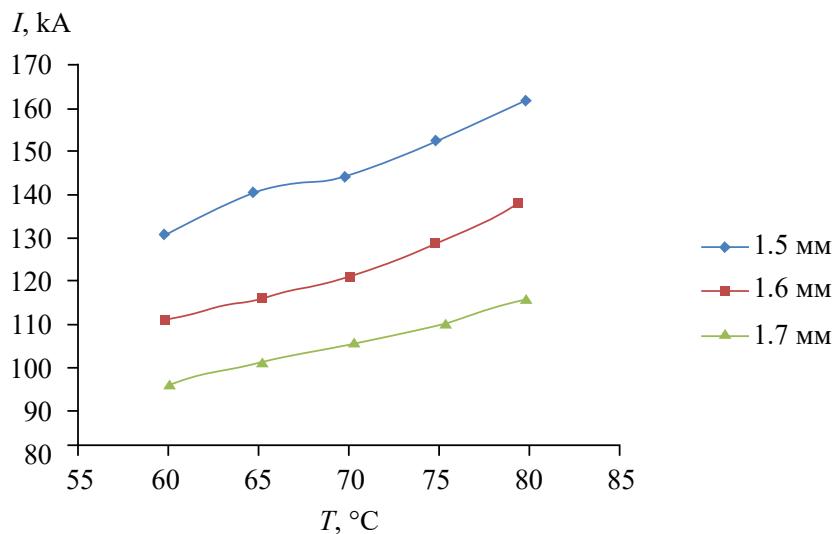


Рис. 7. Зависимость силы тока на электролизере от температуры при фиксированных значениях межэлектродных расстояний и напряжении 3.65 В.

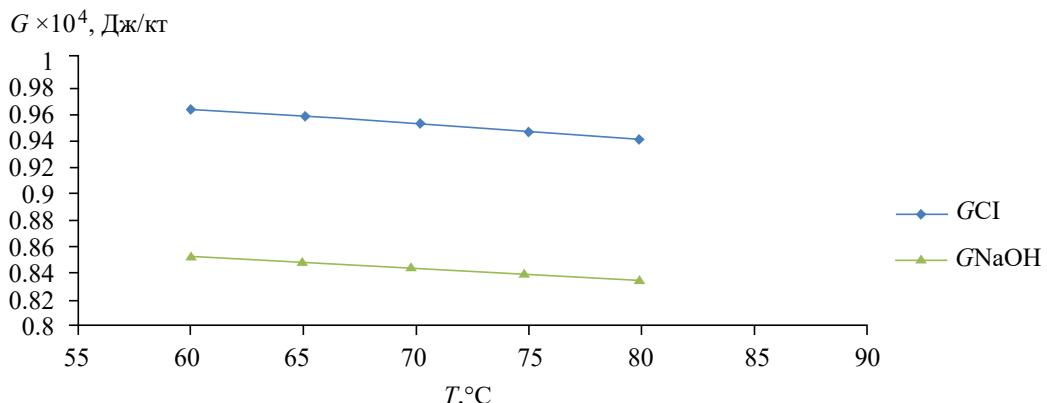


Рис. 8. Удельные затраты энергии G для хлора и едкого натра.

где U – напряжение между электродами электролизера; $k_{\text{Cl}} = 3.675 \times 10^{-7}$ кг/Кл; $k_{\text{H}} = 1.044 \times 10^{-8}$ кг/Кл; $k_{\text{NaOH}} = 4.144 \times 10^{-7}$ кг/Кл.

Из формулы (3) следует, что при заданном значении тока в электролизере напряжение на электродах определится по формуле

$$U = \frac{\mu d}{n_i e^2 S} \left(\frac{6\pi \rho_e}{\epsilon_0 k T} \right)^{\frac{1}{2}} I. \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что с увеличением температуры электролита напряжение уменьшается.

На рис. 10 приведена температурная зависимость напряжения при фиксированных значениях тока при межэлектродном расстоянии 5 мм.

Полученные зависимости реализованы в имитационном моделирующем комплексе “Стадия электролиза производства едкого натра, хлора и водорода” (рис. 11).

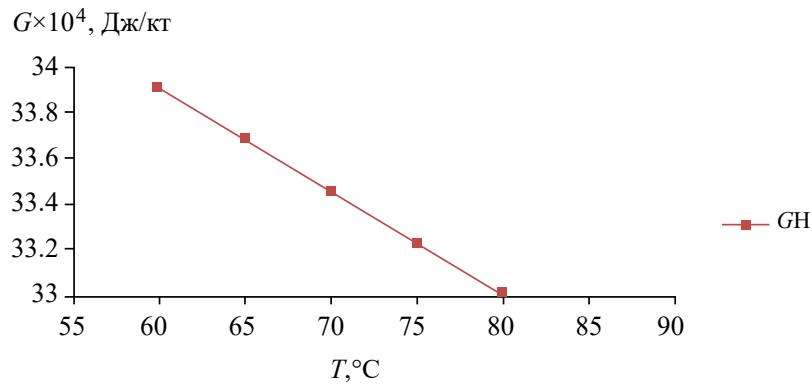


Рис. 9. Удельные затраты энергии G для водорода.

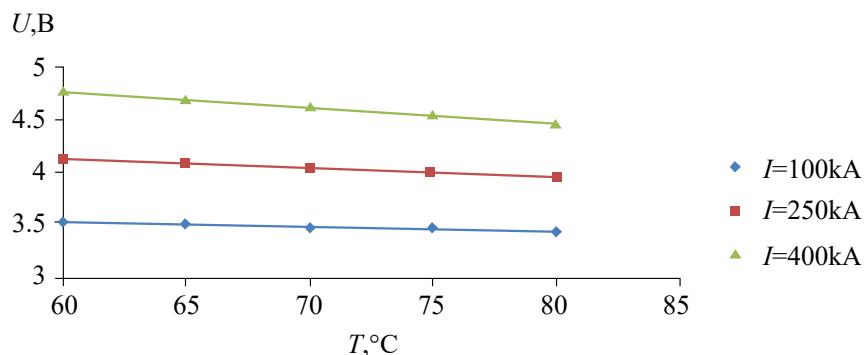


Рис. 10. Зависимость напряжения на электролизере от температуры при фиксированных значениях силы тока и межэлектродном расстоянии 5 мм.

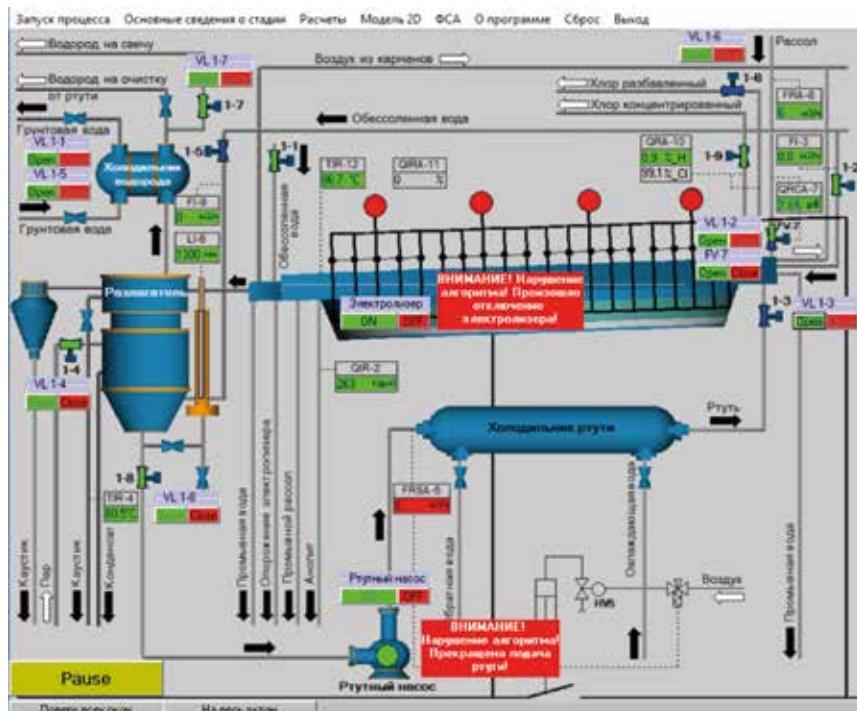


Рис. 11. Моделирующий комплекс “Стадия электролиза производства едкого натра, хлора и водорода”.

Использование разработанного имитационно-моделирующего комплекса будет способствовать обеспечению оптимальных режимов проведения технологических процессов, прогнозировать изменение параметров при возникновении нештатных ситуаций, что повысит уровень безаварийности функционирования.

В обучающем и контролирующем режимах работы с помощью имитационно-моделирующего комплекса можно оперативно оценить уровень подготовки персонала, а также при необходимости провести их обучение на основе включенных в него модулей виртуального воспроизведения технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование технологических процессов является неотъемлемой частью технологического регламента, способствующее проведению процессов при оптимальных условиях, обеспечивающих качество продукции и безаварийность функционирования. Основным достоинством математического моделирования является то, что оно позволяет с достаточной точностью определять такие параметры процессов, которые не поддаются прямому измерению, но знание которых необходимо для обеспечения качества получаемого продукта, экономии энергетических и материальных затрат.

При моделировании полимеризационных процессов важно учитывать распределение температуры внутри полимер-мономерных частиц, влияющих на молекулярно-массовое распределение полимерных молекул.

При описании процессов электролиза необходимо учитывать температурную зависимость вольт-амперной характеристики, определяющей энергетические затраты процесса. Все перечисленные выше факторы позволяют сделать вывод о перспективности и необходимости разработки компьютерных моделирующих программ, адекватно описывающих реальные химико-технологические процессы.

Компьютерное моделирование позволяет формировать рекомендации для повышения энергоресурсосбережения технологических процессов благодаря возможности определения параметров на “микроуровне”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>G</i>	удельные затраты энергии, Дж/кг;
<i>I</i>	электрический ток между анодом и катодом электролизера, А;
<i>Q</i>	тепловой поток (Вт/м ²);
<i>R</i>	радиус сферических полимер-мономерных частиц, мкм;
<i>S</i>	площадь анода и катода, м;
<i>T</i>	абсолютная постоянная температура элек-

T_c	тролита, К;
U	температура реакционной среды, К;
a	напряжение между электродами электролизера, В;
d	коэффициент ряда;
e	расстояние между электродами, м;
k	элементарный заряд, Кл;
k_{Cl}	постоянная Больцмана, Дж/К;
k_H	расходные нормы по заряду для хлора, кг/Кл;
k_{NaOH}	расходные нормы по заряду для водорода, кг/Кл;
p_e	расходные нормы по заряду для едкого натра, кг/Кл;
n	дипольный момент молекул воды (H_2O), Кл/м;
$r \rightarrow 0$	концентрация рассола, кг/м ³ ;
t	радиус сферических полимер-мономерных частиц в центре, мкм;
ε_0	время, ч;
λ	электрическая постоянная, Ф/м;
μ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
	коэффициент динамической вязкости электролита, Па·с.

ИНДЕКСЫ

i индекс ряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991.
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1985.
3. Кафаров В. В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1991.
4. Кафаров В.В., Перов В.Л., Иванов В.А., Бобров Д.А. Системный подход к оптимальному проектированию химико-технологических систем // Теорет. основы хим. технологии. 1972. Т. 6. № 5. С. 908.
5. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисок О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009.
6. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропия и вариационные методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988.
7. Дозорцев В.М. Компьютерные тренажеры для обучения операторов технологических процессов. М.: СИНТЕГ, 2009.
8. Шулаева Е.А. Совершенствование технологических производств на основе моделирования процессов химических технологий: монография. Уфа: Изд-во "Нефтегаз. дело", 2018.
9. Коваленко Ю.Ф., Шулаева Е.А., Шулаев Н.С. Применение поливинилхлорида для нанокомпозитов (анализ и оптимизация показателей качества) // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15. № 6. С. 519. [Kovalenko Ju.F., Shulaeva E.A., Shulayev N.S. Application of polyvinyl chloride for nanocomposites (analysis and optimization of quality indicators) // Nanotechnologies in construction. Eng. 2023. V. 15. № 6. P. 519.]
10. Шулаева Е.А., Коваленко Ю.Ф., Шулаев Н.С. Имитационно-моделирующий комплекс технологического процесса неорганической химии (производство едкого натра, хлора и водорода электролитическим методом). Свид. о гос. рег. пр. для ЭВМ № 2017661819 РФ. 2017.
11. Шулаева Е.А., Коваленко Ю.Ф. Моделирование и расчет технологической аппаратуры производства поливинилхлорида суспензионным способом. Свид. о гос. рег. пр. для ЭВМ № 2024667117 РФ. 2024.
12. Shulaeva E.A., Shulayev N.S., Kovalenko Ju.F. Modeling of the process of electrolysis production of caustic, chlorine and hydrogen // International Conference on Information Technologies in Business and Industry 2016 IOP Publishing IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 803. 2017. 012148.
13. Павлюкевич Н.В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах // Сб. тр. Ин-та тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАНБ. Минск, 2003. С. 140.
14. Павлов В.П., Кулов Н.Н., Керимов Р.М. Совершенствование химико-технологических процессов на основе системного анализа // Теор. основы хим. техн. 2014. Т. 48. № 2. С. 131.
15. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтеперерабатывающей технологии. 3-е изд. М.: Химия, 1987.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: 4-е изд., перераб. и доп.: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007.
17. Ульянов В.М., Гуткович А.Д., Шебырев В.В. Технологическое оборудование производства суспензионного поливинилхлорида: Монография. Н. Новгород, 2004.
18. Получение и свойства поливинилхлорида. Под ред. Е.Н. Зильbermana. М.: Химия, 1968.
19. Якименко Л.М., Пасманик М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорных продуктов. М.: Химия, 1976.
20. Афанасьева Р.А. Новые направления в производстве хлора, каустической соды и конструирования электролизеров // Хим. технология. 2006. № 3. С. 18.

МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КАТОДА ПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. Э. М. Кольцова^{a,*}, В. А. Василенко^a, А. В. Женса^a, [В. А. Богдановская]^b, М. В. Радина^b

^aРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: koltsova.e.m@muctr.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 06.07.2024

Принята в печать 30.09.2024

Представлена математическая модель деградации активной поверхности платинового катализатора в составе водородно-воздушного (кислородного) топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом. Математическая модель представляет собой систему интегро-дифференциальных уравнений, решаемых методом конечных разностей. Модель учитывает явления: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц (за счет осаждения и миграции, созревания по Оствальду, коалесценции наночастиц платины на поверхности углеродного носителя), диффузию ионов платины в иономере и их внедрение в мембрану. Расчеты проводили для платиновых катализаторов двух типов: коммерческой моноплатиновой системы, синтезированной на саже, и катализитической системы, синтезированной на углеродных нанотрубках. В результате моделирования получены данные по распределению частиц платины по размерам и значениям площади электрохимически активной поверхности в зависимости от времени ускоренного стресс-тестирования. Выявлен преобладающий механизм деградации катализатора – коалесценция наночастиц платины. Модель позволяет прогнозировать срок службы топливного элемента.

Ключевые слова: математическое моделирование, топливный элемент, мембранный-электродный блок, активный слой катода, деградация катализатора

DOI: 10.31857/S0040357124060035 EDN: VJENHS

ВВЕДЕНИЕ

Все больше стран взяли на себя обязательство стать углеродно-нейтральными. Технологии экологически чистой энергии, включая возобновляемые источники энергии, такие как топливные элементы (ТЭ), способствуют достижению поставленных общемировых целей по сокращению выбросов [1].

Актуальной проблемой при эксплуатации ТЭ является увеличение их рабочего ресурса. Разработка катализаторов для топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭПЭ) является приоритетным направлением развития данных источников тока. Особое внимание исследователей направлено на повышение активности и стабильности катализаторов.

В настоящее время платиновые катализаторы на углеродных носителях (сажах) являются единственной коммерциализируемой катализитической системой, которая обеспечивает доста-

точно успешное функционирование водородно-воздушных ТЭПЭ, несмотря на высокую стоимость и недостаточную коррозионную устойчивость в процессе эксплуатации. Деградация платиносодержащего катализатора в составе активных слоев (АС) электродов в ТЭПЭ, особенно на катоде, обусловлена агрессивной средой: полимерный электролит с высокой кислотностью, атмосфера кислорода, повышенная (60–80°C) температура – вызывают растворение платины и окислительную деградацию углеродного носителя.

Моделирование и проектирование имеют решающее значение при разработке оптимальных системных инженерных решений. В настоящее время для описания работы ТЭ сформулировано большое количество математических моделей. Часть моделей представлена в обзора [2–4]. Основное внимание уделяется моделированию механизмов деградации ТЭ с полимерным электролитом и связи между моделями, описывающими

производительность ТЭ и деградацию катализатора.

Известны 4 механизма деградации активной поверхности платины на электродах ТЭ [5]:

1) рост частиц платины вследствие созревания по Оствальду, основанного на укрупнении отдельных наночастиц платины на поверхности носителя (углерода); укрупнение происходит за счет электрохимического растворения малых частиц платины, диффузии растворенных малых частиц к большим частицам в фазе иономера и реосаждения растворенной платины на больших частицах. Механизм созревания по Оствальду подробно описан в работе [2]. Движущей силой является разница в электрохимическом потенциале между частицами различных размеров;

2) коалесценция частиц вследствие миграции наночастиц платины;

3) осыпание наночастиц платины с поверхности углеродного носителя из-за его разрушения в результате коррозии и дальнейшая агломерация частиц;

4) растворение и переосаждение монокристаллов платины в иономере и мемbrane в результате химического восстановления ионов платины молекулами водорода, проникающими через мембрану, что приводит к потере платины, входящей в состав активного слоя на катоде и участвующей в электрохимической реакции восстановления кислорода.

При моделировании деградации ТЭТПЭ большинство авторов предполагают, что основные массовые потери платины возникают вследствие ее электрохимического растворения [6–10]. В работе [7] предложенная модель описывает процессы электрохимического растворения платины, образования и химического растворения оксида платины. В [8] предложена модель, учитывающая электрохимическое растворение и повторное осаждение платины на катоде, перенос ионов платины за счет диффузии и химическое восстановление ионов платины в мемbrane водородом, проникающим со стороны анода. Авторы [9] предложили модель, сочетающую теорию неидеального твердого раствора для растворения платины с динамикой изменения размера частиц с учетом роста частиц за счет созревания по Оствальду и коалесценции. Отмечено, что рост размера частиц происходит в первую очередь из-за коалесценции частиц платины, а не вследствие реосаждения. Авторы [9] предполагают, что коррозия углеродного носителя также может играть активную роль в агломерации частиц платины.

Механизм созревания по Оствальду, приводящий к укрупнению частиц на основе платины

на углеродном носителе, также учитывается в [10–14]. Авторы [15–16] для описания деградации активной поверхности платины катализатора катода ТЭ применяли модель деградации, предложенную в [10], учитывающую созревание по Оствальду, растворение платины и ее повторное осаждение. Выявлено, что потеря активной поверхности неравномерна по всему катализитическому слою. В исследовании [17] представлена и проверена одномерная модель старения двухкомпонентного катализатора катода ТЭ на основе сплава Pt-Co. В основе лежит модель, предложенная в [16], а точность модели подтверждена экспериментальными результатами, полученными в [13]. В [18] при моделировании деградации активной поверхности катализатора так же, как и в [14], учитывали потери за счет растворения платины и созревания по Оствальду. Прогнозы показали, что значение площади активной поверхности уменьшается на 33% через год и на 65% через 10 лет работы ТЭ.

Коалесценция и миграция платины рассматриваются в [19, 20]. С применением метода электронной томографии авторы выявили, что старение катализаторов в нормальных условиях эксплуатации ТЭ приводит к укрупнению наночастиц в основном за счет коалесценции, что, в свою очередь, приводит к потере производительности. Было отмечено, что наблюдаемые события коалесценции являются результатом миграции наночастиц на углеродном носителе во время циклирования потенциала.

В нашей предыдущей работе [21] прогноз падения активной поверхности платинового катализатора описывался уравнением регрессии, а в [22] основным механизмом являлась коалесценция.

Мы также предложили новую модель [23], которая впервые рассматривает одновременно пять явлений: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц за счет созревания по Оствальду, миграцию наночастиц вдоль углеродного носителя, коалесценцию мелкодисперсных частиц, диффузию ионов платины в иономере и их проникание в мембрану. Математическая модель представляет собой систему интегро-дифференциальных уравнений. Модель основана на аппарате механики гетерогенных сред (применительно к процессам растворения, роста, коалесценции частиц), разработанным и описанным в трудах научной школы академика В.В. Кафарова [24–26].

В данной работе мы развили этот подход и приводим численный метод решения (с высоким порядком аппроксимации) интегро-дифферен-

циальных уравнений математической модели деградации активной поверхности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕГРАДАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА КАТОДА

Экспериментальные исследования по изучению механизмов деградации платиновых катализаторов проводились в ИФХЭ РАН [27–29]. В работе [28] подробно приведены методики проведения экспериментов, в том числе полийный метод синтеза моноплатинового катализатора на углеродных нанотрубках (УНТ), методики подготовки электродов для модельных измерений, формирования мембранны-электродных блоков (МЭБ), проведения ускоренного стресс-тестирования (УСТ).

Проведено исследование синтезированных платиновых систем в условиях электрохимического (циклизование потенциала) воздействия в составе МЭБ ТЭ. Были получены разрядные кривые для экспериментов с различными типами электрокатализаторов в составе МЭБ рабочей поверхностью (площадью электрода, \dot{S}) 25 см². Испытания МЭБ проводили на стендах Arbin и ElectroChem. При проведении экспериментов МЭБ помещали между двумя газодиффузионными слоями (Sigracet 10BC) в испытательные ячейки ElectroChem. Характеристики МЭБ определяли по разрядным вольт-амперным кривым для водородо-воздушных (кислородных) ТЭ, записанным в гальваностатических условиях. При скорости развертки потенциала 0.1 В/с эти условия близки к стационарным. Испытания МЭБ проводили при 100% увлажнении газов, при температуре ячейки 65°C в среде водород – воздух при избыточном давлении 1 ати и в условиях водород-кислород при давлении 1 ати. Для определения величины электрохимически активной поверхности катализатора в АС катода записывали циклические вольт-амперограммы (ЦВА) в инертной атмосфере. Для этого через катодное пространство пропускали инертный газ (азот), а через анодное пространство – чистый водород при 100% увлажнении газов. Анод выполнял роль вспомогательного электрода и электрода сравнения, относительно которого регистрировали ЦВА на катоде. Измерению ЦВА предшествовала пропускка катода инертным газом при фиксированном значении потенциала 0.2 В в течение 1 часа для удаления остатков кислорода из АС.

Значение активной поверхности катализатора (S) рассчитывали по уравнению:

$$S = 10 \frac{Q_H}{Q_H^0 g_{Pt} \dot{S}}, \quad (1)$$

где Q_H^0 – количество электричества, затраченного на десорбцию монослоя атомов водорода с 1 см² гладкой платины (0.21 мКл/см² Pt).

Толщину АС катода δ определяли по зависимости:

$$\delta = Ag_C, \quad (2)$$

где g_C – количество углерода в активном слое катода, A – коэффициент, соответствующий толщине АС в расчете на 1 мг углерода ($A = 28 \text{ мкм} / (\text{мг}_C / \text{см}^2_{AC})$).

УСТ МЭБ проводили путем многократного наложения треугольных импульсов напряжения. Циклизование потенциала проводили в интервале 0.6–1.3 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с при температуре 65°C. Оценку активности и величины поверхности катодного катализатора проводили после выхода ТЭ на режим и периодически после определенного числа циклов, вплоть до пропускания 2000 циклов. Общее омическое сопротивление МЭБ для дальнейшего учета омических потерь определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса на установке Solartron SI 1287. Измерения проводили на МЭБ до начала деградационного воздействия и после наложения серий из 1000 циклов. Как показали результаты проведенных экспериментов, сопротивление мембраны сохранялось приблизительно постоянным. Проницаемость мембраны по водороду в токовом эквиваленте определяли в режиме, описанном для записи ЦВА. Потенциал поддерживали равным 0.45–0.50 В, что соответствует предельному току окисления водорода, проникающему через мембрану с анода на катод. Полученную величину тока считали предельными потерями, вызванными кроссовером водорода, и использовали для прогнозирования состояния мембраны.

Полученные результаты экспериментальных исследований суммированы в табл. 1.

При циклизации в интервале напряжений 0.6–1.3 В активная поверхность коммерческого катализатора после 2000 циклов составляет $14.6/57 = 26\%$, т.е. уменьшилась на 75%. У синтезированного катализатора 20 Pt/УНТ+15% XC72 поверхность после циклизации составляет $14.5/20.3 = 71\%$, т.е. в данном случае уменьшилась на 29%.

Таким образом, наблюдается более высокая стабильность катализаторов, синтезированных на УНТ при испытаниях методом УСТ. Снижение напряжения ячейки при плотности тока 0.5 А/см² для катализатора на УНТ существенно меньше.

Таблица 1. Циклирование МЭБ с катодами на основе коммерческой и синтезированной на УНТ катализитической системы. Состав активного слоя катода: 0.40–0.50 мг_{Pt}/см². Состав анода для всех случаев HiSPEC 60 Pt/C, 0.3 мг_{Pt}/см²

Катализатор катода МЭБ // g, мг _{Pt} /см ²	Число циклов <i>N</i>	<i>S</i> , м ² /г	<i>U</i> , В (<i>i</i> = 0/5 мА/см ²), воздух, 1 ати	<i>U_N – U₀</i> , мВ	<i>R_{omh}</i> , мОм × см ²
20 Pt/C (E-ТЕК) // 0.4	0	57.0	0.738	0	89.5
	1000	22.8	0.719	19	90.5
	2000	14.6	0.689	49	82.75
20 Pt/УНТ + 15% XC72 // 0.5	0	20.3	0.713	0	84.5
	1000	16.7	0.705	8	83.5
	2000	14.5	0.695	18	84.5

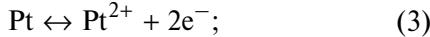
Высокая устойчивость синтезированных на УНТ катализаторов подтверждается результатами анализа структурных и морфологических параметров катализаторов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [27].

Дополнительным фактором снижения активности коммерческого катализатора при циклировании может быть блокировка нанопор (10–100 нм) углеродного носителя вследствие его разрушения. Что приводит к уменьшению объема пор, доступного для диффузии молекул кислорода [30].

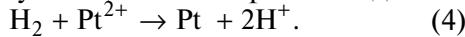
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

При моделировании предполагали, что на катоде протекают следующие реакции, связанные с деградацией активной поверхности катализатора:

электрохимическая реакция растворения/реосаждения платины:



взаимодействие ионов платины с молекулами водорода, поступающими со стороны анода:



Скорости прямой (*W₁*, моль/(м²·с)) и обратной (*W₋₁*, моль/(м²·с)) электрохимической реакции (1) определяли при помощи выражений (5)–(6):

$$W_1 = \frac{i_1}{nF} = k_1 a_{\text{Pt}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT}(E_m - E_s - U)\right), \quad (5)$$

$$W_{-1} = \frac{i_{-1}}{nF} = k_{-1} \left(\frac{C_{\text{Pt}^{2+}}}{C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT}(E_m - E_s - U)\right). \quad (6)$$

Разность потенциалов платины в металлической фазе *E_m* и растворенной (ионной) фазе *E_s* – потенциал электрода.

Выражение для определения термодинамически обратимого электродного потенциала реакции (3) имеет вид:

$$U = U^{eq} - \frac{\Delta\mu_{\text{Pt}}}{2F}. \quad (7)$$

Для определения электрохимического потенциала использовали уравнение Кельвина, предложенное авторами [7]:

$$\Delta\mu_{\text{Pt}} = \frac{\sigma_{\text{Pt}} M_{\text{Pt}}}{l_{\text{Pt}}}. \quad (8)$$

Это соотношение учитывает влияние поверхностного натяжения кристаллита платины на равновесный потенциал. Поскольку частицы платины становятся больше, сдвиг в химическом потенциале платины уменьшается.

При выводе уравнения, характеризующего изменение числа частиц платины от времени, считали, что частицы платины могут отрываться от углеродного носителя, коалесцировать, растворяться в результате электрохимической реакции и реосаждаться (кристаллизоваться) по механизму Оствальда.

Пусть *N* – число кристаллитов платины с размерами от *l* до *l+dl*, тогда $\phi(t, x, l)$ – плотность функции распределения частиц платины по размерам:

$$\phi(t, x, l) dl = N[l, l+dl]. \quad (9)$$

Уравнение, описывающее скорость уменьшения кристаллита платины за счет электрохимического растворения η_1 , м/с, имеет вид:

$$\eta_1 = \frac{dl}{dt} = -\frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_1. \quad (10)$$

Уравнение, описывающее скорость роста кристаллита платины за счет электрохимического осаждения по Оствальду η_2 , м/с, имеет вид:

$$\eta_2 = \frac{dl}{dt} = \frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_{-1}. \quad (11)$$

Получено уравнение (12), характеризующее изменение числа частиц платины от времени:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi\eta_1}{\partial l} + \frac{\partial\phi\eta_2}{\partial l} &= D_{\text{Pt}} \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \\ &+ \int_0^l \frac{1}{2^{1/3}} K\left(\mu, \sqrt[3]{l^3 - \mu^3}\right) \phi(\mu) \phi\left(\sqrt[3]{l^3 - \mu^3}\right) d\mu - \\ &- \phi(l) \int_0^L K(\mu, l) \phi(\mu) d\mu, \end{aligned} \quad (12)$$

где D_{Pt} – коэффициент диффузии частиц платины, $\text{м}^2/\text{с}$; μ (μ -фаза) – совокупность частиц, размеры которых принадлежат отрезку $[\mu, \mu + d\mu]$; $K(\mu, l)$ – константа агрегации (коалесценции), характеризующая вероятность агрегации (коалесценции) частиц размерами μ и l .

В уравнении (12) второе и третье слагаемые в левой части характеризуют изменение числа наночастиц платины за счет электрохимического растворения (второй член) и реосаждения (третий член). В правой части первое слагаемое характеризует миграцию наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, второе и третье характеризуют изменение числа частиц за счет коалесценции. Второе слагаемое в правой части характеризует слияние частиц размерами $\sqrt[3]{l^3 - \mu^3}$ и μ , третье слагаемое характеризует уменьшение числа частиц размером l за счет их агрегации (коалесценции) со всеми другими частицами.

Уравнение изменения концентрации ионов платины Pt^{2+} в иономере записывается в виде выражения:

$$\frac{\partial c_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial x} = D_{\text{Pt}^{2+}} \frac{\partial^2 c_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial x^2} - 4\pi \frac{\rho_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} \int_0^L \phi(\eta_1 + \eta_2) l^2 dl, \quad (13)$$

где v – скорость миграции ионов платины ($\text{м}/\text{с}$):

$$v = -\frac{2D_{\text{Pt}^{2+}} F}{RT} \frac{\partial E_s}{\partial x}. \quad (14)$$

Уравнение (13) учитывает диффузию ионов Pt^{2+} в полимерную мембрану со стороны АС (первое слагаемое в правой части), миграцию под влиянием электрического поля (второе слагаемое) и образование/расход за счет электрохимического растворения платины.

Уравнения (12) и (13) решали конечно-разностным методом. Программный модуль реализован авторами на языке программирования C++.

Для решения уравнений заданы начальные и граничные условия.

Начальное условие для уравнения (12):

$$\phi(t=0, x, l) = \phi^\circ(x, l). \quad (15)$$

Граничные условия для уравнения (12):

$$\phi(t, x, l=L) = 0, \quad (16)$$

$$\phi(t, x, l=l_n) \eta(t, x, l=l_n) = I_n, \quad (17)$$

$$I_n = k_n \left(\frac{C_{\text{Pt}^{2+}}}{C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}} \right)^{m_l}, \quad (18)$$

где l_n – размер зародыша первичной частицы, м ;

I_n – скорость зародышеобразования, $\text{м}/\text{с}$; k_n – константа скорости зародышеобразования, $\text{м}/\text{с}$.

Для нахождения решения на границах АС задаются граничные условия 2-го рода:

$$D_{\text{Pt}} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (19)$$

$$D_{\text{Pt}} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = 0. \quad (20)$$

Начальное условие для уравнения (13):

$$C_{\text{Pt}^{2+}}(t=0, x) = C_{\text{Pt}^{2+}}^0(x). \quad (21)$$

Граничные условия для уравнения (13):

$$D_{\text{Pt}^{2+}} \frac{\partial C_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (22)$$

$$D_{\text{Pt}^{2+}} \frac{\partial C_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = W_2. \quad (23)$$

Считали, что водород находится в мемbrane в избытке, тогда скорость реакции взаимодействия ионов платины с молекулярным водородом (4) W_2 можно записать следующим образом:

$$W_2 = k_2 \left(C_{\text{Pt}^{2+}} \right)^{m_2}. \quad (24)$$

Для записи разностной схемы, аппроксимирующей уравнение (12), вводится трехмерная разностная сетка: время t , координата по толщине АС x , размер частицы l .

Для решения системы уравнений (12–13) использовали разностные схемы, дающие второй порядок аппроксимации по времени и пространственной переменной $O(\Delta t^2, \Delta x^2)$ и первый порядок по переменной l $O(\Delta l)$: для уравнения (12) – схема расщепления (предиктор-корректор); для уравнения (13) – схема Кранка–Николсона, второго порядка аппроксимации по переменным t, x : $O(\Delta t^2, \Delta x^2)$.

Предиктор. Предиктор работает от n шага по времени до $n + 1/2$; на предикторе добиваются устойчивости, все подсхемы предиктора являются абсолютно устойчивыми.

1-я подсхема предиктора:

$$\frac{\phi_{ij}^{n+1/6} - \phi_{ij}^n}{\Delta t / 2} - \frac{\phi_{ij+1}^{n+1/6} \left| \eta_{l_{ij+1}}^n \right| - \phi_{ij}^{n+1/6} \left| \eta_{l_{ij}}^n \right|}{\Delta l} = 0. \quad (25)$$

2-я подсхема предиктора:

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{ij}^{n+1/3} - \phi_{ij}^{n+1/6}}{\Delta t / 2} + \frac{\phi_{ij}^{n+1/3} \eta_{2_{ij}}^n - \phi_{ij-1}^{n+1/3} \eta_{2_{ij-1}}^n}{\Delta l} = \\ = \sum_{k=1}^{\tilde{j}} K \left(k, \sqrt[3]{j^3 - k^3} \right) \phi_{ik}^{n+1/6} \phi_{ij-k}^{n+1/6} \Delta l - \\ - \phi_{ij}^{n+1/3} \sum_{k=1}^{N_L} K(k, j) \phi_{ik}^{n+1/6} \Delta l, \end{aligned} \quad (26)$$

где i – индекс по пространственной координате x ; j , k – индексы по размерной координате; n – индекс по временной координате t ; \tilde{j} – индекс, соответствующий размеру $\frac{j}{2^{1/3}}$.

3-я подсхема предиктора:

$$\frac{\Phi_{ij}^{n+1/2} - \Phi_{ij}^{n+1/3}}{\Delta t / 2} = D_{\text{Pt}^{2+}} \frac{\Phi_{i+1j}^{n+1/2} - 2\Phi_{ij}^{n+1/2} + \Phi_{i-1j}^{n+1/2}}{\Delta x^2}. \quad (27)$$

Корректор. Корректор работает на коррекцию разностной схемы, достигая аппроксимации О($\Delta t^2, \Delta l, \Delta x^2$), т.е. второго порядка по времени Δt^2 , первого по координате размеру Δl , второго по пространственной переменной Δx^2 .

Корректор

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{ij}^{n+1} - \Phi_{ij}^n}{\Delta t} - \frac{\Phi_{ij+1}^{n+1/2} \left| \eta_{ij+1}^n \right| - \Phi_{ij}^{n+1/2} \left| \eta_{ij}^n \right|}{\Delta l} + \\ + \frac{\Phi_{ij}^{n+1/2} \eta_{2ij}^n - \Phi_{ij-1}^{n+1/2} \eta_{2ij-1}^n}{\Delta l} = \\ = D_{\text{Pt}^{2+}} \frac{\Phi_{i+1j}^{n+1/2} - 2\Phi_{ij}^{n+1/2} + \Phi_{i-1j}^{n+1/2}}{\Delta x^2} + \\ + \sum_{k=1}^{\tilde{j}} K \left(k, \sqrt[3]{j^3 - k^3} \right) \Phi_{ik}^{n+1/2} \Phi_{ij-k}^{n+1/2} \Delta l - \\ - \Phi_{ij}^{n+1/2} \sum_{k=1}^{N_L} K(k, j) \Phi_{ik}^{n+1/2} \Delta l. \end{aligned} \quad (28)$$

Схема предиктор-корректор для решения уравнения (12) является абсолютно устойчивой.

Разностная схема Кранка–Николсона (29) является разностным аналогом уравнения (13).

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{Pt}^{2+i}}^{n+1} - c_{\text{Pt}^{2+i}}^n}{\Delta t} + \frac{v_i^n}{2} \frac{c_{\text{Pt}^{2+i+1}}^{n+1} - c_{\text{Pt}^{2+i}}^{n+1}}{\Delta x} + \\ + \frac{v_i^n}{2} \frac{c_{\text{Pt}^{2+i+1}}^n - c_{\text{Pt}^{2+i}}^n}{\Delta x} = \\ = \frac{D_{\text{Pt}^{2+}}}{2} \frac{c_{\text{Pt}^{2+i+1}}^{n+1} - 2c_{\text{Pt}^{2+i}}^{n+1} + c_{\text{Pt}^{2+i-1}}^{n+1}}{x^2} + \\ + \frac{D_{\text{Pt}^{2+}}}{2} \frac{c_{\text{Pt}^{2+i+1}}^n - 2c_{\text{Pt}^{2+i}}^n + c_{\text{Pt}^{2+i-1}}^n}{x^2} - \\ - 4\pi \frac{\rho_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} \sum_{k=1}^{N_L} \Phi_{ik}^{n+1} l_k^2 \left(\eta_{1ik}^n + \eta_{2ik}^n \right) \Delta l. \end{aligned} \quad (29)$$

Разностная схема является абсолютно устойчивой.

Площадь удельной поверхности катализатора \hat{S} [$\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{m}^3$] в единице объема АС рассчитывали с использованием функции распределения частиц по размерам:

$$\hat{S}(t, x) = 4\pi \int_0^L \Phi(t, x, l) l^2 dl. \quad (30)$$

Средний размер частицы в единице объема АС определяли по выражению:

$$\langle l(t) \rangle = \frac{\int_0^L \Phi(t, x, l) l dl}{\int_0^L \Phi(t, x, l) dl}. \quad (31)$$

Общее число частиц в объеме АС катализатора:

$$N(t) = \int_0^{\delta} \int_0^L \Phi(t, x, l) dl dx. \quad (32)$$

Величину удельной поверхности платинового катализатора, отнесенную к массе платины (S)

$$S(t) = \frac{1}{g} \int_0^{\delta} \hat{S}(t, x) dx. \quad (33)$$

Поиск констант k_1, k_{-1}, k_2, k_n, K осуществлялся методом случайного поиска при условии минимизации фактора рассогласования Φ между расчетными и экспериментальными значениями электрохимически активной поверхности катализатора:

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (S_{j,\text{exp}} - S_{j,\text{calc}})^2}, \quad (34)$$

где m – число экспериментальных значений.

Начальное распределение частиц по размерам представляется в виде нормального распределения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты на основе математической модели, рассмотренной в разделе “Теоретические и численные методы”, проводились для синтезированного на смеси УНТ и сажи катализатора 20Pt/УНТ+15% XC72 (0.50 $\text{мг}_{\text{Pt}}/\text{см}^2$), показавшего более высокую активность, стабильность и коррозионную устойчивость, в процессе циклирования потенциала по сравнению с коммерческим катализатором. Предполагается, что разрушения углеродного носителя в катализаторе, синтезированном на УНТ, не происходит, а основными механизмами деградации платинового катализатора являются электрохимическое растворение/реосаждение и коалесценция.

Поиск констант проводили методом сканирования на основе сравнения расчетных значений площади активной поверхности катализатора с экспериментальными данными.

В табл. 2 приведены значения констант, найденные в результате расчетов.

На рис. 1. приведены экспериментальные значения падения активной поверхности ката-

Таблица 2. Перечень параметров, используемых при моделировании деградации активной поверхности катализатора 20Pt(УНТ + 15%ХС72)

Наименование параметра	Значение параметра
Потенциал твердой фазы, В	1.85
Потенциал растворенной фазы, В	1×10^{-4}
Стандартный потенциал реакции растворения Pt, В	1.188
Константы скоростей прямой и обратной реакции электрохимического растворения Pt, моль/(м ² с)	3.4×10^{-12}
Константа скорости зародышеобразования, 1/(м ³ с)	1×10^{-35}
Константа скорости реакции (4), моль/(м ² с)	1×10^{-10}
Константа коалесценции, м ³ /с	5×10^{-18}
Коэффициент диффузии наночастиц платины, м ² /с	1×10^{-15}
Коэффициент диффузии ионов платины, м ² /с	1×10^{-10}
Порядок процесса зародышеобразования	2
Порядок реакции (4)	1

лизатора, значения, рассчитанные по уравнению регрессии, представленного в нашем предыдущем исследовании [22], и значения, полученные по выражению (33) в зависимости от количества циклов, в том числе и при большем количестве циклов (5000), при котором испытания не проводились.

Из рис. 1 видно, что данные, рассчитанные на основе представленной в данной работе модели (уравнения (12)–(13)), согласуются с экспериментальными данными лучше, чем регрессионная модель [22]. Фактор рассогласования, рассчитанный для регрессионной модели, и модели деградации (уравнения (12)–(13)) равен 0.2 и 0.02 соответственно.

С целью изучения влияния каждого механизма деградации на общую деградацию поверхно-

сти платинового катализатора катода моделирование проводили, приравнивая константы, отвечающие за остальные механизмы деградации, нулю.

При изучении отдельно влияния механизма электрохимического растворения платины изменили значение потенциала электрода в интервале 1.18–1.3 В. Результаты моделирования показаны на рис. 2. Показано распределение частиц платины по размеру после моделирования 2000 циклов при различных значениях потенциала.

Выявлено, что при значениях потенциала ниже значения 1.2 В влияние данного механизма мало. Его действие начинает сказываться только при более высоких значениях потенциала. Так как рабочие условия ячейки обычно находятся ниже значения потенциала 1.2 В, вклад этого ме-

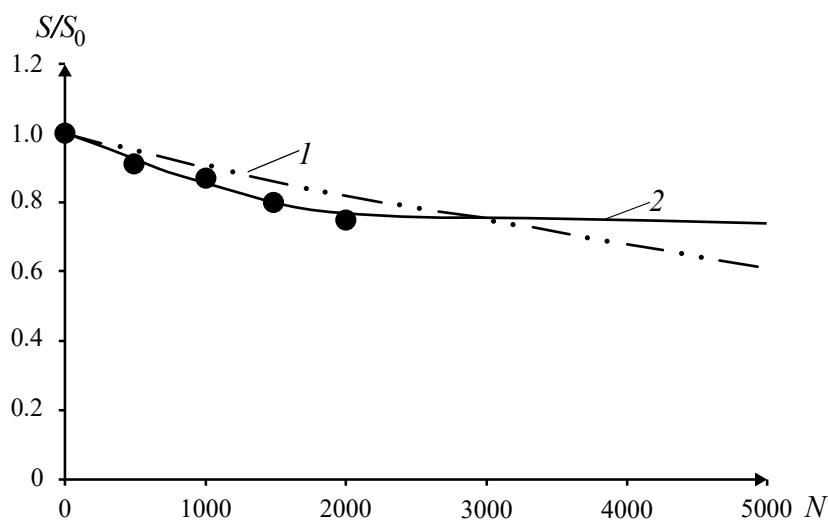


Рис. 1. Сравнение значений активной поверхности катодного катализатора 20Pt/CNT+15% XC72 (0.50 мг_{Pt}/см²), полученных по регрессионной модели и разработанной модели деградации: 1 – по регрессионной модели; 2 – по зависимости (33). Точки – эксперимент, линии – расчет.

ханизма в общую потерю активной поверхности катализатора будет незначительным.

Поскольку движущая сила электрохимического растворения платины увеличивается с уменьшением размера частиц [8], меньшие по размеру частицы обладают более высокой скоростью растворения во время анодного процесса и более низкой скоростью осаждения ионов платины во время катодного процесса (экспоненциальный множитель в формулах (5)–(6)). Следовательно, во время циклирования потенциала количество мелких частиц платины уменьшает-

ся за счет потери массы платины в результате ее растворения, а количество крупных частиц растет за счет осаждения ионов Pt^{2+} .

Увеличение потенциала катода способствует увеличению скорости электрохимического растворения платины, что выражается в виде уменьшения среднего размера частиц (рис. 3) и уменьшения площади под кривой, соответствующей массе кристаллитов платины (рис. 2).

Выявлено, что при рабочих условиях ячейки влияние одного лишь механизма реосаждения (рекристаллизации на поверхности носителя) плати-

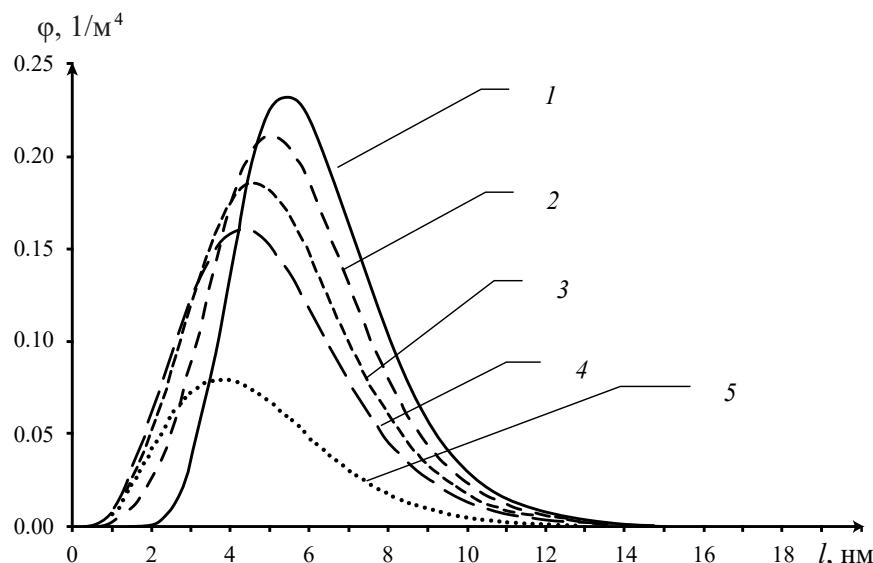


Рис. 2. Распределение частиц по размерам после моделирования 2000 циклов при различных значениях потенциала катода (только механизм электрохимического растворения платины): 1 – 1.2 В; 2 – 1.25 В; 3 – 1.27 В; 4 – 1.28 В; 5 – 1.3 В.

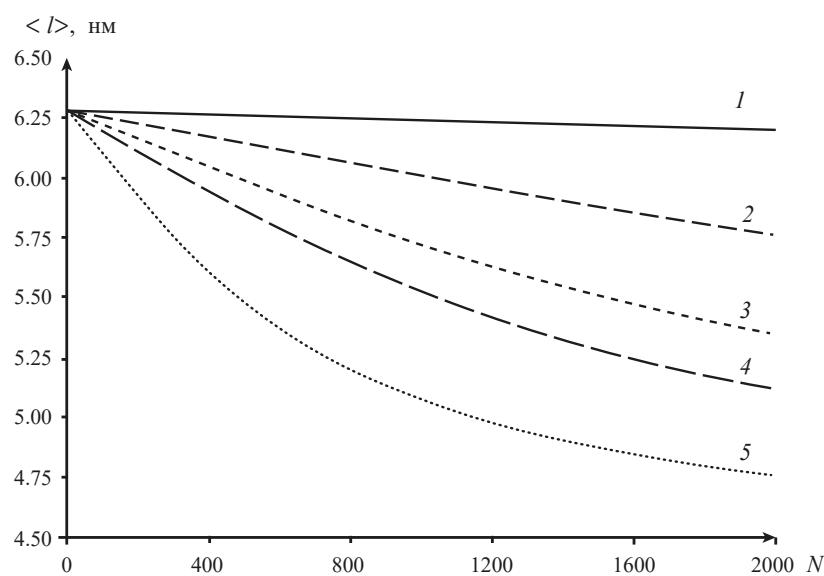


Рис. 3. Изменение среднего размера частицы платины в процессе циклирования для различных значений потенциала катода: 1 – 1.2 В; 2 – 1.25 В; 3 – 1.27 В; 4 – 1.28 В; 5 – 1.3 В.

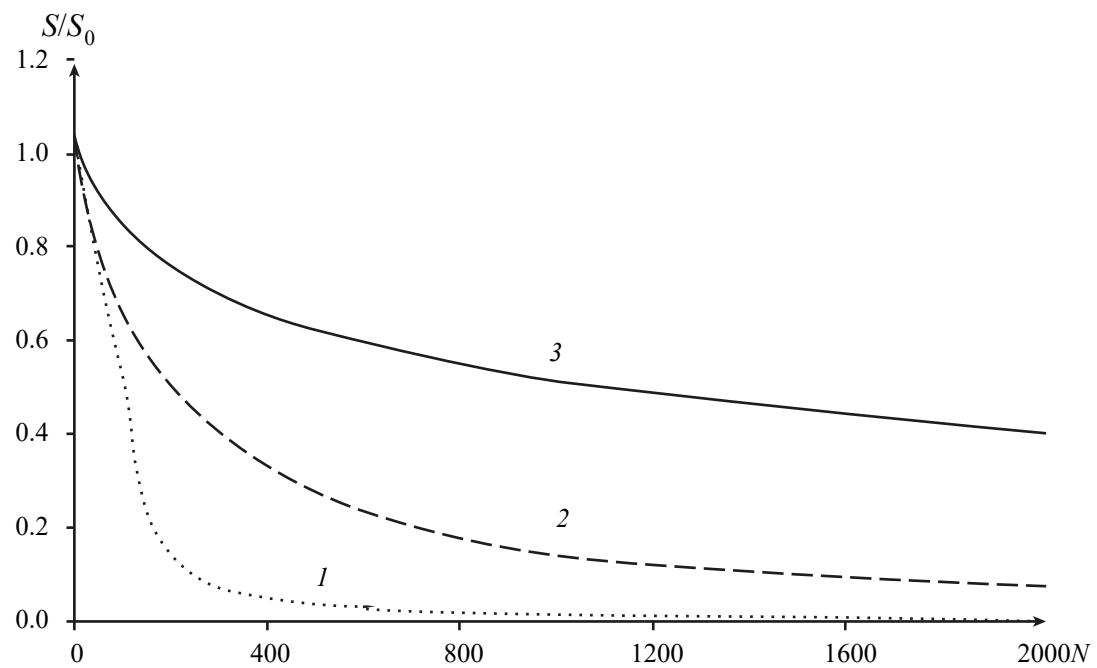


Рис. 4. Изменение доли активной поверхности катализатора в результате моделирования при различном значении константы коалесценции: 1 – 1×10^{-17} ; 2 – 1×10^{-18} ; 3 – 1×10^{-19} .

ны на деградацию в целом не существенно. В то же время изменение электрохимически активной поверхности платинового катализатора за счет механизма коалесценции оказалось значительным.

На рис. 4 показано изменение активной поверхности катализатора при моделировании 2000 циклов по механизму коалесценции при различных значениях константы коалесценции.

С ростом константы коалесценции наблюдается значительное падение активной поверхности катализатора, что согласуется с данными [9],

доказывающими укрупнение размеров частиц платины в первую очередь за счет механизма коалесценции, а не созревания по Оствальду.

При моделировании влияния диффузии частиц платины на деградацию активной поверхности предполагали, что до циклирования потенциала ($t = 0$) частицы платины нормально распределены по сечению катализатора в точке $x = \delta/2$. В остальных точках частицы отсутствуют.

На рис. 5 показано влияние только диффузии кристаллитов платины на распределение частиц

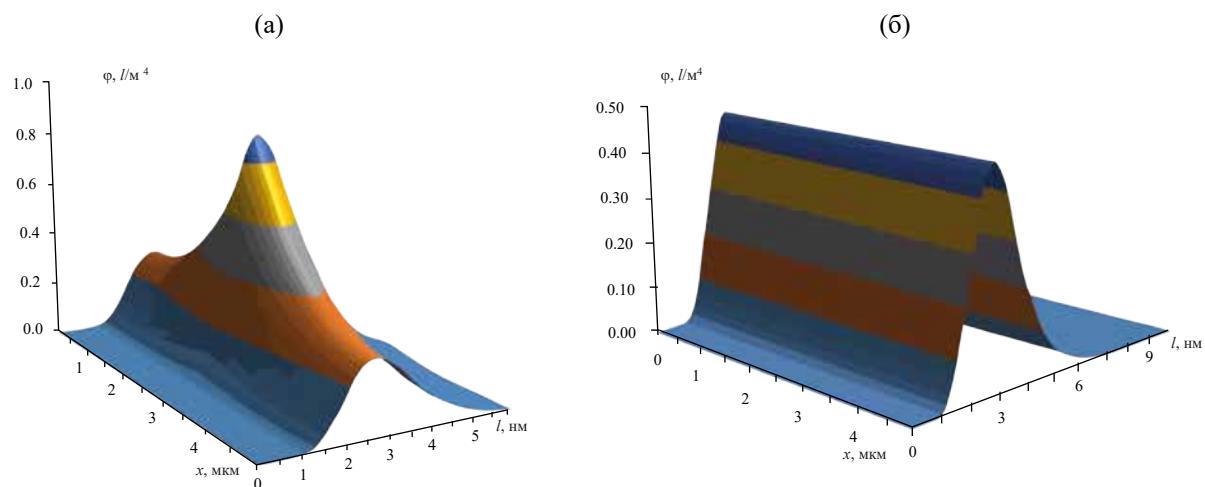


Рис. 5. Влияние диффузии кристаллитов платины на распределение частиц по размеру и координате x : а – после моделирования 20 циклов; б – после моделирования 100 циклов.

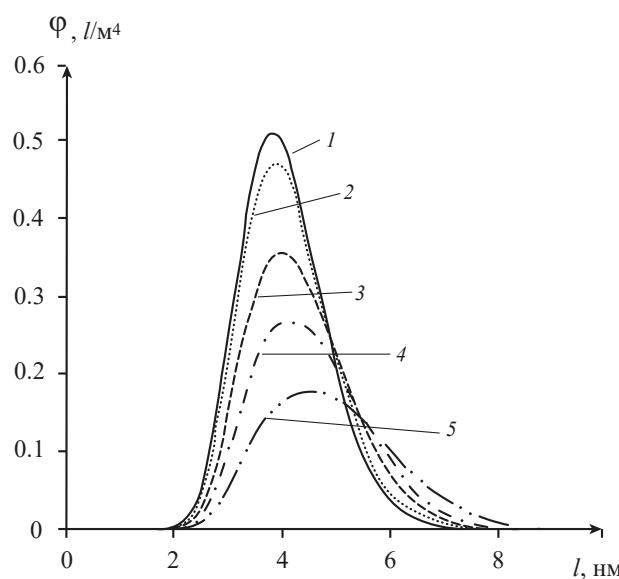


Рис. 6. Распределение частиц по размерам катодного катализатора 20Pt/CNT+15% XC72 ($0.50 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) при разном количестве циклов. Кривые: 1 – 0 циклов; 2 – 100 циклов; 3 – 500 циклов; 4 – 1000 циклов; 5 – 2000 циклов.

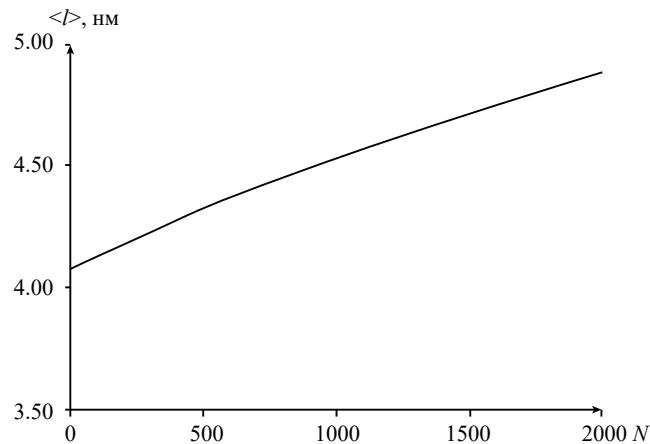


Рис. 7. Изменение среднего размера частиц платины катодного катализатора 20Pt/CNT+15% XC72 ($0.50 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) в процессе циклирования потенциала.

по размеру и координате x : а – после моделирования 20 циклов; соответственно, б – после моделирования 100 циклов.

Видно, что диффузия существенно влияет на распределение частиц по толщине АС катализатора. В течение времени (циклирования потенциала) происходит “размытие” пика и выравнивание плотности распределения частиц по толщине АС, при этом распределение частиц по размерам сохраняет форму Гауссского распределения (нормального распределения).

Результаты моделирования с учетом всех механизмов деградации поверхности катализатора показаны на рис. 6–7.

На рис. 6 приведено изменение функции распределения кристаллитов платины по размерам в процессе циклирования потенциала. Видно, что кривая функции распределения приобретает так называемые “хвосты” как в области малых частиц, так и в области больших по размеру частиц. Оба выраженных “хвоста” свидетельствуют о совместном вкладе обоих механизмов деградации в общий процесс, но “хвост” в сторону укрупнения частиц платины во время циклирования свидетельствует о существенном преобладании механизма коалесценции [31].

На рис. 7 приведено изменение среднего размера наночастиц платины катализатора катода при различном количестве циклов.

Наблюдается рост среднего размера частицы платины с первоначального 4.1 нм до 4.9 нм после 2000 циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная модель включает в себя основные механизмы деградации платинового катализатора: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц за счет созревания по Оствальду, миграцию частиц по углеродному носителю, коалесценцию мелких частиц, диффузию ионов платины в иономере и их уход в мембрану.

Для решения системы уравнений математической модели использовали абсолютно устойчивые разностные схемы, дающие второй порядок аппроксимации по времени $O(\Delta t^2)$ и пространственной переменной $O(\Delta x^2)$, первый порядок по размеру частицы платины $O(\Delta l)$. Для решения интегродифференциального уравнения, описывающего изменение числа частиц платины от времени, использовалась схема расщепления (предиктор-корректор). Для уравнения, описывающего изменения концентрации ионов платины, – схема Кранка–Николсона.

На основе математической модели можно получить распределение частиц по размерам, распределение концентрации ионов платины от времени и по толщине АС. По зависимости площади активной поверхности от времени можно спрогнозировать рабочий ресурс топливного элемента.

Выявлено влияние потенциала катализатора на процесс электрохимического растворения кристаллитов платины. Увеличение потенциала катода способствует увеличению скорости процесса электрохимического растворения платины, что выражается в виде уменьшения среднего размера частиц и уменьшения площади под кри-

вой, соответствующей массе кристаллитов платины.

Выявлено, что при рабочих условиях ячейки влияние только механизма реосаждения (рекристаллизации на поверхности носителя) платины на деградацию в целом не существенно. В то же время наблюдаются значительные изменения электрохимически активной поверхности платинового катализатора за счет механизма коалесценции. В целом результаты моделирования свидетельствуют о совместном вкладе обоих механизмов, но вклад механизма коалесценции в общий процесс деградации катализатора является преобладающим.

Результаты экспериментальных исследований показывали большую стабильность катализитической системы, изготовленной с использованием нанотрубок, по сравнению с коммерческими, синтезированными на саже. Синтезированные катализитические системы на основе УНТ могут быть хорошей альтернативой коммерческим катализаторам.

В данной работе не учитывали влияние коррозии углеродного носителя в снижении активной поверхности катализатора, предполагая, что наноструктурированный на УНТ катализатор стабилен и коррозионно-устойчив. Необходима дальнейшая модификация уравнения математического модели (уравнения (12)–(13)) для учета явления коррозии как углеродного носителя, так и металла–катализатора.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева “Приоритет–2030”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	коэффициент, соответствующий толщине активного слоя в расчете на 1 мг углерода;
<i>a</i>	доля активной поверхности;
<i>C</i>	концентрация, моль/м ³ ;
<i>D</i>	коэффициент диффузии, м ² /с;
<i>E</i>	потенциал, В;
<i>F</i>	постоянная Фарадея, Кл/моль;
<i>g</i>	удельная масса компонента в активном слое катализатора, кг/м ² ;
<i>I</i>	скорость зародышеобразования, м/с;
<i>i</i>	плотность тока, отнесенная к рабочей площади активного слоя катода, А/м ² ;
<i>K</i>	константа коалесценции, м ³ /с;
<i>k</i>	константа скорости реакции, моль/(м ² ·с)
<i>l</i>	размер частицы, м;
<i>M</i>	молекулярная масса, кг/моль;
<i>N</i>	количество циклов;

<i>n</i>	число электронов;
<i>Q_h</i>	заряд ЦВА, затраченный на десорбцию водорода, Кл;
<i>Q_h⁰</i>	количество электричества, затраченного на десорбцию монослоя атомов водорода с 1 см ² гладкой платины, Кл/см ² ;
<i>R</i>	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
<i>R_{omh}</i>	удельное электрическое сопротивление, Ом·м ² ;
<i>S</i>	величина удельной поверхности платинового катализатора, отнесенная к массе платины, м ² /кг;
<i>Ŝ</i>	величина удельной поверхности платинового катализатора, отнесенная к объему активного слоя, м ² /м ³ ;
<i>Ś</i>	рабочая поверхность МЭБ (площадь электрода), м ² ;
<i>T</i>	температура, К;
<i>t</i>	время, с;
<i>U</i>	термодинамически обратимый электродный потенциал реакции, В;
<i>U^{eq}</i>	стандартный электродный потенциал реакции, В;
<i>W</i>	скорость реакции, моль/(м ² ·с);
<i>x</i>	пространственная координата, м;
<i>α</i>	коэффициент переноса заряда;
<i>δ</i>	толщина активного слоя катода, м;
<i>η₁</i>	скорость уменьшения кристаллита платины за счет электрохимического растворения, м/с;
<i>η₂</i>	скорость роста кристаллита платины за счет электрохимического осаждения, м/с;
<i>μ</i>	электрохимический потенциал, Дж/моль;
<i>ρ</i>	плотность, кг/м ³ .
<i>σ</i>	поверхностное натяжение, Дж/м ² ;
<i>Φ</i>	фактор рассогласования;
<i>φ</i>	плотность функции распределения частиц по размерам, 1/м ⁴ ;

ИНДЕКСЫ

<i>eq</i>	– стандартный;
<i>n</i>	– индекс по временной координате.
0	– начальное значение;
-1	– обратная реакция (1);
1	– прямая реакция (1);
<i>a</i>	– относится к анодному процессу;
<i>c</i>	– относится к катодному процессу;
calc	– расчетные данные;
exp	– экспериментальные данные;
<i>i</i>	– индекс по пространственной координате;
<i>j, k</i>	– индекс по размерной координате;
<i>m</i>	– металлическая фаза;

n – зародыш;
 ref – равновесное значение;
s – растворенная фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Belyakov A.V., Butusov O.B., Burukhina T.F., Khodchenko S.M., Garabadzhiev A.V., Dovi V.G., Bobkov V.I. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 593.
2. Jahnke T., Futter G., Latz A.; Malkow T., Papakonstantinou G., Tsotridis G., Schott P., Gérard M., Quinaud M., Quiroga M., Franco A.A., Malek K., Calle-Vallejo F., Ferreira de Moraes R., Kerber T., Sautet P., Loffreda D., Strahl S., Serra M., Polverino P., Pianese C., Mayur M., Bessler W.G., Kompis C. Performance and degradation of proton exchange membrane fuel cells: state of the art in simulation from atomistic to system scale // J. Power Sources. 2016. V. 304. P. 207.
3. Zhao J., Li X., Shum C., McPhee J. A review of physics-based and data-driven models for real-time control of polymer electrolyte membrane fuel cells // Energy and AI. 2021. V. 6. 100114.
4. Arif M., Cheung S.C.P., Andrews J. Different approaches used for simulation and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells: A review // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 10. P. 11897.
5. Shao-Horn Y., Sheng W.C., Chen S., Ferreira P.J., Holby E.F., Morgan D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells // Top. Catal. 2007. V. 46. P. 285.
6. Franco A.A., Tembely M. Transient multiscale modeling of aging mechanisms in a PEFC cathode // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 7. P. B712.
7. Darling R.M., Meyers J.P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 11. P. A1523.
8. Bi W., Fuller T.F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 1. P. 188.
9. Ahluwalia R.K., Arisetty S., Peng J.-K., Subbaraman R., Wang X., Kariuki N., Myers D.J., Mukundan R., Borup R., Polevaya O. Dynamics of particle growth and electrochemical surface area loss due to platinum dissolution // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 3. P. F291.
10. Holby E.F., Sheng W., Shao-Horn Y., Morgan D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. № 8. P. 865.
11. Ferreira P.J., la O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H.A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: a mechanistic investigation // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
12. Carlton C.E., Chen S., Ferreira P.J., Allard L.F., Shao-Horn Y. Sub-nanometer-resolution elemental mapping of “Pt₃Co” nanoparticle catalyst degradation in proton-exchange membrane fuel cells // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 161.
13. Chen S., Gasteiger H.A., Hayakawa K., Tada T., Shao-Horn Y. Platinum-alloy cathode catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells: nanometer-scale compositional and morphological changes // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. A82.
14. Ao Y., Chen K., Lagrouche S., Depernet D. Proton exchange membrane fuel cell degradation model based on catalyst transformation theory // Fuel Cells. 2021. V. 21. P. 254.
15. Kovtunenko V.A., Karpenko-Jereb L. Study of voltage cycling conditions on Pt oxidation and dissolution in polymer electrolyte fuel cells // J. Power Sources. 2021. V. 493. P. 229693.
16. Li Y., Moriyama K., Gu W., Arisetty S., Wang C.Y. A one-dimensional Pt degradation model for polymer electrolyte fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 8. P. F834.
17. Yang Y., Bai M., Su L., Lv J., Hu C., Gao L., Li Y., Song Y. One-dimensional numerical simulation of Pt-Co alloy catalyst aging for proton exchange membrane fuel cells // Sustainability. 2022. V. 14. P. 11462.
18. Tochigi S., Dowaki K. Environmental impact assessment of PEM fuel cell combined heat and power generation system for residential application considering cathode catalyst layer degradation // Energies. 2023. V. 16. P. 1985.
19. Xin H.L., Mundy J.A., Liu Z.Y., Cabezas R., Hovden R., Kourkoutis L.F., Zhang J.L., Subramanian N.P., Makharia R., Wagner F.T., Muller D.A. Atomic-resolution spectroscopic imaging of ensembles of nanocatalyst particles across the life of a fuel cell // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 490.
20. Yu Y., Xin H.L., Hovden R., Wang D., Rus E.D., Mundy J.A., Muller D.A., Abruna H.D. Three-dimensional tracking and visualization of hundreds of Pt-Co fuel cell nanocatalysts during electrochemical aging // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4417.
21. Mitrachev I., Vasilenko V., Scherbakov A., Koltsova E. Simulation of PEMFC with Pt/CNT nanostructured cathode catalyst // Chem. Eng. Trans. 2016. V. 52. P. 1003.
22. Kol'tsova E.M., Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Vasilenko V.A., Stankevich M.M., Filippova E.B., Khoroshavina A.A. Computer aided simulation of hydrogen–oxygen (air) fuel cell with regard to the degradation mechanism of platinum catalyst on the cathode // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 1. P. 53. [Кольцова Э.М., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Василенко

- B.A., Станкевич М.М., Филиппова Е.Б., Хорошавина А.А. Компьютерное моделирование водородо-кислородного (воздушного) топливного элемента с учетом механизма деградации платинового катализатора на катоде // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 1. С. 62.]
23. Koltsova E., Vasilenko V., Shcherbakov A., Fokina E., Bogdanovskaya V. Mathematical simulation of PEMFC platinum cathode degradation accounting catalyst's nanoparticles growth // Chem. Eng. Trans. 2018. V. 70. P. 1303.
24. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропия и вариационные методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988.
25. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики: монография / Под ред. Жаворонков Н.М. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2021.
26. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: массовая кристаллизация: монография / ответственный редактор Н.М. Жаворонков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт. 2023.
27. Bogdanovskaya V.A., Kol'tsova E.M., Tarasevich M.R., Radina M.V., Zhutaeva G.V., Kuzov A.V., Gavrilova N.N. Highly active and stable catalysts based on nanotubes and modified platinum for fuel cells // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 8. P. 723. [Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Тарасевич М.Р., Радина М.В., Жутаева Г.В., Кузов А.В., Гаврилова Н.Н. Высокоактивные и стабильные катализаторы на основе нанотрубок и модифицированной платины для топливных элементов // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 8. С. 810.]
28. Bogdanovskaya V.A., Kuzov A.V., Radina M.V., Filimonov V.Y., Sudarev G.M., Osina M.A. Stability against degradation and activity of catalysts with different platinum load synthesized at carbon nanotubes // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 12. P. 969. [Богдановская В.А., Кузов А.В., Радина М.В., Филимонов В.Я., Сударев Г.М., Осина М.А. Устойчивость к деградации и активность катализаторов с различным содержанием платины, синтезированных на углеродных нанотрубках // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 12. С. 1083.]
29. Kuzov A.V., Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A., Modestov A.D., Tripachev O.V., Korchagin O.V. Degradation processes in hydrogen-air fuel cell as a function of the operating conditions and composition of membrane-electrode assemblies // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 7. P. 705. [Кузов А.В., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Модестов А.Д., Трипачев О.В., Корчагин О.В. Деградационные процессы в водородо-воздушном топливном элементе в зависимости от рабочих условий и состава мембранны-электродных блоков // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 7. С. 790.]
30. Avakov V.B., Aliev A.D., Beketaeva L.A., Bogdanovskaya V.A., Burkovskii E.V., Datskevich A.A., Ivanitskii B.A., Kazanskii L.P., Kapustin A.V., Korchagin O.V., Kuzov A.V., Landgraf I.K., Lozovaya O.V., Modestov A.D., Stankevich M.M., Tarasevich M.R., Chalykh A.E. Study of degradation of membrane-electrode assemblies of hydrogen-oxygen (air) fuel cell under the conditions of life tests and voltage cycling // Russ J Electrochem. 2014. V. 50. P. 773. [Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А., Бурковский Е.В., Дацкевич А.А., Иваницкий Б.А., Казанский Л.П., Капустин А.В., Корчагин О.В., Кузов А.В., Ландграф И.К., Лозовая О.В., Модестов А.Д., Станкевич М.М., Тарасевич М.Р., Чалых А.Е. Исследование деградации мембранны-электродных блоков водородо-кислородного (воздушного) топливного элемента в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 858].
31. Ascarelli P., Contini V., Giorgi R. Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis: Application to platinum catalysts // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 7.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ГИБКИХ КОРОТКОЦИКЛОВЫХ АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. С. И. Дворецкий^a, Д. С. Дворецкий^{b,*}, Е. И. Акулинин^a, К. И. Меронюк^a, В. Б. Усачев^b

^aТамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

^bАО “НИИ НПО “Луч”, Протвинский филиал, Московская обл., Протвино, Россия

*e-mail: dvoretsky@yahoo.com

Поступила в редакцию 14.05.2024

После доработки 04.06.2024

Принята в печать 30.06.2024

Представлен новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок для разделения многокомпонентных газовых смесей (при наличии неопределенности части исходных данных при проектировании), формирующей предпосылки эффективного управления и автоматизации. Описан состав проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса, предназначенного для проведения предпроектных научных исследований, подготовки исходных данных для проектирования и обоснования принятия проектно-конструкторских решений при аппаратурно-технологическом оформлении циклических адсорбционных процессов и установок (для разделения водородсодержащих газовых смесей и концентрирования широко применяемого в различных отраслях промышленности и социальной сферы высокочистого газа – водорода). Сформулированы постановки задач одно- и двухэтапного оптимального проектирования гибких многоадсорбентных установок короткоцикловой адсорбции (КЦА), и разработаны инженерные алгоритмы, позволяющие принимать оптимальные проектно-конструкторские решения, обеспечивающие достижение безопасного и оптимального (в смысле минимума приведенных затрат, себестоимости выпускемой продукции и других показателей эффективности) функционирования короткоцикловых адсорбционных установок.

Ключевые слова: водород, короткоцикловая адсорбция, аппаратурно-технологическое оформление, интегрированное проектирование, задачи одно- и двухэтапного проектирования, неопределенные параметры

DOI: 10.31857/S0040357124060047 EDN: VIWQKU

ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения качества совместного (интегрированного) проектирования химико-технологических процессов, аппаратов, технологических схем и систем автоматического управления (САУ) режимами их функционирования обсуждалась в научной литературе и частично решалась на протяжении многих десятилетий в работах отечественных ученых (академика В.В. Кафарова и его учеников, академика В.П. Мешалкина, проф. Г.М. Островского, проф. В.И. Бодрова, проф. В.С. Балакирева, проф. С.Г. Дьяконова и др.) [1–9] и зарубежных ученых (*Grosmann I.E., Biegler L.T., Westerberg A.W., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N.* и др.) [10–15].

Анализ проблемных вопросов, освещенных в этих работах, показывает, что обеспечение работоспособности и эффективности функционирования проектируемой химико-технологиче-

ской системы (ХТС) требует совершенствования подходов к разработке методологии интегрированного проектирования технологических процессов, их аппаратурно-технологического оформления и систем управления режимами их функционирования, обеспечивающих работоспособность (гибкость) и оптимальность (экономичность) функционирования проектируемой ХТС (после ввода ее в эксплуатацию). В связи с этим требуется разработка методологии и сравнительно простых (инженерных) вычислительных алгоритмов решения одно- и двухэтапных задач оптимизации при интегрированном проектировании энерго- и ресурсосберегающих ХТС и, в частности, циклических процессов и установок адсорбционного получения высокочистых газов (водорода, кислорода, азота, метана, углекислого газа и др.) в условиях неопределенности исходной информации [5, 7, 16, 17].

Процессы разделения и очистки газов и газовых смесей имеют важное промышленное значение. Ежегодный рост производства высокочистых газов на мировом рынке за последнее десятилетие составляет $\sim 5\text{--}7\%$, причем суммарный объем производства водорода оценивается примерно в 30–35% мирового промышленного производства всех технических газов. Водород широко применяется в различных отраслях промышленности и социальной сферы, в частности, в черной металлургии, энергетике, химических и пищевых производствах, электронике [18–20].

Для концентрирования водорода в промышленном масштабе используются различные водородсодержащие потоки, к числу которых относятся газы конверсии и окисления, нефтезаводские газы, синтез-газ. Для разделения газов и получения водорода могут использоваться альтернативные технологии (газификация угля, электролиз воды, мембранный, пиролизный и биохимический методы) в зависимости от требований к его чистоте и производительности установок. По оценкам работ [21–28], технология парового риформинга метана с последующей стадией доочистки в установке короткоциклической адсорбции (КЦА) от CO_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O , H_2S (и других примесей, концентрация которых не превышает 0.01 об. %) в среднесрочной перспективе будет находиться по экономической целесообразности (себестоимости получаемого водорода с низким углеродным следом) вне конкуренции по сравнению с альтернативными методами его получения. В долгосрочной перспективе данная технология, вероятно, будет конкурировать с технологией высокотемпературного электролиза получения высокочистого водорода. Типовой процесс парового риформинга метана предусматривает получение водорода в результате реализации следующих стадий: десульфитации исходного сырья, парового риформинга метана, рекуперации теплоты из газов сгорания, конверсии монооксида углерода, концентрирования водорода по способу КЦА [18–20].

Технологии и установки КЦА, используемые для концентрирования водорода при реализации технологии паровой конверсии метана, обладают следующими преимуществами: полная автоматизация процесса, компактность оборудования (по сравнению с другими способами получения водорода с аналогичной производительностью производства), длительная эксплуатация (до 20 лет) с большим межремонтным периодом (до года и более), наличие рекомендаций по пускам и плановым/аварийным остановкам уста-

новок КЦА с максимальным быстродействием, а также возможность гибкого управления циклическим процессом адсорбционного разделения газовых смесей.

В отличие от технологии получения водорода с использованием РЕМ-электролизеров, методом КЦА достаточно трудно получить высокочистый водород (с концентрацией ~ 99.99 об. % и более), что крайне необходимо, например, для использования в топливных элементах. Кроме того, в рамках реализации технологии паровой конверсии метана на стадию КЦА могут поступать газовые смеси с изменяющимся составом в некоторых интервалах. Поэтому для обеспечения конкурентоспособности установок КЦА необходимо проектировать производство целевых продуктов с высокими значениями степени извлечения и чистоты продуктowego газа, а также с надлежащим уровнем гибкости установок КЦА при организации процесса газоразделения, что требует усложнения технологических схем установок КЦА и адаптивной коррекции реализуемых в них режимов работы [7, 16, 17, 29].

Проектирование установок КЦА базируется на принципах системного анализа, теории математического моделирования и оптимизации совместно протекающих короткоциклических процессов адсорбционного газоразделения газовых смесей, аэродинамических, массо- и теплообменных процессов. Это обуславливает необходимость разработки и проектирования многоадсорберных установок КЦА как сложных технологических систем с адаптивным управлением режимами их функционирования [30–33]. В основе решения задачи разработки и проектирования установок КЦА лежит построение математической модели (ММ) исследуемой системы, для чего необходим анализ структуры технологической схемы, ее элементов, исследование системных закономерностей и связей между отдельными элементами установки КЦА (адсорбераами, вспомогательным оборудованием и их технологической связкой).

КЦА является гибкой технологией, позволяющей осуществлять процесс разделения многокомпонентных газовых смесей за счет различной способности компонентов сорбироваться в пористой среде адсорбента. При этом выбираются соответствующие структура технологической схемы производства продуктowego газа, т.е. компоновка технологических элементов установки КЦА (число, типы и размеры адсорбераов, их комбинация, форма и размер частиц адсорбента, один или комбинация слоев пористых адсорбентов с различной высотой) и режимы ее оптималь-

ного функционирования (рабочие давления на стадиях адсорбции и десорбции, продолжительности этих стадий, расход очищенной газовой смеси, подаваемый на регенерацию (промывку) адсорбента, и т.п.) [34–40].

В установках КЦА, как правило, используются следующие группы адсорбентов: активный оксид алюминия, силикагели для глубокой осушки газового потока, цеолиты для осушки и газоразделения, активные угли для газоразделения. Применяемые адсорбенты могут поглощать нецелевые компоненты адсорбтива газовой смеси, исходя из различия в следующих их свойствах: молекулярного веса (активные угли), наличия заряда на поверхности (силикагели, активный оксид алюминия), неравномерности в распределении поверхностного заряда кристаллической решетки и размера входных окон (цеолиты, углеродные молекулярные сита) [41–59]. Как правило, активные угли используются для предварительной очистки газовых смесей, цеолиты NaX, CaA – для разделения и окончательной очистки газовых смесей [60]. Для обеспечения стабильности свойств и повышения качества адсорбентов (сравнение адсорбционных свойств адсорбентов разных производителей показывает их существенные различия – до 400%) используются различные методы модификации адсорбентов, направленные как на улучшение их сорбционных свойств в целом, так и на увеличение селективности по отдельным компонентам адсорбтива разделяемых газовых смесей [58, 61, 62–64].

Анализ последних научных исследований показывает [34–40, 65–67], что развитие аппаратной части установок КЦА связано с использованием адсорбераов с многослойными адсорбентами, обеспечивающими поэтапную очистку (доочистку) от нецелевых компонентов, применением высокоэффективных многоадсорбентных схем (в том числе каскадных [60]); с разработкой систем автоматической стабилизации режимных параметров, оптимальные задания регуляторам которых корректируются в зависимости от уточнения неопределенных факторов на стадии эксплуатации установки КЦА.

Ввиду сложности комплекса сопутствующих газоразделению аэродинамических, массо- и теплообменных процессов, протекающих в установках КЦА, решение задачи их проектирования становится возможным только при использовании методов математического моделирования и цифровых технологий [29–33]. При этом обеспечивается возможность относительно быстрого конструирования системы уравнений ММ динамики сорбции в циклических адсорбционных

процессах разделения газовых смесей (для этого решаются задачи структурной и параметрической идентификации, анализа и обеспечения адекватности ММ).

Сложность расчета условий равновесия и кинетики процессов сорбции связана с отсутствием общедоступной информации по изотермам и кинетическим коэффициентам в рабочих диапазонах температур и давлений осуществления процесса адсорбционного газоразделения, а также сложностью и длительностью ее экспериментального получения. Поэтому целесообразно максимально сокращать требуемое количество экспериментов, в том числе и за счет их оптимального планирования при построении ММ циклических процессов и установок КЦА [28, 68, 69].

Анализ общедоступной информации по изотермам и кинетике сорбции, а также по известным процедурам построения ММ и алгоритмам проектирования оптимальных установок КЦА показал, что в настоящее время эта информация представлена в недостаточном объеме и не носит системного характера.

Решение задачи проектирования установок КЦА осуществляется, как правило, в условиях неточности исходной физико-химической, технологической и экономической информации, например: из-за колебания состава исходной газовой смеси, экспериментального определения параметров ММ (коэффициентов массо- и теплоотдачи, массопроводности компонентов адсорбтива газовой смеси в пористой среде адсорбента), при изменении характеристик адсорбента (адсорбционных свойств и диаметра гранул) от партии к партии и в ходе эксплуатации установки КЦА [5, 6, 70]. Это обстоятельство неизбежно приводит к постановкам задач проектирования оптимальных химико-технологических процессов и установок в виде задач стохастической оптимизации [8, 9, 12–15, 71–77]. Решение задачи проектирования в данной постановке затрагивает вопрос гибкости организации процесса КЦА (как при разработке и проектировании новых установок, так и при модернизации действующих) для обеспечения требований технического задания на проектирование установок КЦА при минимальных затратах энергии, ресурсов и стоимости проектирования.

Опыт разработки и проектирования установок КЦА для разделения многокомпонентных газовых смесей позволил выявить следующие проблемы. Необходимо обеспечивать формирование гибкого (под конкретную задачу) математического описания: набора уравнений, опи-

сывающих совокупность процессов динамики сорбции компонентов адсорбтива газовых смесей, аэродинамических, массо- и теплообменных процессов в адсорбере, а также возможность полного расчета технологических схем КЦА. Оценка параметров ММ (и в первую очередь уравнений равновесия и кинетики циклического процесса “адсорбция-десорбция”) должна осуществляться при минимально возможном количестве экспериментальных исследований. Учет неопределенности части исходных данных повышает конкурентоспособность получаемого проектируемого решения, так как делает его гибким, но при этом постановки задач проектирования (оптимизации) представляют собой нетривиальные задачи, для решения которых необходимы новые подходы и специальные алгоритмы.

Анализ традиционных подходов к проектированию технологических процессов и аппаратов показывает, что стремление добиться максимальной эффективности их функционирования в статических режимах с точки зрения экономичности, энерго- и ресурсосбережения, как правило, приводит к значительному ухудшению их динамических характеристик. Это обстоятельство неизбежно влечет за собой усложнение, а следовательно, и удорожание проектируемых САУ этими процессами. В то же время для улучшения динамических свойств ХТС (в нашем примере – технологической схемы КЦА установки) и снижения общей стоимости проекта автоматизированного комплекса “Установка КЦА–САУ” часто оказывается достаточным небольших изменений в аппаратурно-технологическом оформлении технологического процесса, конструктивных параметров адсорбера с составным слоем пористых адсорбентов и режимных переменных их функционирования.

Оптимальные конструктивные параметры аппаратурно-технологического оформления циклических адсорбционных процессов и установки КЦА, режимы их функционирования, структура и настроочные параметры САУ должны выбираться из условия работоспособности (гибкости) и оптимальности функционирования (экономичности) проектируемого комплекса “Установка КЦА–САУ” с точки зрения энерго- и ресурсосбережения и качества концентрируемых газов [78–80]. При этом особое значение приобретают вопросы масштабирования полученных экспериментальных данных на стадии предпроектных научных исследований, сокращения времени подготовки, повышения качества и надежности исходных данных на про-

ектирование, обоснованности принятия проектно-конструкторских решений при аппаратурно-технологическом оформлении циклических адсорбционных процессов и создании промышленных образцов автоматизированных установок КЦА для концентрирования водорода.

Целью настоящей статьи является применение современных принципов, подходов и методов системного анализа, теории математического моделирования и оптимизации к разработке методологии интегрированного проектирования гибких циклических процессов и установок для разделения синтез-газа и концентрирования водорода, формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объект исследования. Принцип адсорбционного газоразделения заключается в использовании различной сорбируемости компонентов газовой смеси при одинаковых условиях (давлении и температуре) процесса. Извлечение нецелевых компонентов адсорбтива газовой смеси обеспечивается за счет комбинации молекулярно-ситовых свойств и избирательности адсорбции применяемого адсорбента. Количество адсорбированного компонента зависит от движущей силы и скорости процесса сорбции, а величина движущей силы определяется разностью равновесной a_k^* (находится по изотерме сорбции при текущих значениях парциального давления компонента адсорбтива в смеси газов) и текущей a_k величин адсорбции.

При осуществлении процесса КЦА адсорбционное равновесие смещается путем изменения текущего давления газовой смеси P в слое адсорбента от давления адсорбции P_{ads} до давления десорбции P_{des} , что обеспечивает необходимую величину и направление движущей силы процесса ($a_k^* - a_k$). Изменение температуры T (в результате тепловых эффектов сорбции) и давления P (из-за наличия аэродинамического сопротивления слоя адсорбента) по высоте слоя адсорбента и в зависимости от времени, конкурентная сорбция компонентов газовой смеси на данном адсорбенте также оказывают влияние на величину равновесной сорбции $a_k^*(P, T)$ компонента адсорбтива, а следовательно, и на движущую силу процесса сорбции.

Количество адсорбированных компонентов определяется не только условиями равновесия и движущей силой процесса сорбции, но и кинетическими характеристиками процесса адсорбци-

онного разделения газовых смесей (коэффициентами массопереноса, массоотдачи из газовой в твердую фазу и обратно, диффузии адсорбтива в пористой среде адсорбента), которые зависят от температуры и линейной скорости потока газовой смеси.

При протекании процесса адсорбционного разделения газовых смесей в области с лимитирующим внутридиффузионным сопротивлением интенсивность массопереноса может быть описана уравнением кинетики [41]:

$$da_k / dt = k_{\text{kin},k} (a_k^* - a_k), \quad (1)$$

где $k_{\text{kin},k}$ – эффективная константа скорости диффузии, $1/\text{с}$; a_k , a_k^* – значения текущей и равновесной величин адсорбции k -го компонента адсорбтива в элементарном слое адсорбента, соответственно, моль/кг.

В зависимости от особенностей организации процесса состав исходной водородсодержащей газовой смеси, поступающей на разделение в установку КЦА, может быть различным. Чаще всего рассматриваются газовые смеси, в состав которых входят: водород (H_2) 20–90 об. %, двуокись углерода (CO_2) 15–60 об. %,monoоксид углерода (CO) 0.1–10 об. %, метан (CH_4) 1.5–30 об. % [34–36, 81–88].

При малых концентрациях и, соответственно, парциальных давлениях (рис. 1) [68, 89] (как, например, для газов CO и CH_4) низкая движущая сила процесса адсорбции может приводить к низкой скорости поглощения нецелевых компонентов, что затрудняет обеспечение требуемой чистоты продуктого газа и приводит к необходимости увеличения движущей силы процесса (за счет увеличения давления адсорбции и, соответственно, энергозатрат установки КЦА) и/или габаритов технологического оборудования установки КЦА.

Циклический процесс адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей по способу КЦА заключается в последовательной организации стадий адсорбции и десорбции с разными характеристиками потоков на входе и выходе из адсорбера. Перечень входных x и выходных y переменных процесса сорбции компонентов газовой смеси в адсорбере установки КЦА как объекта математического моделирования отражает структурная схема на рис. 2.

Для обеспечения максимального коэффициента использования адсорбционной емкости слоя адсорбента в адсорбере в зависимости от состава исходной газовой смеси целесообразно подбирать сочетание слоев адсорбентов в адсор-

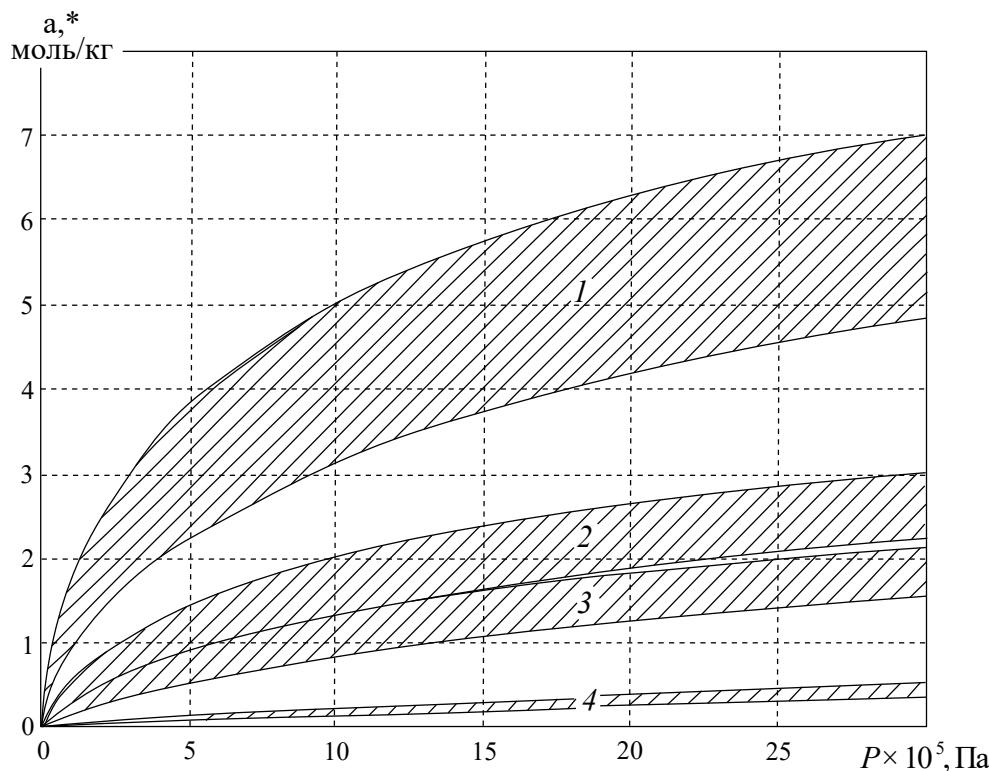


Рис. 1. Изотермы сорбции газов на активном угле СКТ-4 в диапазоне температур 293–333 К: 1 – CO_2 , 2 – CH_4 , 3 – CO , 4 – H_2 .

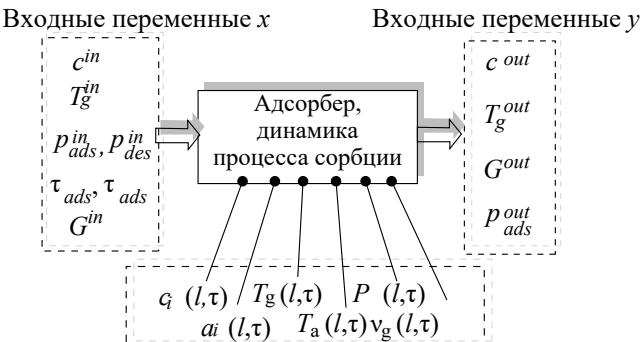


Рис. 2. Структурная схема технологического процесса адсорбционного разделения газовых смесей.

бере установки таким образом, чтобы обеспечивалось сопоставимое время заполнения адсорбционной емкости каждого слоя адсорбента

компонентами адсорбтива газовой смеси. Для повышения эффективности поглощения компонентов адсорбтива разделяемой газовой смеси предлагается оборудовать адсорбера установки КЦА различными комбинациями слоев адсорбентов (от 1 до 5) [35,36]: активный уголь, цеолит [34]; цеолит, углеродное молекулярное сито, активный оксид алюминия [36, 39,87]; активный оксид алюминия, силикагель, активный уголь; силикагель, активный уголь, цеолит; активный оксид алюминия, активный уголь, цеолит [40]; активный оксид алюминия, 2 слоя активного угля, 2 слоя цеолита [37, 38].

Различные схемы организации технологического процесса предназначены в основном для повышения степени извлечения целевого газа (дополнительные стадии способствуют извлече-

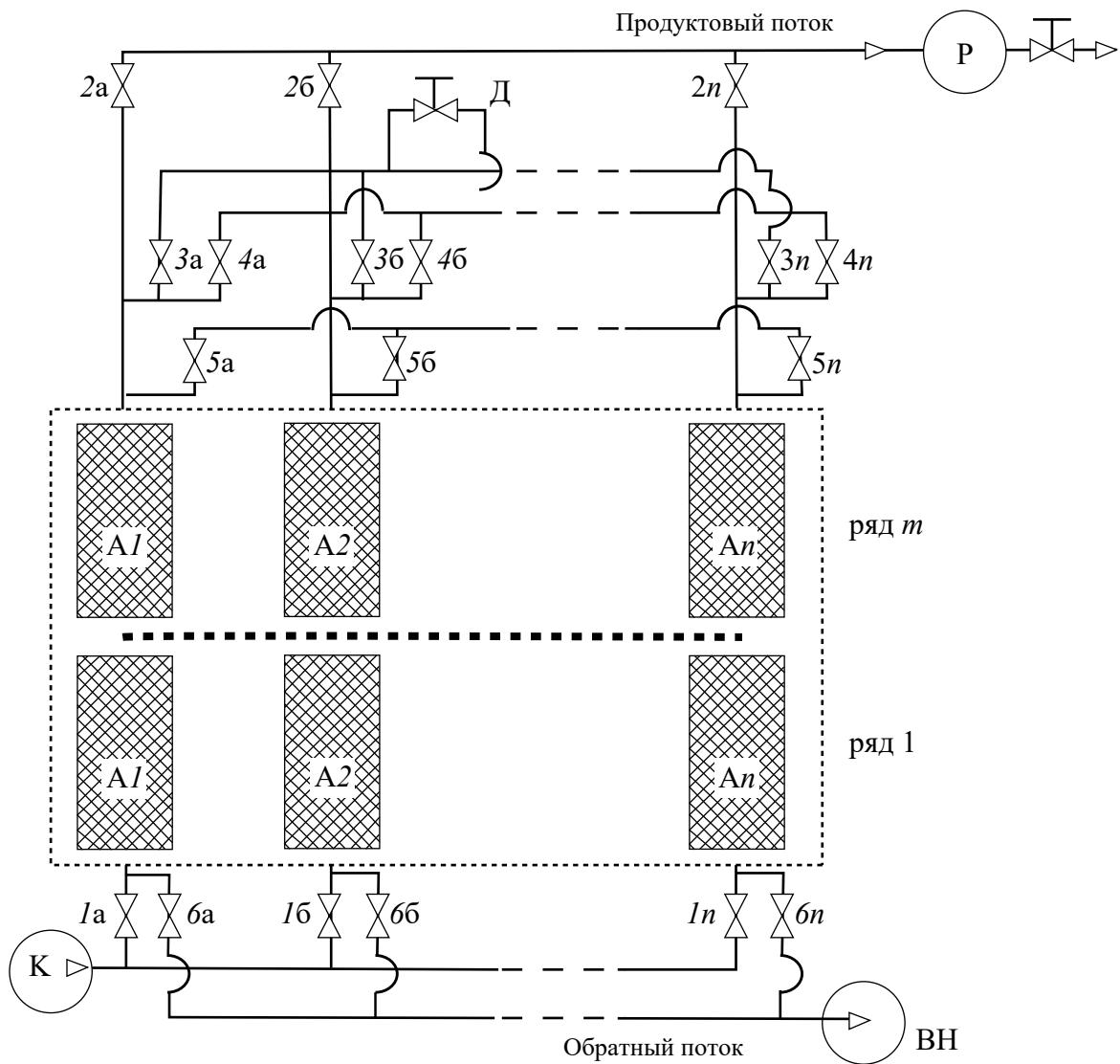


Рис. 3. Обобщенная технологическая схема установки КЦА: К – компрессор; ВН – вакуум-насос; А – адсорбера; Р – ресивер; Д – дроссель; 1–6 (а, б) – управляемые клапаны.

нию остаточного водорода и повышают степень десорбции нецелевых компонентов); снижения энергозатрат установки (использование остаточного давления в адсорберах снижает требуемую производительность компрессора установки КЦА); обеспечения более “мягкого” режима осуществления процесса (достигаются наименьшие перепады давлений между стадиями, более плавные режимы набора/сброса давления); повышения чистоты продуктового водорода (используются “каскадные” схемы, в которых водород после разделения газовой смеси в установке КЦА, загрязненный остаточными концентрациями нецелевых компонентов, направляется на очистку дополнительно еще в один или несколько рядов адсорбированных установки КЦА) [19, 36–39, 57, 60, 85–86, 90–107].

Структура технологической схемы установки КЦА (рис. 3) существенно зависит от исходных данных (состава исходной газовой смеси, рабочих условий осуществления технологического процесса, требований к массогабаритным показателям, энерго- и ресурсозатратам установки КЦА, наличия регламентных ограничений), ТЗ на проектирование. Конкретные условия ТЗ на проектирование приводят к формированию различных комбинаций слоев адсорбентов в адсорбере и структур технологической схемы установки КЦА, что обуславливает разработку соответствующих методик и рекомендаций по их проектированию.

В общем случае установка КЦА может включать несколько рядов адсорбированных, в каждом из которых может располагаться от двух и более аппаратов. Верхний и нижний ряды адсорбированных соединяются с трубопроводами подачи исходной газовой смеси 1, продуктовой смеси 2, поступающей в ресивер Р, дросселирования 3, 4, выравнивания давлений 5, обратного потока 6, а также в зависимости от реализуемой схемы – с компрессором (К) и/или вакуум-насосом (ВН). Соединения между рядами адсорбированных могут включать линии прямотока, перекрестного тока между аппаратами, рециклиры и байпасы.

Типовой цикл работы одного адсорбера установки КЦА представлен на рис. 4.

Стадия 1 – “Адсорбция”. В течение времени $(0 - \tau_1)$ в адсорбере А поступает питающий поток (П) (рис. 4б) и осуществляется стадия адсорбции (рис. 4а); при этом на выходе из адсорбера А формируется продуктовый поток (Пр) (рис. 4б), обогащенный целевым газом и направляемый в ресивер Р. Процесс адсорбции продолжается до нарушения требований по чистоте продуктового газа. Далее часть выходящего из адсорбера А

потока продуктого газа (рис. 4б) направляется в параллельно работающий адсорбент на стадию 4 для регенерации (промывки) адсорбента (рис. 4а).

Стадия 2 – “Сброс давления”. По окончании стадии 1 подача газа в адсорбент прекращается и происходит переключение выходного потока на выход смежного адсорбера, прошедшего регенерацию и находящегося на стадии 5 – подъема давления до рабочего. За короткий промежуток времени $(\tau_1 - \tau_2)$ из смежного адсорбера выходит газовая смесь, преимущественно заполняющая пустоты между гранулами адсорбента, с характеристиками, близкими к продуктовому газу. Продолжительность данной стадии выбирается из тех соображений, чтобы концентрация адсорбированных примесей за время осуществления этой стадии не привела к значительному уменьшению адсорбционной емкости адсорбента и снижению эффективности работы установки КЦА в целом.

Стадия 3 – “Понижение давления”. В течение времени $(\tau_2 - \tau_3)$ при дальнейшем снижении

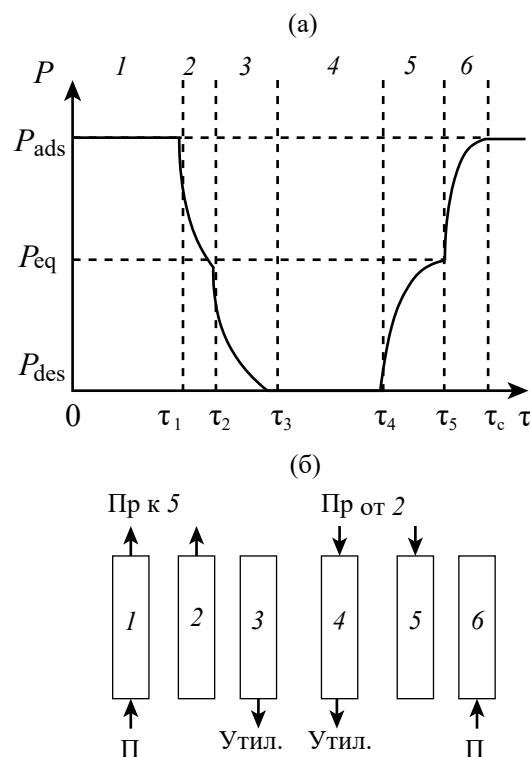


Рис. 4. Циклограмма работы и схема потоков для одного адсорбера установки КЦА в течение цикла. (а) – циклограмма работы для одного адсорбера установки КЦА в течение цикла; (б) – схема потоков для одного адсорбера установки КЦА в течение цикла. Стадии цикла: 1 – адсорбция, 2 – сброс давления, 3 – понижение давления, 4 – противоточная промывка, 5 – подъем давления, 6 – повышение давления питающим потоком, П – питающий поток, Пр – продуктовый поток, Утил. – поток на утилизацию.

давления происходит десорбция (из адсорбента) компонентов адсорбата. Исходящий из адсорбера газовый поток, в зависимости от своих характеристик, направляется либо на утилизацию (рис. 4б), либо используется для поднятия давления в смежных адсорберах установки КЦА.

Стадия 4 – Регенерация адсорбента (“противоточная промывка”). На отрезке времени ($\tau_3 - \tau_4$) осуществляется десорбция адсорбата, сопровождаемая противоточной промывкой адсорбента за счет подачи части продуктового потока (Пр) (рис. 4б) из смежного адсорбера, находящегося в режиме стадии 1. Стадия 4 используется для десорбции адсорбата (рис. 4а) до уровня, определяемого по изотерме сорбции.

Стадия 5 – “Подъем давления”. В течение времени ($\tau_4 - \tau_5$) происходит противоточное заполнение адсорбера газовым потоком, подаваемым со стадии 2, использование которого обеспечивает экономию энергии на поднятие давления газа в адсорбере до рабочих значений и сохранение продуктового газа в рабочем контуре установки КЦА.

Стадия 6 – “Повышение давления”. С использованием питающего потока на отрезке времени ($\tau_5 - \tau_6$) осуществляется повышение давления в адсорбере до рабочего значения путем подачи газовой смеси (П) и переход к осуществлению стадии 1.

Для организации замкнутого цикла “адсорбция-десорбция” в случае различной длительности стадий, осуществляемых в многоадсорберных установках КЦА, возможно также наличие так называемой стадии “вынужденного” простоя. В этом случае адсорбер изолирован от системы подачи исходной смеси и отбора продуктового газа.

Проведенный анализ установки КЦА как объекта исследования показал, что для ее разработки и проектирования необходимо определение режимных переменных (продолжительности стадий, температуры, давления и объемной скорости потоков на стадиях, коэффициента обратного потока при регенерации адсорбента), конструктивных параметров слоя адсорбента (тип адсорбента, число слоев и их размеры, форма и размеры гранул адсорбента, емкостные и кинетические характеристики по компонентам адсорбтива газовой смеси, подлежащей разделению), рабочего пространства адсорбера и установки КЦА в целом (структура технологической схемы, варианты организации циклических процессов “адсорбция-десорбция” в установке КЦА: напорный, вакуумный или вакуум-напорный, особенности их оснащения различными адсорбентами).

Методология интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей. Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования предусматривает разработку проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса, предназначенного для решения следующих задач:

оперативного и детального изучения системных свойств, закономерностей и режимов функционирования проектируемых адсорбционных газоразделительных систем (методами физического и математического моделирования) с целью получения исходных данных для проектирования циклических адсорбционных процессов, аппаратов и систем управления ими [69, 79, 108–111];

оптимизации технологических режимов функционирования установок КЦА [4–7, 78, 112–114];

масштабирования результатов предпроектных научных исследований и принятия проектно-конструкторских решений по аппаратурно-технологическому оформлению циклических адсорбционных процессов (при разделении многокомпонентных газовых смесей), формирующих предпосылки обеспечения высокого уровня автоматизации и управления в проектируемом производстве [78, 80, 108].

Подготовка предварительных исходных данных и расчетного инструментария для разработки и проектирования установок разделения водородсодержащих газовых смесей включает следующие стадии.

1. Формулировка ТЗ на проектирование установки КЦА для разделения водородсодержащей газовой смеси и концентрирования водорода: установка КЦА должна обеспечивать получение продуктового газа (водорода) с минимальной себестоимостью производства (цена получаемого водорода должна быть конкурентоспособной на мировых рынках) и значениями производительности установки, чистоты и степени “извлечения” водорода не ниже заданных в ТЗ на проектирование.

2. Выбор серийно производимых или подготовка специально модифицированных адсорбентов, наиболее эффективных для адсорбции компонентов адсорбтива разделяемой водородсодержащей газовой смеси на основе анализа свойств разделяемых газовых смесей и систем “адсорбтив-адсорбент”.

3. Получение модельных аппроксимирующих зависимостей на основе экспериментальных изотерм компонентов адсорбтива разделяемых газо-

вых смесей (полученных на аналитических приборах либо специализированных лабораторных установках [108]), позволяющих рассчитывать равновесные величины адсорбции компонентов адсорбтива в рабочем диапазоне давлений и температур. На данном этапе возможна коррекция аппроксимирующих зависимостей, связанная с увеличением массива экспериментальных изотерм в рабочем диапазоне давлений и температур, а также с учетом взаимного влияния компонентов газовой смеси.

4. Получение модельных аппроксимирующих зависимостей, позволяющих рассчитывать кинетические параметры (коэффициенты) уравнений кинетики сорбции по соответствующему компоненту адсорбтива в рабочем диапазоне температур, концентраций и объемных скоростей газовой смеси. Изучение кинетики целесообразно проводить на бинарных смесях газов (газ – инертный носитель), после чего осуществлять корректировку полученных результатов для многокомпонентной газовой смеси на основе экспериментальных кинетических кривых, получаемых на специализированном лабораторно-аналитическом стенде, обеспечивающем непрерывное измерение характеристик газовой смеси – объемной скорости потока, состава, температуры, давления газовой смеси на входе и выходе из адсорбера установки КЦА [108].

5. Разработка математического описания циклического технологического процесса адсорбционного разделения газовых смесей с учетом аэродинамических, массо- и теплообменных процессов на стадиях адсорбции и десорбции в установке КЦА.

Модель динамики разделения многокомпонентной газовой смеси условно будем обозначать с помощью оператора $F(x, y, b) = 0$, где x и y – векторы входных и выходных переменных состояния циклического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей, а вектор y могут входить производные по времени и пространственным координатам; b – вектор параметров математической модели, подлежащий определению по экспериментальным данным. Обобщенная процедура построения математической модели состоит из следующих этапов:

структурная идентификация математической модели динамики сорбции (получение структуры и вывод уравнений $F(x, y, b) = 0$ ММ в соответствии с принятыми гипотезами и упрощающими предположениями); эвристический алгоритм выбора подходящей структуры $F(x, y, b) = 0$ и самой ММ динамики сорбции при разделении газовых смесей и концентрировании

продуктового водорода с “желаемой” среднеквадратической погрешностью предложен в работе [109];

параметрическая идентификация ММ, т.е. определение вектора параметров $b(x^3, y^3)$ математической модели по данным первого набора x_1^3, y_1^3 экспериментальных данных (обучающая выборка); в нашем процессе – определение параметров изотерм сорбции и кинетических характеристик циклического процесса сорбции; коэффициентов внешней массоотдачи $\beta_{mt,k}$ и внутренней диффузии $\beta_{dif,k}$ для компонентов адсорбтива разделяемых газовых смесей в пористой среде цеолитового адсорбента;

анализ адекватности ММ циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей по данным второго независимого набора x_2^3, y_2^3 экспериментальных данных (контрольная выборка);

обеспечение адекватности ММ циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей и концентрировании продуктовых газов [79, 80].

Для обеспечения адекватности ММ возможна коррекция математического описания, что связано с изменением системы допущений, использованной при выводе уравнений ММ $F(x, y, b) = 0$ циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей и концентрировании продуктовых газов.

В общем случае ММ включает уравнения поликомпонентного материального баланса в потоке газовой фазы по высоте слоя адсорбента, кинетики, равновесия, распространения тепла в потоке газовой смеси (по высоте слоя адсорбента) и в слое адсорбента, уравнения Эргуна и неразрывности потока, связывающие изменение давления и скорости газовой смеси по высоте слоя адсорбента [78, 117–127]. Таким образом, ММ представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных и частных производных, а также алгебраических уравнений и дополняется соответствующими краевыми условиями для различных стадий цикла КЦА [78–80].

6. Разработка математического описания процессов адсорбции или десорбции на стадиях цикла (адсорбция, десорбция, повышение и понижение давления при наличии/отсутствии потока на входе/выходе адсорбера), реализуемых в адсорберах установки КЦА, в том числе при переменных величинах давлений и расходов газовой смеси на стадиях циклического процесса. Изменения параметров технологического процесса с циклическим изменением давления в адсорберах установки КЦА могут происходить

достаточно резко (например, при сбросе давления в адсорбере), что наряду с возникающими эффектами дросселирования/компримирования приводят к охлаждению/нагреву газового потока и, соответственно, существенно усложняют проводимые расчеты. При этом необходимо обеспечить согласование краевых условий на стадии

цикла “адсорбция-десорбция” и обеспечить адекватность ММ.

7. Разработка ММ технологической схемы установки КЦА, обеспечивающей возможность расчета альтернативных схем организации процесса адсорбционного газоразделения. Проведение серии вычислительных экспериментов по

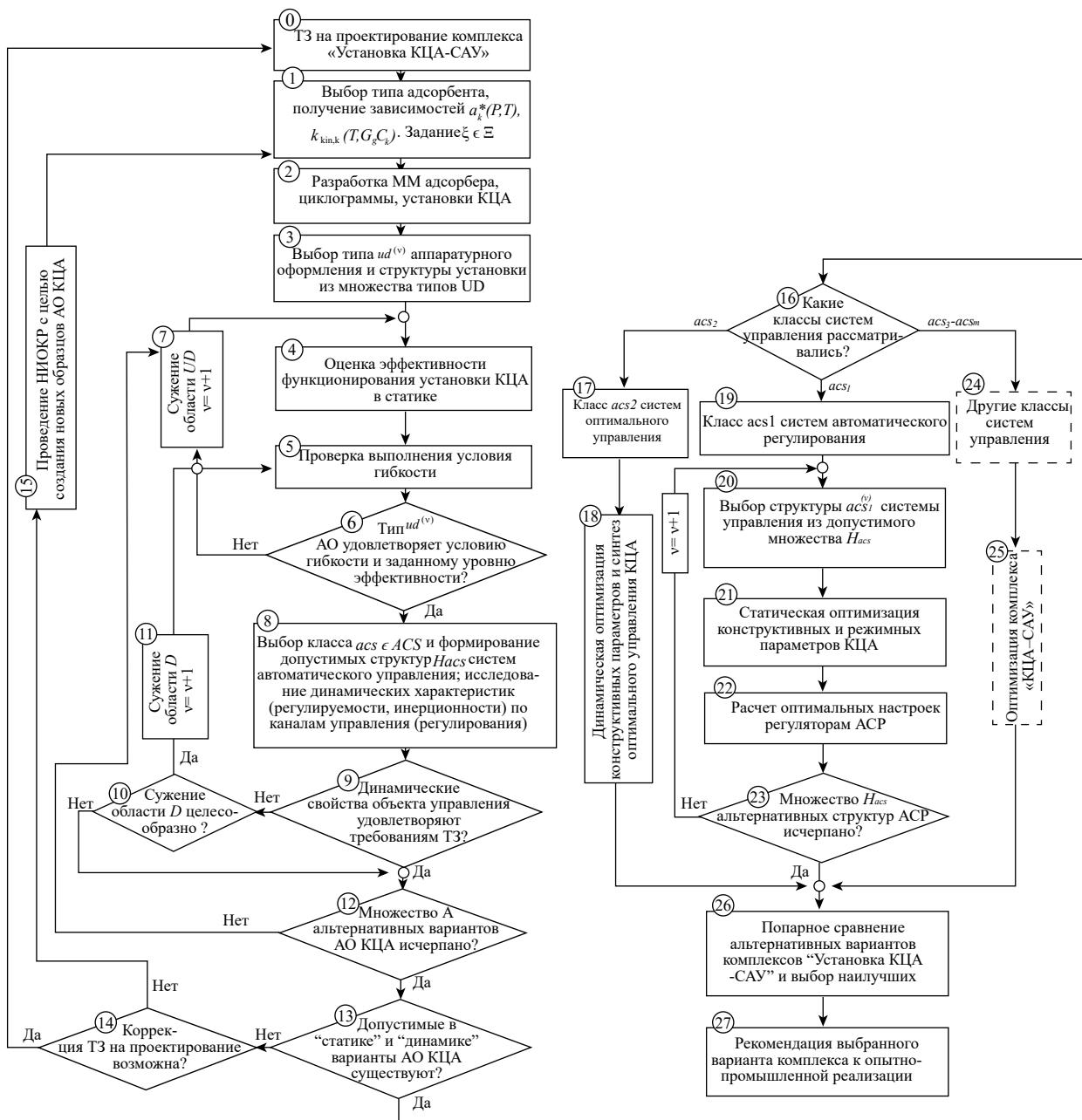


Рис. 5. Стrатегия принятия решений при интегрированном проектировании автоматизированного комплекса “Установка КЦА-САУ”: ud – тип (вариант АО) установки КЦА, UD – множество альтернативных вариантов; acs – класс системы автоматического управления; ASC – множество классов САУ; H_{acs} – множество допустимых структур САУ: acs_2 – класс систем автоматической стабилизации статических режимов функционирования установки КЦА, H_{acs_2} – множество альтернативных структур САУ; acs_1 – класс систем оптимального управления, $acs_3 - acs_m$ – другие классы систем управления, АСР – автоматическая система регулирования, АО – аппаратурное оформление, НИОКР – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, ТЗ – техническое задание на проектирование.

численному исследованию системных связей и закономерностей функционирования циклических процессов сорбции, динамических свойств проектируемого процесса, чувствительности и устойчивости стационарного периодического режима функционирования, областей допустимых режимов функционирования и процессов пуска/останова многоадсорберной установки КЦА и надежности ее основных технологических узлов [79].

Эффективность функционирования многоадсорберной установки КЦА в статических режимах оценивается заданной целевой функцией. При этом в качестве множества вариантов аппаратурного оформления установок КЦА задаются альтернативные возможные конструкции $ud \in UD$, а в качестве класса систем автоматического управления рассматриваются системы acs_1 автоматической стабилизации (САС), оптимального управления acs_2 и другие системы управления $acs_3 - acs_m$ статическими режимами функционирования установок КЦА из допустимого множества ACS классов САУ (рис. 5).

В соответствии со стратегией интегрированного проектирования автоматизированного комплекса “Установка КЦА-САУ” (рис. 5) итерационно решаются следующие задачи:

генерирование альтернативных вариантов установки КЦА, удовлетворяющих условиям гибкости в жесткой и/или мягкой форме (блоки 3–6);

выбор альтернативных классов и структур САУ, удовлетворяющих: а) условиям структурной наблюдаемости и управляемости; б) заданным динамическим свойствам по каналам управления (блоки 8–17, 8–20, 8–24);

оптимизация конструктивных параметров и управляющих переменных комплекса “КЦА–САУ” по критерию энерго- и ресурсосбережения (блоки 18, 21, 25);

реализация оптимальных управляющих переменных в классе систем автоматической стабилизации статических режимов функционирования установки КЦА (блоки 20, 22).

Выбор класса и структуры САУ осуществляется с использованием множества регулируемых (наблюдаемых) переменных и управляющих воздействий, полученных из анализа структурной матрицы уравнений динамики КЦА. При этом учитываются наблюдаемость выходных переменных КЦА, возможность и точность прогноза выходных переменных по косвенным показателям, управляемость КЦА с той или иной комбинацией управляющих воздействий. Альтернативные классы и структуры САУ исследуются

методом имитационного моделирования в порядке их ранжирования по критерию экономической целесообразности. Для допустимых структур $h_{acs} \in H_{acs}$ из выбранного класса САУ проводится исследование динамических показателей (регулируемости, инерционности и др.) КЦА по каналам управления (регулирования). В том случае, если управляемые в статике КЦА имеют неудовлетворительные динамические характеристики, то производится коррекция множества конструктивных параметров D и управляющих переменных $u \in U$ КЦА (найденных на первом этапе) либо выбираются новые типы $ud \in UD$ аппаратурно-технологического оформления установки КЦА.

На заключительном этапе интегрированного проектирования (блоки 26, 27) осуществляется решение задачи оптимизации для альтернативных комплексов “Установка КЦА-САУ” по критерию экономической эффективности производства продуктового газа (водорода). В ходе имитационных исследований помимо вычисления оценок показателей экономической целесообразности, энерго- и ресурсосбережения, также определяется техническое задание на точность и быстродействие информационно-измерительной подсистемы, алгоритмов оптимального управления, исполнительных механизмов и устройств управления, на разработку подсистем адаптации моделей и алгоритмов управления. По результатам имитационных исследований проверяется достижимость поставленных целей функционирования установки КЦА и осуществимость требований ТЗ на проектирование. В том случае, если эти требования не достижимы (блоки 6–14), осуществляется переход к новым вариантам аппаратурно-технологического оформления циклического процесса КЦА или выбору новой структуры технологической схемы установки КЦА.

Подготовка исходных данных для проектирования. Рассмотрим подробнее стадии 2, 3 подготовки исходных данных для разработки и проектирования установок КЦА.

На стадии 2 должны быть определены “кандидаты” в адсорбенты, которые формируют адсорбционные слои в адсорберах проектируемой установки КЦА. Для сорбции компонентов адсорбтива водородсодержащей газовой смеси, подлежащей разделению, чаще всего используются цеолитовые адсорбенты NaX и CaA , а также активные угли.

В каркасе цеолитовых адсорбентов NaX и CaA находятся ионы, создающие электростатическое поле и обеспечивающие квадрупольное взаимо-

действие с молекулой адсорбата. Соответственно, на цеолитах NaX и CaA достигается максимальное поглощение CO_2 , обладающего наибольшим квадрупольным моментом [128] и высокой величиной поляризуемости молекулы ($2.59 \times 10^{-30} \text{ м}^3$) [129] по сравнению с молекулами CO и H_2 (поляризуемость молекулы CO составляет $1.93 \times 10^{-30} \text{ м}^3$; поляризуемость молекулы водорода – $0.8 \times 10^{-30} \text{ м}^3$). Меньшая величина адсорбции (по сравнению с CO_2) на цеолитах NaX и CaA наблюдается для оксида углерода CO , потому что квадрупольное взаимодействие молекул на значительных расстояниях оказывается доминирующим по сравнению с дипольным взаимодействием [130].

Высокая поглотительная способность NaX и CaA молекул CH_4 объясняется значительным влиянием индукционных сил (сил Дебая) при отсутствии собственных дипольного и квадрупольного моментов. Доля индукционных сил в величине потенциальной энергии адсорбции CH_4 значительна и пропорциональна поляризуемости молекул газов (поляризуемость молекулы CH_4 составляет $33.9 \times 10^{-30} \text{ м}^3$).

Активные угли являются неполярными сорбентами, при этом главными видами их взаимодействия с другими газами, обладающими невысокой величиной дипольного и квадрупольного моментов, являются дисперсионные силы. Активный уголь обладает, как правило, более высокими значениями удельной поверхности по сравнению с цеолитами, что обуславливает высокую адсорбционную емкость по отношению к компонентам адсорбтива CO_2 и CH_4 .

Для обоснованного выбора адсорбентов, обеспечивающих эффективное поглощение нецелевых компонентов разделяемой газовой смеси, необходимы экспериментальные изотермы сорбции. Их наличие особенно важно при низких парциальных давлениях поглощаемых компонентов в газовой смеси и, соответственно, малой движущей силе процесса сорбции, когда форма изотермы на начальном участке определяет эффективность поглощения соответствующего компонента адсорбтива газовой смеси, подлежащей разделению. Необходимо получение надежных изотерм компонентов газовой смеси, которые позволяют рассчитывать сорбцию при циклически изменяющемся давлении на стадиях адсорбции и десорбции при реализации процесса адсорбционного разделения газовых смесей. При этом наиболее надежным способом получения экспериментальных изотерм компонентов адсорбтива является их получение в достаточно широких диапазонах изменения давлений и тем-

ператур с последующим построением аппроксимирующей зависимости, позволяющей рассчитывать непрерывное поле значений равновесных концентраций a_k^* компонентов адсорбтива.

Аппроксимирующие зависимости могут быть получены на основе представлений о поверхностном (уравнение Ленгмюра и его разновидности) [117] или объемном (уравнение Дубинина–Астахова) [131–132] механизмах сорбции. В обоих случаях имеется ряд ограничений по их применению [119, 120, 131], поэтому целесообразно использовать комбинированный подход для описания условий равновесия при разделении конкретной газовой смеси с приемлемой точностью и минимальным числом затратных по времени и ресурсам проводимых экспериментов.

Использование уравнения Дубинина–Астахова позволяет исключить проведение дорогостоящих экспериментов по определению изотерм газов, входящих в разделяемые многокомпонентные газовые смеси для рабочих диапазонов температур и давлений. При этом вполне достаточно одной экспериментальной изотермы стандартного (модельного) газа на используемом адсорбенте, из которой можно далее определить предельный адсорбционный объем W_0 адсорбента и характеристическую энергию адсорбции E_0 модельного газа, по которым с использованием коэффициентов афинности σ_k могут быть рассчитаны другие изотермы компонентов адсорбтива, входящих в газовую смесь.

Уравнение Дубинина–Астахова имеет вид:

$$a_k = a_{0,k} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(p_{s,k} / p)}{\sigma_k E_0} \right)^{n_k} \right],$$

где $a_{0,k}$ – величина предельной адсорбции k -го компонента адсорбтива газовой смеси, моль/кг, T – температура, К; $p_{s,k}$ – давление насыщения чистого компонента адсорбтива, Па; n_k – эмпирический показатель степени.

Величина предельной адсорбции k -го компонента адсорбтива $a_{0,k}$ может быть определена по уравнению Дубинина–Николаева:

$$a_{0,k} = \frac{W_0}{V_k^*} \exp \left[-\alpha_k (T - T_0) \right],$$

где V_k^* – мольный объем адсорбтива, см³/моль; α_k – термический коэффициент предельной адсорбции, 1/К; T_0 – температура кипения адсорбтива, К.

Однако использование уравнения изотермы Дубинина–Николаева в области температур, превышающих критическую для данного газа, может служить источником рассогласо-

вания расчетных и экспериментальных данных [131].

Для “кандидатов” в адсорбенты промышленных цеолитов NaX [133] и активного угля СКТ-4 [134] получены изотермы стандартного газа (N_2) при температуре $T=77.3$ К с использованием анализатора Autosorb IQ Nova 1200e [135]. Далее изотермы обрабатывались в координатах уравнения Дубинина–Астахова и рассчитывались W_0 и E_0 для NaX: $W_0 = 0.265 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 12834 \text{ Дж/моль}$; для активного угля: $W_0 = 0.293 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 6731 \text{ Дж/моль}$.

Поиск значений коэффициентов афинности σ_k и α_k , порядков n_k уравнения изотермы Дубинина–Астахова, предварительно задаваемых в пределах интервалов на основе литературных данных: $\sigma_k = [0.2...3.0]$; $n_k = [0.5...6]$, $\alpha_k = [0.2\alpha_{k,\text{calc}} - 1.5\alpha_{k,\text{calc}}]$ [41, 110, 136] осуществлялся в ходе решения задачи минимизации функции невязки между расчетной (по уравнению Дубинина–Астахова) и экспериментальной (полученной с использованием анализатора ISorbHP1 [137]) изотермами сорбции, полученными при $T = 293$, 313, 333 К. Результаты решения представлены в табл. 1.

Полученные коэффициенты (σ_k , n_k , α_k) аппроксимирующих зависимостей для изотерм газов (CO_2 , CH_4 , CO , H_2) в диапазоне температур $T = 293\text{--}333$ К и давлений до $P = 30 \times 10^5$ Па на цеолите NaX обеспечивают точность аппроксимации $\sim 6\%$, а на активном угле СКТ-4 – $\sim 4\%$ (табл. 1).

Изотермы газов на адсорбентах являются характеристикой адсорбционной емкости адсорбентов, однако они не позволяют оценить скорость ее заполнения, т.е. кинетику сорбции. Процессы КЦА реализуются, как правило, в неравновесных условиях, поэтому требуется получение экспериментальных кинетических кривых сорбции как чистых компонентов адсорбтива, так и находящихся в составе многокомпонентных газовых смесей.

Для получения зависимости кинетических коэффициентов процесса сорбции от температуры и объемной скорости газового потока в слое адсорбента при значительном количестве экспериментов (порядка сотен и даже тысяч) целесообразно использовать методы оптимального планирования экспериментов, позволяющих существенно сократить объем экспериментальных исследований. Эксперименты целесообразно организовывать при такой объемной скорости газового потока, чтобы скорость процесса внешней массоотдачи сорбции незначительно (не более чем на 5–10%) превышала скорость внутрен-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения Дубинина–Астахова, полученные при решении задачи минимизации функции невязки между экспериментальными и расчетными изотермами для NaX и СКТ-4

Газ	$T, \text{ К}$	σ	n	$\alpha \times 10^3$	$\Delta, \%$
NaX, $W_0 = 0.265 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 12834 \text{ Дж/моль}$					
CO_2	293				3.4
	313	3.82	3.30	-0.50	2.2
	333				2.4
CH_4	293				0.6
	313	1.17	3.01	2.30	0.9
	333				1.8
CO	293				1.0
	313	0.90	2.10	1.70	0.1
	333				0.1
СКТ-4, $W_0 = 0.293 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 6731 \text{ Дж/моль}$					
CO_2	293				5.8
	313	1.43	1.70	-2.60	0.1
	333				2.4
CH_4	293				0.9
	313	1.36	1.88	1.70	0.5
	333				0.5
CO	293				0.3
	313	1.27	1.81	2.00	0.1
	333				0.4

ней диффузии (массопроводности) компонентов адсорбтива в пористой среде адсорбента. Для таких условий использован графический метод, позволяющий изучить переход от процесса сорбции с лимитирующим внешнедиффузионным сопротивлением к процессу сорбции с лимитирующим внутридиффузионным сопротивлением путем определения по экспериментальной кривой сорбции точки перехода от одного режима функционирования к другому [138]. В результате предложена методика расчета коэффициентов массоотдачи $\beta_{mt,k}$ (для первого периода экспериментальной кинетической кривой) и коэффициента диффузии $\beta_{dif,k}$ в пористой среде адсорбента (для второго периода) путем решения регуляризованных обратных кинетических задач [69]. Далее по методике оценки значений кинетических коэффициентов получают аппроксимирующие зависимости в виде уравнений регрессии, позволяющие рассчитывать кинетические коэффициенты процесса сорбции соответствующих компонентов адсорбтива для рабочих условий осуществления процесса адсорбционного разделения газовых смесей.

С использованием полученных аппроксимирующих зависимостей и разработанной ММ динамики процесса сорбции рассчитывается время защитного действия слоя адсорбента t_{pr} по ка-

ждому компоненту адсорбтива газовой смеси, подлежащей разделению, и определяется фактор, лимитирующий длительность стадии адсорбции и точность проводимых расчетов. Например, для адсорбера с высотой слоя адсорбента $H=0.5$ м и внутренним диаметром обечайки корпуса $D_{A,int}=0.08$ м, заполненного гранулированным активным углем СКТ-4 [134, 89], в который поступает газовая смесь с линейной скоростью v_g и концентрацией c_k компонента при давлении $P=30 \times 10^5$ Па и температуре $T=293K$, время защитного действия слоя t_{pr} существенно отличается для разных газов (табл. 2).

Анализ данных в табл. 2 показал, что при $v_g = 0.05$ м/с и $v_g = 0.10$ м/с высокая точность необходима при описании изотерм и кинетических кривых по компоненту CO, а при $v_g = 0.017$ м/с – соответственно по компоненту CO в диапазоне концентраций CO до 1.0 об. % (и соответствующих парциальных давлений); по компоненту CO_2 – в диапазоне концентраций выше 1.0 об. %.

Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования предусматривает создание и активное использование проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса, предназначенного для реализации описанных выше этапов разработки и проектирования гибких короткоцикловых адсорбционных установок для разделения водородсодержащих газовых смесей.

Проблемно-ориентированный аппаратно-программный комплекс состоит из двух частей: аппаратно-технологической конфигурации и программно-алгоритмической. Аппаратно-технологическая конфигурация включает лабораторные стенды для исследования изотерм ад-

сорбции-десорбции компонентов разделяемых газовых смесей и разномасштабные (пилотные и опытно-промышленные) автоматизированные блочно-модульные установки адсорбционного разделения газовых смесей и извлечения водорода. Блочно-модульные установки позволяют оперативно и с высокой точностью воспроизводить аппаратурно-технологическое оформление альтернативных вариантов многоадсорберных технологий разделения газовой смеси, обеспечить сбор требуемого количества экспериментальных данных, проверку и обеспечение адекватности ММ.

Программно-алгоритмическая часть комплекса включает информационные базы данных и знаний по физико-химическим свойствам разделяемых газовых смесей; адсорбционным, аэродинамическим и механическим свойствам адсорбентов; значениям кинетических коэффициентов; специальному математическому и алгоритмическому обеспечению решения задач идентификации параметров моделей (кинетики и динамики) по экспериментальным данным и математического моделирования; а также систему информационной поддержки при оптимизации режимов и проектировании (в условиях неопределенности части исходных данных) адсорбционных процессов и установок с циклически изменяющимся давлением с учетом степени извлечения и себестоимости производства водорода, заданной чистоты концентрируемого газа, производительности, энерго- и ресурсосберегающие адсорбционной установки [78, 79, 138].

Задачи оптимального проектирования в условиях неопределенности исходных данных. Для определения конструктивных параметров и управляющих переменных при проектирова-

Таблица 2. Время защитного действия слоя адсорбента t_{pr} при различных условиях осуществления процесса сорбции

Газ	v_g , м/с	c_k , об. %							
		0.1	1	5	10	25	50	75	99.9
		t_{pr} , с							
CO ₂		2034	201	95	66	38	24	18	13
CH ₄	0.017	4145	525	190	138	91	64	49	40
CO		264	145	95	79	57	42	33	21
CO ₂		3780	405	195	135	79	50	37	31
CH ₄	0.050	1350	171	62	45	29	20	16	13
CO		84	46	29	24	17	13	10	6
CO ₂		11344	1240	609	420	245	154	116	93
CH ₄	0.100	680	85	30	22	14	10	8	6
CO		41	21	13	11	8	6	5	4

нии аппаратурно-технологического оформления формулируются задачи одно- и двухэтапного принятия проектно-конструкторских решений с учетом неопределенности части исходных данных для проектирования.

При постановке задач одноэтапного проектирования исходят из того, что конструктивные параметры и управляющие переменные проектируемой установки КЦА определяются на стадии проектирования и далее не изменяются при эксплуатации производства.

Сформулируем задачу одноэтапного оптимального проектирования установки КЦА с жесткими ограничениями, используя в качестве критерия оптимальности $I(d, u) = M_\xi[\phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi))]$ – математическое ожидание (среднее значение) показателя $\phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi))$ эффективности функционирования установки КЦА на стадии эксплуатации производства. При заданной нагрузке по сырью (объемному расходу газовой смеси, подлежащей разделению) требуется определить конструктивные параметры и управляющие переменные установки КЦА, такие, что

$$I(d^*, u^*) = \min_{d \in D, u \in U} \{I(d, u) = M_\xi[\phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi))]\} \quad (1)$$

при связях в форме уравнений ММ ($F(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi), b) = 0$) установки КЦА (при разделении синтез-газа и концентрировании водорода [78]) и ограничениях по следующим параметрам: заданной концентрации $q_{\text{out}}^{\text{out}}$ продуктого газа:

$$\max_{\xi \in \Xi} \left(\begin{array}{l} g_1(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi)) = \\ = q_{\text{out}}^{\text{out}} - c_{\text{out}}^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi)) \end{array} \right) \leq 0; \quad (2)$$

заданной производительности $G^{\text{out}}(d, u, \xi, t_{\text{css}})$ установки КЦА:

$$\max_{\xi \in \Xi} \left(\begin{array}{l} g_2(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi)) = \\ = G^{\text{out}} - G^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi)) \end{array} \right) \leq 0; \quad (3)$$

перепаду $\max_{\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]} \Delta P_{\text{ads}}$, $\max_{\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_{\text{des}}]} \Delta P_{\text{des}}(d, u, \xi)$ давления в слое адсорбента:

$$\max_{\xi \in \Xi} \left(\begin{array}{l} g_3(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi) = \\ = \max_{\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]} \Delta P_{\text{ads}}(d, u, \xi) - \Delta P^+ \end{array} \right) \leq 0; \quad (4)$$

$$\max_{\xi \in \Xi} \left(\begin{array}{l} g_4(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi) = \\ = \max_{\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_{\text{des}}]} \Delta P_{\text{des}}(d, u, \xi) - \Delta P^+ \end{array} \right) \leq 0; \quad (5)$$

скорости v_g газовой смеси в “лобовом” слое адсорбента:

$$\max_{\xi \in \Xi} \left(g_5(d, u, \xi) = \max_{\tau \in [0, \tau_c]} v_g(d, u, \xi) - v_g^+ \right) \leq 0; \quad (6)$$

по диапазонам изменения конструктивных параметров, управляющих переменных и неопределенных $\xi \in \Xi$ параметров:

$$\begin{aligned} d_i^- \leq d_i \leq d_i^+, i = \overline{1, n_d}, u_j^- \leq u_j \leq u_j^+, j = \overline{1, n_u}, \\ \xi_p^- \leq \xi_p \leq \xi_p^+, p = \overline{1, n_\xi}, \\ \beta_{\text{kin}, k}^- \leq \beta_{\text{kin}, k} \leq \beta_{\text{kin}, k}^+, \beta_{\text{dif}, k}^- \leq \beta_{\text{dif}, k} \leq \\ \leq \beta_{\text{dif}, k}^+, k = \overline{1, m_\beta}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $I(\cdot)$ – целевая функция (приведенные затраты на создание установки КЦА, себестоимость производства водорода, степень извлечения водорода и др.); d, u – векторы конструктивных параметров и управляющих переменных установки КЦА, $d = \{D_{\text{A, int}}, H, d_{\text{gr}}, K_{v, i}, i = \overline{1, p}\}$; $D_{\text{A, int}}$ – внутренний диаметр обечайки корпуса адсорбера; H – высота слоя адсорбента; d_{gr} – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента; $K_{v, i}$ – пропускная способность регулирующих клапанов установки КЦА, $i = \overline{1, p}$;

$u = \{\tau_{\text{ads}}, \tau_{\text{des}}, P_{\text{ads}}^{\text{in}}, P_{\text{des}}^{\text{in}}, \theta, \psi_\lambda^{\text{inl}}, \psi_\lambda^{\text{ex}}\}$; $\tau_{\text{ads}}, \tau_{\text{des}}$ – продолжительности стадий адсорбции и десорбции; $P_{\text{ads}}^{\text{in}}, P_{\text{des}}^{\text{in}}$ – давления на стадиях адсорбции и десорбции; θ – коэффициент обратного потока; $\psi_\lambda^{\text{inl}}, \psi_\lambda^{\text{ex}}$ – степени открытия выпускных и выпускных клапанов установки КЦА; y – вектор выходных переменных состояния установки КЦА; ξ – вектор неопределенных параметров (концентраций компонентов исходной газовой смеси, температуры газовой смеси на входе в установку КЦА, давления на “бросном” выходе установки КЦА и коэффициентов внутренней диффузии адсорбтива в пористой среде адсорбента соответственно),

т.е. $\xi = \{c_k^{\text{in}}, T_g^{\text{in}}, P_1^{\text{out}}, \beta_{\text{dif}, k}\}$; t_{css} – время выхода установки КЦА на стационарный периодический режим.

Для вычисления многомерного интеграла (математического ожидания) $M_\xi[\phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi))]$ использованы приближенные квадратурные формулы:

$$\begin{aligned} I(d, u) = M_\xi[\phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi))] = \\ = \sum_{j \in J_1} \omega_j \phi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi^j)), \end{aligned}$$

где $\omega_j \geq 0$, $\sum_{j \in J_1} \omega_j = 1$; ξ^j – аппроксимационные

точки равномерно покрывающие область неопределенности $\Xi = \{\xi_\rho : \xi_\rho^- \leq \xi_\rho \leq \xi_\rho^+\}, \rho = \overline{1, n_\xi}\$.

Будем называть установку КЦА гибкой, а соответствующее ей аппаратурно-технологическое оформление допустимым, если на этапе ее функционирования выполняются все требования ТЗ на проектирование и регламентные ограничения при условии, что неопределенные параметры ξ могут принимать любые значения из заданной области неопределенности Ξ .

Опишем один из возможных подходов к решению сформулированной задачи одноэтапного оптимального проектирования (1)–(6). Априори введем множества аппроксимационных $S_1 = \{\xi^j : \xi^j \in \Xi, j \in J_1\}$ и критических точек $S_2 = \{\xi^j : \xi^j \in \Xi, j \in J_2\}$, в которых могут нарушаться ограничения задачи (2)–(6).

Сформулируем вспомогательную задачу (A) нелинейного программирования: при заданной нагрузке по сырью (объемному расходу газовой смеси, подлежащей разделению) требуется определить векторы конструктивных параметров $\hat{d} \in D$ и управляющих переменных $\hat{u} \in U$ такие, что

$$I(\hat{d}, \hat{u}) = \min_{d \in D, u \in U} \left\{ I(d, u) = \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi^j)) \right\}, \quad (\text{A})$$

при связях $F(d, u, y(t_{\text{css}}), b) = 0$ установки КЦА (при разделении синтез-газа и концентрировании водорода [78]) и ограничениях (2)–(6).

В задаче (A) определяются такие значения векторов $\hat{d} \in D$ конструктивных параметров и управляющих переменных $\hat{u} \in U$, при которых достигается минимум целевой функции (A) независимо от того, какие значения принимает вектор неопределенных параметров ξ из априори заданной области неопределенности $\Xi = \{\xi_\rho : \xi_\rho^- \leq \xi_\rho \leq \xi_\rho^+\}, \rho = \overline{1, n_\xi}\$.

Алгоритм решения задачи (1)–(6).

Шаг 1. Задать начальный номер итерации $v = 1$, совокупность аппроксимационных точек $\xi^j \in S_1, j \in J_1$, начальную совокупность критических точек $S_2^{(0)} = \{\xi^l : \xi^l \in \Xi, l \in J_2^{(v-1)}\}$, начальные приближения конструктивных параметров $d^{(0)} \in D$ и управляющих переменных $u^{(0)} \in U$.

Шаг 2. Методом последовательного квадратичного программирования найти решение вспомогательной задачи (A) – векторы конструктивных параметров $\hat{d}^{(v)} \in D$, управляющих

переменных $\hat{u}^{(v)} \in U$ и значение целевой функции $I(\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)})$.

Шаг 3. В полученной точке $\{\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}\}$ прове-

рить выполнение “жестких” ограничений (2)–(5) задачи оптимизации; для этого необходимо решить $m=5$ экстремальных задач типа

$$\max_{\xi \in \Xi} g_\lambda \left(\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}, y(t_{\text{css}}, \xi) \right), \lambda = \overline{1, m}$$

и определить m точек $\xi^{(v), \lambda}$, доставляющих максимум функциям $g_\lambda(\cdot), j = \overline{1, m}$.

Шаг 4. Образовать множество $R^{(v)}$ точек $\xi^{(v)}$, в которых нарушаются ограничения (2)–(5) задачи оптимизации:

$$R^{(v)} = \left\{ \xi^{(v)} : g_\lambda \left(\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}, y(t_{\text{css}}, \xi) \right) > 0, \lambda = \overline{1, m} \right\}.$$

Если множество пустое, то решение задачи (1)–(7) одноэтапного оптимального проектирования получено:

$$d^* = \hat{d}^{(v)}, u^* = \hat{u}^{(v)}, I(d^*, u^*) = I(\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}),$$

алгоритм заканчивает работу, в противном случае перейти к шагу 5.

Шаг 5. Сформировать новое множество критических точек $S_2^{(v)} = S_2^{(v-1)} \cup R^{(v)}$, положить $v := v + 1$, задать $d^{(v)} = \hat{d}^{(v-1)}$, $u^{(v)} = \hat{u}^{(v-1)}$ и перейти к шагу 2.

Остановимся подробнее на шаге 3 алгоритма. Как правило, характер функций $g_\lambda(\cdot)$ неизвестен. Используем следующий подход: предположим на первом этапе, что функции $g_\lambda(\cdot)$ выпуклы, тогда

решение задач $\max_{\xi \in \Xi} g_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y(t_{\text{css}}, \xi)), \lambda = \overline{1, m}$,

находится в одной из вершин параллелепипеда

$\Xi = \{\xi_\rho : \xi_\rho^- \leq \xi_\rho \leq \xi_\rho^+\}, \rho = \overline{1, n_\xi}$. Таким образом, в

начальное множество критических точек $S_2^{(0)}$

включаются угловые точки $\xi_\rho^-, \xi_\rho^+, \rho = \overline{1, n_\xi}$ обла-

сти неопределенности $\Xi \in E^{n_\xi}$.

Недостатком алгоритма является увеличение числа критических точек на каждой итерации и, соответственно, числа учитываемых ограничений. Однако при этом следует отметить, что количество итераций, необходимых для получения решения задачи (1)–(7) одноэтапного проектирования с использованием представленного алгоритма и приемлемой для практики точностью, как правило, не превышает 3–5.

При формулировании задачи двухэтапного проектирования оптимальных установок КЦА для получения высококонцентрированного

водорода исходят из предположения о том, что неопределенные параметры (или их часть) ξ могут быть идентифицированы на этапе эксплуатации производства продуктового газа (водорода), и в этом случае управляющие переменные $u(\xi)$ могут быть изменены в зависимости от уточнения вектора неопределенных параметров для выполнения регламентных требований и проектных ограничений, а также повышения эффективности производства. Решение задачи двухэтапного проектирования оптимальных установок КЦА позволит определить оптимальные конструктивные переменные d^* и зависимости $u^*(\xi)$ управляющих переменных от неопределенных параметров, которые могут изменяться в заданной области неопределенности Ξ , и далее на стадии эксплуатации установок КЦА произвести расчет соответствующих управляющих переменных $u^*(\xi)$ в зависимости от измеренных (уточненных) значений ξ вектора неопределенных параметров.

В задаче двухэтапного принятия проектно-конструкторских решений возможны два случая: а) конструктивные параметры d не изменяются на этапе эксплуатации производства, в то время как переменные u могут изменяться; б) часть конструктивных параметров d^λ , $\lambda = 1, 2, \dots, k_1$ не изменяются на этапе эксплуатации производства, в то время как другая часть конструктивных параметров d^λ , $\lambda = k_1 + 1, k_1 + 2, \dots, k_1$, и управляющие переменные u могут быть использованы для управления режимами функционирования установки КЦА. В частности, это свойство позволяет настраивать изменяемую часть конструктивных параметров d^λ , $\lambda = k_1 + 1, k_1 + 2, \dots, k_1$, наряду с управляющими переменными u для выполнения регламентных ограничений, проектных требований и повышения эффективности производства. Речь здесь идет о блочно-модульном аппаратурном оформлении технологической схемы установки КЦА, предполагающем наличие избыточного числа модулей в составе технологической схемы. Далее будем считать, что часть неизменяемых на этапе эксплуатации производства конструктивных параметров d^λ , $\lambda = 1, 2, \dots, k_1$, являются компонентами вектора d , а другая изменяемая часть конструктивных параметров d^λ , $\lambda = k_1 + 1, k_1 + 2, \dots, k$, является компонентами вектора u управляющих переменных.

Сформулируем двухэтапную задачу оптимизации конструктивных и управляющих переменных при использовании следующих предположений: 1) на этапе эксплуатации производства в каждый момент времени выполняется уточне-

ние всех неопределенных параметров ξ ХТС на основе доступной экспериментальной информации; 2) ограничения с номерами $j \in J_1 = \{1, 2, \dots, m_1\}$ являются "мягкими" и должны быть удовлетворены с заданной вероятностью P_{tr} , а ограничения с номерами $j \in J_2 = \{m_1 + 1, m_1 + 2, \dots, m\}$ – "жесткими".

В качестве критерия оптимизации в задаче двухэтапного проектирования оптимальной установки КЦА для получения концентрированного водорода будем использовать верхнюю границу α целевой функции $\phi(d, u, y(t_{css}, \xi))$. При этом постановка задачи двухэтапного проектирования имеет следующий вид: при заданной нагрузке по сырью (объемному расходу газовой смеси, подлежащей разделению) требуется определить конструктивные параметры $d^* \in D$ и управляющие переменные $u^*(\xi) \in U$ установки КЦА такие, что

$$\min_{d, u(\xi), \alpha} \alpha \quad (8)$$

при связях в форме уравнений ММ ($F(d, u, y(t_{css}, \xi), b) = 0$) установки КЦА (при разделении синтез-газа и концентрировании водорода [78]) и ограничениях:

$$\Pr_{\xi} \{g_0 = \phi(d, u(\xi), y(t_{css}, \xi)) - \alpha\} \geq P_{tr}; \quad (9)$$

$$\Pr_{\xi} \{g_j(d, u(\xi), y(t_{css}, \xi)) \leq 0\} \geq P_{tr}, \quad j \in J_1; \quad (10)$$

$$\max_{\xi \in \Xi} (g_j(d, u(\xi), y(t_{css}, \xi))) \leq 0, \quad j \in J_2; \quad (11)$$

где α – скалярная переменная (зависящая от значений конструктивных параметров d и управляющих переменных u); $\Pr \{\cdot\}$ – вероятность выполнения ограничения $\{\cdot\}$; g_0, g_j – функции ограничений; P_{tr} – заданное значение доверительной вероятности выполнения ограничений, обычно $P_{tr} \in (0.85; 0.95)$ или $P_{tr} \in (0.95; 0.98)$ для потенциально опасных производств.

Покажем один из возможных алгоритмов решения задачи (8)–(11). Введем обозначения

$$\bar{g}_j(d, u, \xi) = \begin{cases} g_j(d, u, \xi) - \alpha, & j = 0, \\ g_j(d, u, \xi), & j \in J_1, \end{cases} \quad j \in \bar{J}_1 = 0 \cap J_1;$$

и множество $S^{(v)} = \{\xi^i : i \in \Pi\}$ накопления точек

ξ с индексами $i \in \Pi$, в которых нарушаются ограничения (9)–(11) задачи, причем во множестве точек $S_1^{(v)}$ будут накапливаться точки, в которых нарушаются жесткие ограничения (11), а во множестве $S_2^{(v)}$ – точки, в которых нарушаются мягкие ограничения (9), (10).

Сформулируем вспомогательную задачу (В) нелинейного программирования: при заданной нагрузке по сырью требуется определить векторы конструктивных параметров $d \in D$ и управляющих переменных $u^i \in U$, такие, что

$$\min_{d, u^i, \alpha} \alpha \quad (B)$$

при связях в форме уравнений ММ ($F(d, u, y(t_{\text{css}}, \xi), b) = 0$) установки КЦА (при разделении синтез-газа и концентрировании водорода [78]) и ограничениях:

$$\bar{g}_j(d, u^i, \xi^i) \leq 0, \quad j \in \bar{J}_1, \quad i \in \Pi,$$

$$g_j(d, u^i, \xi^i) \leq 0, \quad j \in J_2, \quad i \in \Pi.$$

Решение задачи (B) заключается в нахождении типа аппаратурного оформления циклического процесса и установки КЦА, оптимальных значений векторов конструктивных параметров \hat{d} и управляющих переменных \hat{u}^i , при которых достигается минимальное значение скалярной переменной α при условии выполнения всех ограничений задачи в заданном наборе точек $\xi^i, i \in \Pi$. Многомерная интерполяция функций $u \equiv u(\xi)$ осуществляется по известным дискретным точкам $\xi^i, u^i, i \in \Pi$ с помощью процедуры кусочно-постоянной аппроксимации или многомерных кубических сплайнов.

Алгоритм решения задачи (8)–(11).

Шаг 1. Задать начальный номер итерации $v = 1$, начальное множество $S^{(v-1)}$ точек ξ^i из условия наилучшей аппроксимации функций $u(\xi)$ управляющих переменных, число n номеров точек $\xi^i, i \in \Pi^{(v-1)}$, начальные приближения конструктивных параметров $d^{(0)} \in D$ и управляющих переменных $u^{i,(0)}, i \in \Pi^{(v-1)}$.

Шаг 2. Методом последовательного квадратичного программирования найти решение вспомогательной задачи (B) – векторы конструктивных параметров $\hat{d}^{(v)} \in D$, управляющих переменных $\hat{u}^{i,(v)}, i \in \Pi^{(v-1)}$ и значение целевой функции $I(\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{i,(v)})$. По точкам $\xi^i, \hat{u}^{i,(v)}, i \in \Pi^{(v-1)}$ осуществить многомерную интерполяцию функций $\hat{u}^{(v)} \equiv \hat{u}^{(v)}(\xi)$.

Шаг 3. В полученной точке $\{\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}\}$ проверить выполнение “жестких” ограничений (11) задачи двухэтапного проектирования (8)–(11); для этого необходимо вычислить функцию гибкости

$$\chi_1(\hat{d}^{(v)}) = \max_{\xi \in \Xi} \min_{u(\xi)} \max_{j \in J_2} g_j(\hat{d}^{(v)}, u(\xi), y(t_{\text{css}}, \xi)) \quad (12)$$

с использованием алгоритма внешней аппроксимации [3]. Обозначим через $\hat{\xi}^{(v)}$ решение задачи (12) и проверим выполнение условия

$$\chi_1(\hat{d}^{(v)}, \hat{\xi}^{(v)}) \leq 0. \quad (13)$$

Если условие (13) не выполняется, то перейти к шагу 4, в противном случае – к шагу 5.

Шаг 4. Дополнить множество точек $S_1^{(v)}$, в которых нарушается жесткие ограничения точкой $\hat{\xi}^{(v)}$, т.е.

$$S^{(v)} = S^{(v-1)} \cup \hat{\xi}^{(v)}, \quad \Pi^{(v)} = \Pi^{(v-1)} \cup (n+1),$$

увеличить число n критических точек на единицу, т.е. $n := n + 1$, и перейти к шагу 2.

Шаг 5. В точке $\{\hat{d}^{(v)}, \hat{u}^{(v)}\}$ проверить выполнение “мягких” ограничений (9), (10) задачи (8)–(11); для этого необходимо вычислить функцию гибкости

$$\chi_2(\hat{d}^{(v)}) = \max_{\xi \in \Xi} \min_{u(\xi)} \max_{j \in J} g_j(\hat{d}^{(v)}, u(\xi), y(t_{\text{css}}, \xi)) \quad (14)$$

с использованием алгоритма внешней аппроксимации [3], обозначить через $\hat{\xi}^{(v)}$ решение задачи (14) и проверить выполнение условия гибкости функционирования установки КЦА в точке $\hat{\xi}^{(v)}$ решения задачи (15):

$$\chi_2(\hat{d}^{(v)}) \leq 0. \quad (15)$$

Если условие (15) не выполняется, то перейти к шагу 6, в противном случае – к шагу 7.

Шаг 6. Дополнить точкой $\hat{\xi}^{(v)}$ множество точек $S_2^{(v)}$, в которых нарушаются “мягкие” ограничения (15), т.е.

$$S^{(v)} = S^{(v-1)} \cup \hat{\xi}^{(v)}, \quad \Pi^{(v)} = \Pi^{(v-1)} \cup (n+1),$$

и увеличить число критических точек n на единицу, т.е. $n := n + 1$, и перейти к шагу 2.

Шаг 7. Решение задачи (8)–(11) получено, и алгоритм заканчивает свою работу.

Дадим некоторые пояснения к алгоритму. На шаге 5 неравенство $\chi_2(\hat{d}^{(v)}) \leq 0$ означает, что мягкие ограничения выполняются с вероятностью единица. Поэтому, если не выполняется условие

$$\Pr\{\bar{g}_j(d, u(\xi), y(t_{\text{css}}, \xi)) \leq 0\} \geq P_{tr}, \quad j \in \bar{J}_1,$$

то заведомо не выполнится условие $\chi_2(\hat{d}^{(v)}) \leq 0$,

и, следовательно, мы получим точку $\hat{\xi}^{(v)}$, в которой нарушаются “мягкие” ограничения.

При использовании дополнительной переменной α проводим масштабирование поисковых переменных, чтобы диапазоны их изменения были примерно одинаковы.

В результате применения разработанных алгоритмов решения задач одно- и двухэтапного проектирования оптимальных установок КЦА в условиях интервальной неопределенности исходных данных выполнено оптимальное проектирование ряда ресурсосберегающих установок КЦА для разделения

синтез-газа и концентрирования водорода [79].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок для разделения многокомпонентных газовых смесей, формирующей предпосылки эффективного управления и автоматизации.

Проектно-конструкторские решения при интегрированном проектировании установок КЦА для разделения водородсодержащих технологических потоков и концентрирования водорода принимаются в результате решения задач одно- или двухэтапного проектирования. Оптимальные конструктивные параметры аппаратурно-технологического оформления циклического процесса и установки КЦА, режимы функционирования и оптимальные управляющие переменные САУ выбираются из условия гибкости и экономичности функционирования проектируемой установки КЦА.

В рамках предложенного подхода решаются вопросы масштабирования полученных экспериментальных данных на стадии предпроектных научных исследований с использованием проблемно-ориентированного аппаратурно-программного комплекса. Математическое, информационное и алгоритмическое обеспечение аппаратурно-программного комплекса может быть использовано при разработке и проектировании новых автоматизированных процессов и адсорбционных технологических установок с циклически изменяющимся давлением для разделения и очистки многокомпонентных газовых смесей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	величина адсорбции, моль/кг;	d	вектор конструктивных параметров установки КЦА;
a_0	величина предельной адсорбции, моль/кг;	D	область допустимых значений конструктивных параметров установки КЦА;
acs	класс системы автоматического управления;	$D_{A,int}$	внутренний диаметр обечайки корпуса адсорбера, м;
ACS	множество классов систем автоматического управления;	d_{gr}	эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м;
b	вектор параметров (коэффициентов) ММ;	E_0	характеристическая свободная энергия адсорбции модельного газа (азота), Дж/моль;
c_k^{in}	концентрация k -го компонента в исходной газовой смеси, об. %;	$F(d, u, y(t_{css}, \xi), b) = 0$	условное обозначение ММ динамики циклического процесса адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси;
c_k^{out}	концентрация k -го компонента на выходе установки КЦА, об. %;	G	производительность установки КЦА (объемная скорость (расход) продуктowego газа), м ³ /с;
q^{out}	заданное значение концентрации (чистоты) продуктowego газа, об. %;	$g_\lambda(\cdot)$	функции-ограничения;
		H	высота слоя адсорбента, м;
		h_{acs}	структура САУ;
		H_{acs}	множество структур САУ;
		$I(\cdot)$	целевая функция оптимального проектирования установки КЦА;
		Π	множество индексов точек ξ^i , равномерно покрывающих область неопределенности Ξ ;
		J_1, J_2	множества индексов аппроксимационных и критических точек соответственно;
		$k_{kin,k}$	эффективная константа скорости сорбции, 1/с;
		$K_{v,i}$	пропускная способность регулирующих клапанов установки КЦА, м ³ /Па·с;
		l	пространственная координата, м;
		$M\{\cdot\}$	символ математического ожидания величины $\{\cdot\}$;
		n	безразмерный эмпирический показатель степени уравнения Дубинина - Астахова;
		n_ξ	размерность вектора неопределенных параметров;
		p	парциальное давление, Па;
		P	текущее давление газовой смеси, Па;
		P_l^{out}	давление на "бросном" выходе установки КЦА, Па;
		P_{ads}, P_{des}	давление на стадии/десорбции, Па;
		P_{tr}	заданное значение доверительной вероятности, отн. ед.;
		$p_{s,k}$	давление насыщения чистого компонента адсорбтива, Па;
		S_1, S_2	множества аппроксимационных и критических точек, принадлежащие области неопределенных параметров;
		T	температура, К;
		T_0	температура кипения, К;

		ИНДЕКСЫ
T_g	температура газовой смеси, К;	i, j, ρ, λ индексы;
t_{pr}	время защитного действия слоя адсорбента, с;	*
t_{css}	время выхода установки КЦА на стационарный периодический режим, с;	относящийся к равновесному/оптимальному значению;
Pr	вероятность выполнения ограничения, отн. ед.	I, II индексы наборов экспериментальных данных;
u	вектор режимных переменных (оптимальных заданий регуляторам САС) установки КЦА;	A адсорбер;
ud	тип аппаратурного оформления установки КЦА;	a адсорбент;
U	область допустимых значений режимных переменных состояния установки КЦА;	ads стадия адсорбции;
UD	множество вариантов аппаратурного оформления установки КЦА;	calc расчетное значение;
W_0	пределный адсорбционный объем адсорбента, $\text{см}^3/\text{г}$;	css режим стационарного периодического процесса;
x, y	векторы входных и выходных переменных состояния установки КЦА соответственно;	des стадия десорбции;
V_k^*	мольный объем k -го компонента адсорбтива, $\text{см}^3/\text{ммоль}$;	eq стадия уравнивания давления;
v_g	скорость газовой смеси, м/с;	g газовая фаза;
α	безразмерная скалярная переменная;	gr гранула адсорбента;
α_k	термический коэффициент предельной адсорбции, $1/\text{K}$;	in вход;
$\beta_{mt,k}$	коэффициент массоотдачи k -го компонента адсорбтива, $1/\text{с}$;	k компонент газовой смеси;
$\beta_{dif,k}$	коэффициент диффузии k -го компонента адсорбтива, $1/\text{с}$;	out выход;
$\Delta P_{ads}, \Delta P_{des}$	перепад давления в слое адсорбента на стадиях адсорбции/десорбции, соответственно, Па;	v номер итерации.
η	степень извлечения, %;	
θ	безразмерный коэффициент обратного потока;	
Ξ	область неопределенности.	
v	номер итерации, шт.;	
ξ	вектор неопределенных параметров;	
$\tilde{\xi}$	измеренные (уточненные) значения вектора неопределенных параметров;	
σ	безразмерный коэффициент аффинности;	
τ_{ads}, τ_{des}	продолжительности стадий адсорбции и десорбции, с;	
τ_c	продолжительность цикла “адсорбция-десорбция”, с;	
$\varphi(\cdot)$	показатель эффективности функционирования установки КЦА на стадии эксплуатации производства;	
χ_1, χ_2	безразмерные функции гибкости установки КЦА;	
$\psi_\lambda^{\text{inl}}, \psi_\lambda^{\text{ex}}$	безразмерные степени открытия впускных и выпускных клапанов установки КЦА;	
ω	весовые коэффициенты.	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kafarov V.V., Bodrov V.I., Dvoretskij S.I.* New generation of flexible automatic chemical productions // Theor. Found. Chem. Eng. 1992. V. 26, № 2. P. 254. [Кафаров В.В., Бодров В.И., Дворецкий С.И. Новое поколение гибких автоматизированных химических производств // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26, № 2. С. 254.]
2. *Кафаров В.В., Макаров В.В.* Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности. М.: Химия, 1990.
3. *Островский Г.М., Волин Ю.М.* Технические системы в условиях неопределенности. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
4. *Ostrovskij G.M., Volin, Yu.M.* Optimization of technological processes under partial information uncertainty // Automation and Remote Control. 1995. № 12. P. 85. [Островский Г.М., Волин Ю.М. Оптимизация химико-технологических процессов в условиях частичной неопределенности исходной информации // Автомат. и телемех. 1995. № 12. С. 92.]
5. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Островский Г.М.* Новые подходы к проектированию химико-технологических процессов, аппаратов и систем в условиях интервальной неопределенности. М.: Спектр, 2012.
6. *Ostrovsky, G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N.* Optimal design of chemical processes under uncertainty// Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 583. [Островский Г.М., Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 527.]

7. *Dvoretsky D.S., Dvoretsky S.I.* Integrated design of flexible chemical processes, devices, and control systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 5. P. 614. [Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Интегрированное проектирование гибких химико-технологических процессов, аппаратов и систем управления // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 557.]
8. *Ostrovsky G.M., Achenie L.E.K., Datskov I., Volin Yu. M.* Optimization of chemical processes under uncertainty: the case of insuffication processes data at the operation stage // *AIChE J.* 2003. V. 49. P. 1216.
9. *Ostrovsky G.M., Ziatdinov N.N., Lapteva T.V.* Optimal design of chemical processes with chance constraints // *Comp. Chem. Eng.* 2013. V. 59. P. 74.
10. *Halemane K.P., Grossmann I.E.* Optimal process design under uncertainty // *AIChE J.* 1983. V. 29. P. 425.
11. *Biegler L.T., Grossmann I.E., Westerberg A.W.* Systematic methods of chemical process design. New Jersey: Prentice Hall, 1997.
12. *Grossmann I.E., Biegler L.T.* Part II. Future perspective on optimization // *Comp. Chem. Eng.* 2004. V. 28. № 8. P. 1193.
13. *Acevedo J., Pistikopoulos E.N.* Stochastic optimization based algorithms for process synthesis under uncertainty // *Comp. Chem. Eng.* 1998. № 22. P. 647.
14. *Bansal V., Perkins J.D., Pistikopoulos E.N.* Flexibility analyses and design using parametric programming framework // *AIChE J.* 2002. V. 48. P. 2851.
15. *Rooney W.C., Biegler L.T.* Optimal process design with model parameter uncertainty and process variability // *AIChE J.* 2003. V. 49. P. 438.
16. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Островский Г.М.* Проектирование управляемых процессов и аппаратов пищевых и химических технологий в условиях неопределенности. Часть 1. Одноэтапные задачи и алгоритмы интегрированного проектирования // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 1. С. 66.
17. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Островский Г.М.* Проектирование управляемых процессов и аппаратов пищевых и химических технологий в условиях неопределенности. Часть 2. Двухэтапные задачи и алгоритмы интегрированного проектирования // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 3. С. 481.
18. *Ackley M.W.* Medical oxygen concentrators: a review of progress in air separation technology // *Adsorption*. 2019. V. 25. № 8. P. 1437.
19. *Li H., Liao Z., Sun J., Jiang B., Wang J., Yang Y.* Modelling and simulation of two-bed PSA process for separating H_2 from methane steam reforming // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. № 8. P. 1870.
20. *Shi W.-R., Tian C.-X., Ding Z.-Y., Han Z.-Y., Zhang D.-H.* Review on simulation, optimization and control of pressure swing adsorption // *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. 2018. V. 32. № 1. P. 8.
21. *Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д., Глаголева А.* Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию. Центр энергетики Московской школы управления Сколково. 2019.
22. Linde is a leading industrial gas and engineering company. <https://www.linde.com/>. Accessed April 20, 2024.
23. *Meyers R.A.* Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw-Hill, 2004.
24. *Sircar S., Golden T.C.* Purification of hydrogen by pressure swing adsorption // *Separation Science and Technology*. 2000. V. 35. № 5. P. 667.
25. *Huang Q., Eić M.* Simulation of hydrogen purification by pressure-swing adsorption for application in fuel cells. Ch. 12. In: *Environanotechnology*, Elsevier. 2010. P. 221.
26. *Sircar S., Kratz W.C.* Simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide from steam reformer off-gas by pressure swing adsorption // *Separation Science and Technology*. 1988. V. 23. P. 2397.
27. *Chau J., Obusovic G., Jie X., Sirkar K.K.* Pressure swing membrane absorption process for shifted syngas separation: Modeling vs. experiments for pure ionic liquid // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 453. P. 61.
28. *Smith J.O., Westerberg A.W.* The optimal design of pressure swing adsorption systems // *Chemical Engineering Science*. 1991. V. 46. № 12. P. 2967.
29. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высш. школа, 1979.
30. *Глебов М.Б., Кафаров В.В.* Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Юрайт, 2020.
31. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991.
32. *Кафаров В.В., Глебов М.Б.* Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высш. школа, 1991.
33. *Кафаров В.В., Ветохин В.Н.* Основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Наука, 1987.
34. *Park J., Beum H., Han S., Cho D., Kanghee C.* Pressure swing adsorption process and pressure swing adsorption apparatus. Pat. 10933366 USA. 2021.
35. *Sicinski M.A., Wood C.H., Hoke Jr. B.C.* Process for the production of hydrogen Pat. 9458013 USA. 2016.
36. *Shimizu T., Ikeda K., Kawashima S., Hiranaka Y., Mori S.* Method for hydrogen production by pressure swing adsorption. Pat. 9675927 USA. 2017.
37. *Baksh M.S.A., Simo M.* Large scale pressure swing adsorption systems having process cycles operating in normal and turndown modes. Pat. 8496733 USA. 2013.
38. *Baksh M.S.A., Simo M.* Six bed pressure swing adsorption process operating in normal and turndown modes. Pat. 8551217 USA. 2013.
39. *Baksh M.S.A., Simo M.* Six bed pressure swing adsorption process operating in normal and turndown modes. Pat. 8491704 USA. 2013.

40. *Golden T.C., Weist Jr. E.L.* Layered adsorption zone for hydrogen production swing adsorption. Pat. 6814787 USA. 2004
41. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
42. *Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S.* Pressure swing adsorption. New York: Wiley-VCH, 1993.
43. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009.
44. *Tao W., Ma S., Xiao J., Bénard P., Chahine R.* Simulation and optimization for hydrogen purification performance of vacuum pressure swing adsorption // Energy Procedia. 2019. V. 158. P. 1917.
45. *Agarwal A., Biegler L., Zitney S.* Superstructure-based optimal synthesis of pressure swing adsorption cycles for precombustion CO₂ capture // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 11. P. 5066.
46. *Dowling A., Vetukuri S., Biegler L.* Large-scale optimization strategies for pressure swing adsorption cycle synthesis // AIChE J. 2012. V. 58. № 12. P. 3777.
47. *Huang Q., Malekian A., Eic M.* Optimization of PSA process for producing enriched hydrogen from plasma reactor gas // Sep. Purif. Tech. 2008. V. 62. № 1. P. 22.
48. Дударева Г.Н., Рандин О.И., Петухова Г.А., Вакульская Т.И. О механизме сорбции ионов никеля(II) модифицированными углеродными сорбентами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 582.
49. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Арабей А.Б., Школин А.В., Стриженов Е.М. Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур на основе уравнения Дубинина–Астахова // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 339.
50. Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Школин А.В. Адсорбционное концентрирование паров сжиженного природного газа метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 471.
51. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563.
52. *Asgari M.* Synergistic material and process development: Application of a metal-organic framework, Cu-TDPAT, in single-cycle hydrogen purification and CO₂ capture from synthesis gas // Chem. Eng. J. 2021. V. 414. № 128778.
53. *Silva B., Solomon I., Ribeiro A.M., Lee U.-H., Hwang Y.K., Chang J.-S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E.* H₂ purification by pressure swing adsorption using CuBTC // Sep. Purif. Tech. 2013. V. 118. P. 744.
54. *Marcinek A., Guderian J., Batten D.* Performance determination of high-purity N₂-PSA-plants // Adsorption. 2020. V. 26. № 7. P. 1215.
55. *Papadias D., Lee S., Ahmed S.* Facilitating analysis of trace impurities in hydrogen: Enrichment based on the principles of pressure swing adsorption // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 19. P. 14413.
56. *Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C.* The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process // Chem. Eng. Process. 2015. V. 87. P. 35.
57. *Xiao J., Li C., Fang L., Böwer P., Wark M., Bénard P., Chahine R.* Machine learning-based optimization for hydrogen purification performance of layered bed pressure swing adsorption // Int. J. Energy Res. 2020. V. 44. № 6. P. 4475.
58. *Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Sotelo J.L., Brea P., Grande C.A.* Adsorption and diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL activated carbon and 13X zeolite: Evaluation of performance in pressure swing adsorption hydrogen purification by simulation // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 40. P. 15414.
59. *Abdeljaoued A., Relvas J., Mendes A., Chahbani M.H.* Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 338.
60. *Park Y., Kang J.-H., Moon D.-K., Suk J.Y., Lee C.-H.* Parallel and series multi-bed pressure swing adsorption processes for H₂ recovery from a lean hydrogen mixture // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 408.
61. *Brea P., Delgado J.A., Águeda V.I., Gutiérrez, P., Uguina, M.A.* Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 286. P. 187.
62. Кошкин Н.И., Васильчикова Е.Н. Элементарная физика. Справочник. М.: Столетие, 1996.
63. Инженерный справочник. Ионные радиусы, Å (ангстрем). <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/IonicRadius>. Accessed April 20, 2024.
64. Самонин В.В., Бабкин О.Э. Синтез цеолитов А и Х и изучение их свойств: метод указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1991.
65. *Golden T.C., Weist E.L.* Activated carbon as sole adsorbent in rapid cycle hydrogen PSA. Pat. 6660064 USA. 2003.
66. *Golden T.C., Golden C.M.A., Zwilling D.P.* Self-supported structured adsorbent for gas separation Pat. 6565627 Japan. 2003.
67. *Cho S.H., Bhat S.G.T., Han S.S. Park J.H., Kim J.N., Jung H.* Pressure swing adsorption apparatus and method for hydrogen purification using the same Pat. 8298319 USA. 2012.
68. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. К вопросу моделирования

- процесса короткоцикловой адсорбции разделения газовых смесей // Сб. тр. Всероссийского симпозиума с международным участием, посвященный 150-летию российского физико-химика Н.А. Шиллова. Москва, 2023. С. 18.
69. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Экспериментальное исследование кинетики циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом // Вестник ТГТУ. 2021. Т. 27. № 3. С. 387.
70. Khajuria H., Pistikopoulos E.N. Optimization and control of pressure swing adsorption processes under uncertainty // The American Institute of Chemical Engineers Journal. 2013. V. 59. № 1. P. 120.
71. Floudas C.A., Gumu Z.H., Jerapetritou M.G. Global optimization in design under uncertainty: feasibility test and flexibility index problems // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2001. V. 40. № 20. P. 4267.
72. Westerberg A.W. Retrospective on design and process synthesis // Comp. Chem. Eng. 2008. V. 28. P. 447.
73. Ostrovsky G.M., Volin Yu.M. Flexibility analyses: taking into account fullness and accuracy of plant data // The American Institute of Chemical Engineers Journal. 2005. V. 52. P. 3173.
74. Ostrovsky G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V., Silvestrova A.S., Nguyen Q.T. Optimization of chemical process with joint chance constraints // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V 56. № 12. P. 3309.
75. Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N. Optimal design of chemical processes under uncertainty // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 583. [Островский Г.М., Лаптева Т.В., Зиятдинов Н.Н. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 527.]
76. Terrazas-Moreno S., Grossmann I.E., Wassick J.M., Bury S.J., Akiya N. An efficient method for optimal design of large-scale integrated chemical production sites with endogenous uncertainty // Comp. Chem. Eng. 2012. V. 37. P. 89.
77. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Егоров А.Ф., Пешкова Е.В. Решение двухэтапной задачи стохастической оптимизации при проектировании комбинированной реакторной установки тонкого органического синтеза // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 2. С. 67.
78. Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretsky D.S. Dvoretsky S.I., Matveikin V.G. Modeling and optimization of cyclic adsorption enrichment of gas mixtures with hydrogen // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 781. [Ишин А.А., Скворцов С.А., Матвеикин В.Г., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Моделирование и оптимизация циклических адсорбционных процессов обогащения газовых смесей водородом // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 559.]
79. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Голубятников О.О. Моделирование и оптимизация циклических адсорбционных процессов для разделения и очистки газовых смесей: монография. Тамбов: Издательский центр ФГБОУ ВО "ТГТУ", 2021.
80. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretsky D.S., Dvoretsky S.I. Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2021. V. 6. № 3. P. 179.
81. Wright A.D., White V., Fogash K.B. Kloosterman J.W., Hulston J.R., C.L. Schaffer. Separation of a sour syngas stream. Pat. 8268044 USA. 2012.
82. Bizjak T.A. Systems and methods for regulating heating assembly operation through pressure swing adsorption purge control. Pat. 8038771 USA. 2011.
83. Bizjak T.A. Systems and methods for regulating heating assembly operation through pressure swing adsorption purge control. Pat. 7833326 USA. 2010.
84. Adams P.M., Bizjak T.A., Givens J.A. Systems and methods for supplying auxiliary fuel streams during intermittent by product discharge from pressure swing adsorption assemblies. Pat. 7837765 USA. 2010.
85. Woods R.R., Porter B.F., Duraiswamy K. Hydrogen purification process and system. Pat. 7763086 USA. 2010.
86. Siegel S.M. System and method for gas quality and efficiency of a pressure swing adsorption gas separation unit. Pat. 10780387 USA. 2020.
87. Baksh M.S.A., Rosinski A.C. Continuous feed three-bed pressure swing adsorption system. Pat. 7179324 USA. 2007.
88. Niitsuma T., Maekawa S., Kobori Y. Method and apparatus for producing hydrogen and recovering carbon dioxide. Pat. 8460630 USA. 2013.
89. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. К вопросу использования уравнения Дубинина–Астахова при расчете изотерм H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 для процесса короткоцикловой адсорбции извлечения водорода на цеолите NaX и активном угле // Сб. тр. VII Всероссийской научной конференции Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов. Казань, 2023. С. 139.
90. Zhang N., Bénard P., Chahine R., Yang T., Xiao J. Optimization of pressure swing adsorption for hydrogen purification based on Box–Behnken design method // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 7. P. 5403.
91. Luberti M., Brown A., Balsamo M., Capocelli M. Numerical analysis of VPSA technology retrofitted to steam reforming hydrogen plants to capture CO_2 and produce blue H_2 // Energies. 2022. V. 15. № 3.
92. Yang S.-I., Park J.-Y., Choi D.-K., Kim S.-H. Effects of the residence time in four-bed pressure swing adsorption

- process // Separation Science and Technology. 2009. V. 44, № 5. P. 1023.
93. Ribeiro A.M., Grande C.A., Lopes F.V.S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification // Chemical Engineering Science. 2008. Vol. 63. № 21. P. 5258.
94. Russell B.P., Wegerer D.A., Pandey G. Integration of pressure swing adsorption and hydroprocessing for improved hydrogen utilization. Pat. 10632414 USA. 2020.
95. Adams P.M., Givens J.A., LaVen A. Systems and methods for initiating operation of pressure swing adsorption systems and hydrogen-producing fuel processing systems incorporating the same. Pat. 8790618 USA. 2014.
96. Monereau C. Process for the purification of a gas by adsorption. Pat. 6315818 USA. 2001.
97. Chen Y., Kapoor A., Ramprasad N. Two phase pressure swing adsorption process. Pat. 6045603 Japan. 2000.
98. Baksh M.S.A., Ackley M.W. Pressure swing adsorption process for the production of hydrogen. Pat. 6340382. 2002.
99. Xu J., Weist Jr. E.L. Six bed pressure swing adsorption process with four steps of pressure equalization. Pat. 6454838 USA. 2002.
100. Whysall M., Wagemans L.J.M. Very large-scale pressure swing adsorption processes. Pat. 6210466 USA. 2001.
101. Baksh M.S.A., Simo M. Ten bed pressure swing adsorption process operating in normal and turndown modes. Pat. 8435328 USA. 2013.
102. Allam R.J. Systems and processes for processing hydrogen and carbon monoxide. Pat. 7988765 USA. 2011.
103. Chen Y., Fair G. Processes for the recovery of high purity hydrogen and high purity carbon dioxide. Pat. 8303930 USA. 2012.
104. Kamei T., Takimoto Y. Apparatus and method for producing purified hydrogen gas by a pressure swing adsorption processes. Pat. 8431082 USA. 2013.
105. Kamei T., Takimoto Y. Apparatus and method for producing purified hydrogen gas by a pressure swing adsorption processes. Pat. 8241401 USA. 2012.
106. Wegerer D.A., Russell B.P., Pandey G. Integration of pressure swing adsorption with hydrocracking for improved hydrogen and liquids recovery. Pat. 11091704 USA. 2021.
107. Xu J., Peng X.-D. Process for Producing Hydrogen Pat. 9586819 USA. 2017.
108. Голубятников О.О., Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Аппаратно-программный комплекс для получения исходных данных на проектирование промышленных циклических адсорбционных установок // Сб. тр. Конференции Китайско-российского конкурса инноваций и предпринимательства. Воронеж: ВГУИТ, 2021. С. 82.
109. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. Моделирование динамики сорбции в циклических адсорбционных процессах разделения газовых смесей // Вестник ТГТУ. 2023. Т. 29. № 3. С. 425.
110. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / под ред. Соколова Б.И. Л.: Химия, 1982.
111. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. К вопросу использования уравнения Дубинина–Астахова при расчете изотерм H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 для процесса короткоцикловой адсорбции извлечения водорода на цеолите NaX и активном угле // Сб. тр. VII Всероссийской научной конференции “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов”. Казань: Бук, 2023. С. 139.
112. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. Расчет кинетики процесса адсорбции при разделении газовых смесей // Сб. тр. VIII Международной научно-практической конференции “Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ–2023”. М.: Мегаполис, 2023. С. 85.
113. Акулинин Е.И., Голубятников О.О., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. A numerical study of heat and mass exchange processes in swing adsorption device for oxygen-enriched air // Advanced materials and technologies. 2019. № 3. P. 56.
114. Акулинин Е.И., Голубятников О.О., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Numerical study of the dynamics of air separation process by pressure swing adsorption // Proc. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematical Modelling, Programming & Computer Software. 2019. Vol. 12. № 4. P. 95.
115. Makarem M.A., Mofarahi M., Jafarian B., Lee C.-H. Simulation and analysis of vacuum pressure swing adsorption using the differential quadrature method // Comput. Chem. Eng. 2019. V. 121. P. 483.
116. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. Моделирование изотерм H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 для процесса короткоцикловой адсорбции извлечения водорода с использованием уравнения Дубинина–Астахова // Математические методы в технике и технологиях. 2023. № 7. С. 63.
117. Rutven D.M., Faroog S., Knaebel K.S. Pressure swing adsorption. New York: VCH, 1993.
118. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.
119. Радушкевич Л.В. Основные проблемы физической адсорбции. М.: Наука, 1970.
120. Хейфец Л.И., Зеленко В.Л., Павлов Ю.В. Избранные главы химической технологии. Элементы теории процессов адсорбционного разделения газовых смесей. М.: МГУ, 2004.
121. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.

122. Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В. Экстремальные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1988.
123. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А. Методика расчета кинетического коэффициента массопереноса в пористой среде адсорбента // Сб. тр. VII Всероссийской научной конференции “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов”. Казань: Бук, 2023. С. 142.
124. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Академия наук, 1962.
125. Akulinin E.I., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretskiy D.S. Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method // Advanced Materials and Technologies. 2017. № 2. P. 38.
126. Ergun S. Fluid flow through packed columns // Chem. Eng. Progress. 1952. V. 48. P. 89.
127. Белоглазов И.Н., Голубев В.О. Основы расчета фильтрационных процессов. М.: Руда и Металлы, 2002.
128. Калугина Ю.Н., Черепанов В.Н. Мультипольные электрические моменты и высшие поляризуемости молекул: методика и некоторые результаты *ab initio* расчета // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 5. С. 436.
129. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Иван Федоров, 2003.
130. Прохоров А.М. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983.
131. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
132. Dubinin M.M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents – characteristics of their adsorption properties and microporous structures // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457.
133. Kntgroup.ru. <https://www.kntgroup.ru/ru/main.html>. Accessed April 20, 2024.
134. ЗАО “Экспериментальный химический завод”. <https://лидеркарбон.рф.html>. Accessed April 20, 2024.
135. Quantachrome Autosorb IQ Nova 1200e. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/autosorbiq-series/>. Accessed April 20, 2024.
136. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993.
137. iSorb-HP2. <https://www.quantachrome.com/isorb/isorb.html>. Accessed April 20, 2024.
138. Рудобашта С.П., Кошелева М.К. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики // Технология текстильной промышленности. 2015. Т. 6. № 360. С. 175.

УДК: 615.45

К 110-летию академика В.В. Кафарова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2024 г. Е. А. Лебедев, Н. В. Меньшутина*

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: menshutina.n.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024

После доработки 19.08.2024

Принята в печать 30.09.2024

В работе представлены теоретические и экспериментальные исследования технологии распыльной сушки для производства сухих порошкообразных фармацевтических препаратов для ингаляционного применения. Представлено численное моделирование потоков распыляющего воздуха в сопле пневматической форсунки и в непосредственной близости от него, которое затем используется для определения ключевых параметров процесса распыла, а именно скорости распыляющего воздуха относительно скорости подачи жидкости. Были определены диапазон допустимых скоростей распыляющего воздуха и влияние данного параметра на размер образующихся частиц. На основании полученных результатов моделирования предложен метод производства микрочастиц со средним размером 2.6 мкм и распределением от 1 до 4 мкм.

Ключевые слова: распыльная сушка, вычислительная гидродинамика (CFD), размер частиц, параметры сушки, порошковый ингалятор

DOI: 10.31857/S0040357124060058 **EDN:** VITIGU

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологии распыльной сушки для производства фармацевтических порошков для ингаляции в настоящее время является важной и необходимой задачей. Существует более двадцати видов заболеваний, связанных с поражением дыхательных путей человека. Заболевания нижних дыхательных путей считаются более серьезными, так как часто протекают с осложнениями. К таким заболеваниям, например, относятся бронхит, бронхиальная астма, пневмония, хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ), саркоидоз, эмфизема легких и другие. Среди наиболее значимых заболеваний дыхательной системы — туберкулез. Однако технологические недостатки в получении фармацевтических продуктов заставляют искать новые формы препаратов для борьбы с туберкулезом и методы их активного и прямого применения.

Ингаляционная доставка лекарств и биофармацевтических препаратов имеет значительный потенциал как терапия заболеваний дыхательных путей. Лекарственные вещества в форме микропорошков обладают высокими терапев-

тическими возможностями при лечении различных заболеваний легких, поскольку они более стабильны, обеспечивают более быстрое начало действия и высокую биодоступность, увеличивают активную поверхность препарата, депонируют его в подслизистом слое (богатом кровеносными и лимфатическими сосудами), создают высокие концентрации препаратов непосредственно в очаге поражения. Кроме того, минуя печень, лекарственные вещества в неизмененной форме действуют более эффективно. Порошковые ингаляторы относительно просты и удобны в использовании [1, 2].

Исследования показали, что для эффективной доставки препарата в легкие оптимальный размер частиц должен быть в диапазоне от 1 до 5 мкм [3, 4]. Для получения частиц определенной формы и распределения по размерам широко используются различные технологические методы, и один из таких методов — распыльная сушка.

Распыльная сушка широко используется во многих отраслях, включая фармацевтическую, пищевую и химическую, для получения твердых частиц из жидких растворов, эмульсий

и суспензий. Процесс производства ингаляционных фармацевтических препаратов методом распылительной сушки можно контролировать с помощью различных параметров, таких как состав растворителя, концентрация растворенного вещества, соотношение потоков воздуха и раствора, температура и относительная влажность, размеры капель и так далее [5, 6]. Пардеши с соавторами [7] представили обширный обзор технологии распылительной сушки как метода разработки порошков для ингаляции. Ряд исследований продемонстрировал успешное применение метода распылительной сушки для производства мелких частиц, получения ингаляционных противотуберкулезных препаратов [8, 9].

Известно, что полученные с помощью распыления частицы обладают разнообразными структурными характеристиками, которые зависят как от физических и химических свойств материала в растворе или суспензии, так и от условий сушки, начальной концентрации вещества и размеров капель [10–12]. Размер частиц в основном определяется процессом распыления, который осуществляется с помощью форсунок различного типа [11, 13, 14]. Одними из самых распространенных являются пневматические форсунки (или двухпотоковые форсунки), в которых относительная скорость между жидкостью и воздухом является главной движущей силой процесса распыления и регулируется скоростями подачи жидкого сырья и распыляющего воздуха, а также конструкцией форсунки [15–17].

Моделирование в настоящее время является наиболее распространенным инструментом для теоретического изучения различных технологических процессов. Получение частиц заданного размера, формы и структуры – это сложная технологическая задача. Однако решить эту проблему только с помощью эмпирических подходов сложно. Поэтому активно ведутся работы по сочетанию процесса численного и компьютерного моделирования с экспериментальными исследованиями [18–21]. Распылительные сушилки обычно моделируются с использованием последовательной процедуры [22, 23], в которой модели потоков выступают как основа комплексной модели процесса [24]. Моделирование процесса распылительной сушки, в частности моделирование потоков распыляющего воздуха, процесса распыления жидкости, образования капель и формирования сухих частиц продукта, позволяет прогнозировать свойства частиц и способствует производству частиц с контролируемыми характеристиками. Разми с соавторами [25] отметили в своем обзоре, что последние разработки в об-

ласти моделирования распылительной сушки сосредоточены на более сложных явлениях, таких как агломерация, кристаллизация и прогнозирование качества частиц [26]. Исследование, представленное в данной статье, является шагом вперед к изучению более сложных зависимостей характеристик продукта от условий распылительной сушки. В ряде статей Кемпа и его сотрудников отражены математические расчеты и эмпирические корреляции между размерами капель и параметрами диспергирования [15, 27, 28]. Изучая время пребывания и скорость сушки капли в распылительной сушилке Büchi B – 290 (Büchi Labortechnik AG, Швейцария), авторы пришли к выводу, что крупные капли с меньшей вероятностью выходят из камеры в виде сухих частиц [28]. Это показывает, что процесс диспергирования является ключевым этапом для формирования качественного сухого продукта.

В данной работе представлен процесс получения микропорошков из фармацевтических соединений (переведенных в жидкую форму) методом распылительной сушки. Численное моделирование потоков распыляющего воздуха внутри форсунки и в пределах внутреннего объема камеры распылительной сушилки Büchi Mini Spray Dryer B – 290 (Büchi Labortechnik AG, Швейцария) было выполнено с использованием инструментов вычислительной гидродинамики (CFD). Основная цель заключалась в определении ключевого параметра распылительной сушки – скорости потока распыляющего воздуха, который влияет на размер капель. Кроме того, размеры частиц были рассчитаны с использованием эмпирических уравнений, и даны корреляции между размерами капель и скоростью распыляющего воздуха. Проведенные эксперименты с рассчитанными оптимальными параметрами позволили получить микрочастицы, размер которых соответствует требованиям для фармацевтических препаратов в виде сухого порошка, пригодного для ингаляции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных растворов. Объектами исследования были выбраны композиции, состоящие из активного фармацевтического ингредиента (**АФИ**) и вспомогательного вещества, такого как полимолочная кислота (PLA, Sigma–Aldrich) или α -лактоза моногидрат (Sigma–Aldrich, чистота 99%). В качестве модельного АФИ использовались препараты первой линии противотуберкулезной терапии. Порошки получали методом распылительной сушки растворов,

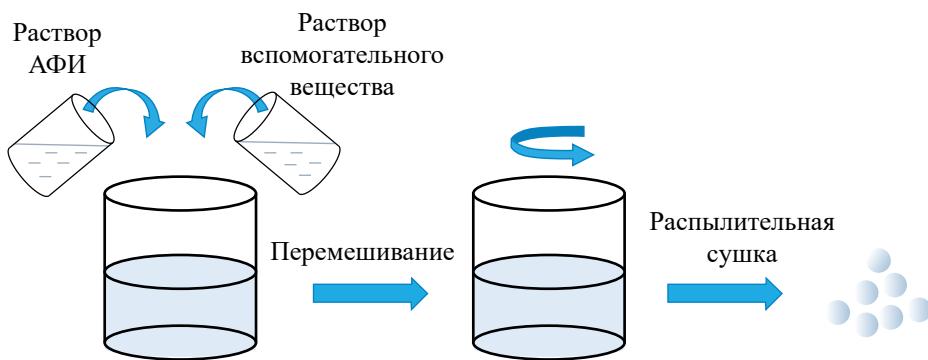


Рис. 1. Принципиальная схема получения микроразмерных порошков.

состоящих из АФИ и вспомогательного вещества. Принципиальная схема получения микропорошка из модельного раствора представлена на рис. 1.

Были проведены две группы экспериментов. В первой группе исходные растворы были получены путем смешивания 2%-го раствора АФИ, в котором в качестве растворителя использовался изопропанол (Русхим, чистота 99.5%), и раствора PLA различной концентрации: 0.5, 1.0 и 1.5 % масс. Дихлорметан (Русхим, чистота 99.95%) использовали в качестве растворителя. Массовое соотношение растворителей составляло 1 : 5, в то время как массовое соотношение АФИ : PLA составляло 1 : 1. Исходный раствор перемешивали с помощью лабораторной магнитной мешалки при температуре 35°C до получения прозрачного раствора. Во второй группе экспериментов исходный раствор получали путем смешивания 2%-го раствора АФИ в деионизированной воде, полученной с помощью установки Arium Pro (Sartorius, Германия), и раствора моногидрата лактозы в деионизированной воде в концентрациях 1.0, 5.0 и 10.0% по массе. Массовое соотношение АФИ и моногидрата лактозы составляло 1 : 5. Исходный раствор тщательно перемешивали лабораторной магнитной мешалкой до получения прозрачного раствора.

Распылительная сушка. Сухие порошки были получены на установке Büchi Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Labortechnik AG, Switzerland), показанной на рис. 2.

Принципиальная схема установки Büchi Mini Spray Dryer B-290 показана на рис. 3.

Лабораторное оборудование включает следующие компоненты: металлический каркас с интегрированным блоком управления, перистальтический насос 9 и электрический нагреватель (максимальная температура нагрева ограничена

220°C) 2, фильтр грубой очистки для входящего воздуха (забор воздуха производится непосредственно из помещения) 1, стеклянную сушильную камеру 4 с приемником частиц, установленным внизу, пневматическую форсунку 3, оснащенную иглой для очистки форсунки непосредственно во время процесса сушки, циклон 5 со сборником сухих частиц, установленным внизу 6, рукавный фильтр 7 с установленным дифференциальным манометром для контроля засорения фильтра, аспиратор 8 с максимальной производительностью до 35 м³/ч.

Основные этапы распылительной сушки: нагрев входящего сушильного агента до заданной



Рис. 2. Установка Büchi Mini Spray Dryer B-290.

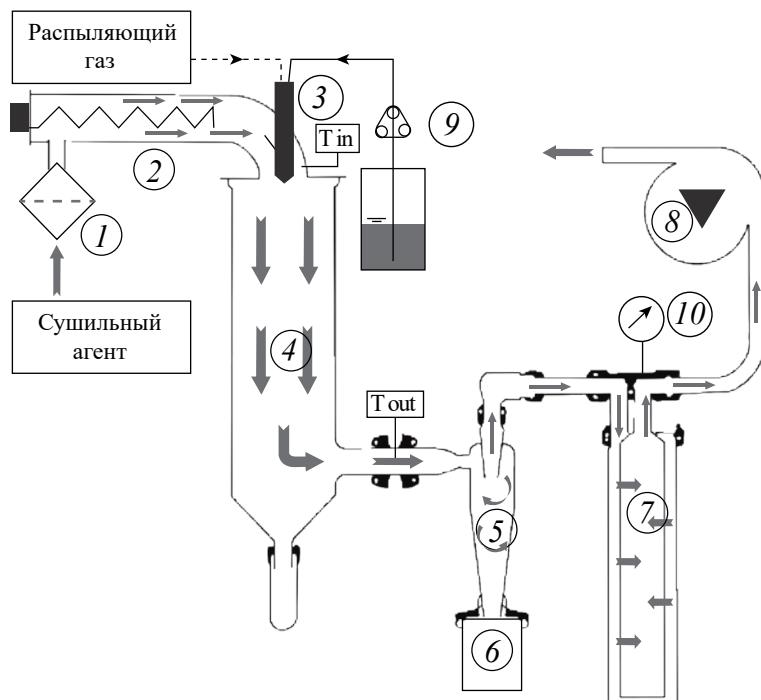


Рис. 3. Принципиальная схема установки Büchi Mini Spray Dryer B-290.

температуры; подача распыляющего воздуха и сырья через пневматическую форсунку в сушильную камеру для образования капель; удаление растворителя в сушильной камере путем тепломассообмена между сушильным агентом и каплями; отделение сухих микрочастиц готового продукта от сушильного агента в циклоне; очистка отработанных газов в фильтре.

Распыление осуществлялось с помощью двухпотоковой форсунки с отверстием 0.7 мм. Распыляющий воздух и исходный раствор смешиваются вне корпуса форсунки. Как уже упоминалось, было проведено две группы экспериментов. Соответствующие параметры процесса для каждой экспериментальной группы указаны в табл. 1.

Моделирование движения распыляющего воздуха. Выполнено численное моделирование описывает поведение непрерывной фазы – распыляющего воздуха. Реализация модели была выполнена с использованием программного обеспечения ANSYS Fluent 17.0.

В моделировании были сделаны следующие допущения:

дисперсная фаза не рассматривается, соответственно отсутствует массообмен, и система представляет собой однокомпонентную среду;

отсутствие внешнего тепломассообмена через стенки сушильной камеры;

Таблица 1. Параметры распылительной сушки

Параметр	Группа 1	Группа 2
Скорость подачи сырья, мл/мин	4	4
T_{bx} , °C	170	50
Расход сушильного агента, м ³ /ч	32	32
Избыточное давление распыляющего воздуха, бар	0.55	0.55

процесс протекает в стационарном режиме.

Для описания явлений, связанных с наличием турбулентности, использовалась модель Realizable k-epsilon.

Электронная модель конструкции внутреннего объема сопла пневматической форсунки и части сушильной камеры была реализована с использованием ANSYS Design Modeler. Полученная электронная модель была использована для описания гидродинамики потоков распыляющего воздуха внутри форсунки и вблизи выходного отверстия (рис. 4).

Поверхности изображенной фигуры ограничивают исследуемую область внутри сушильной камеры, а также внутренние каналы форсунки.

Полученное пространство моделирования было разделено на расчетные ячейки, что требуется для применения численного метода решения системы уравнений, реализованного в ANSYS Fluent. Расчетная сетка состоит из 323694

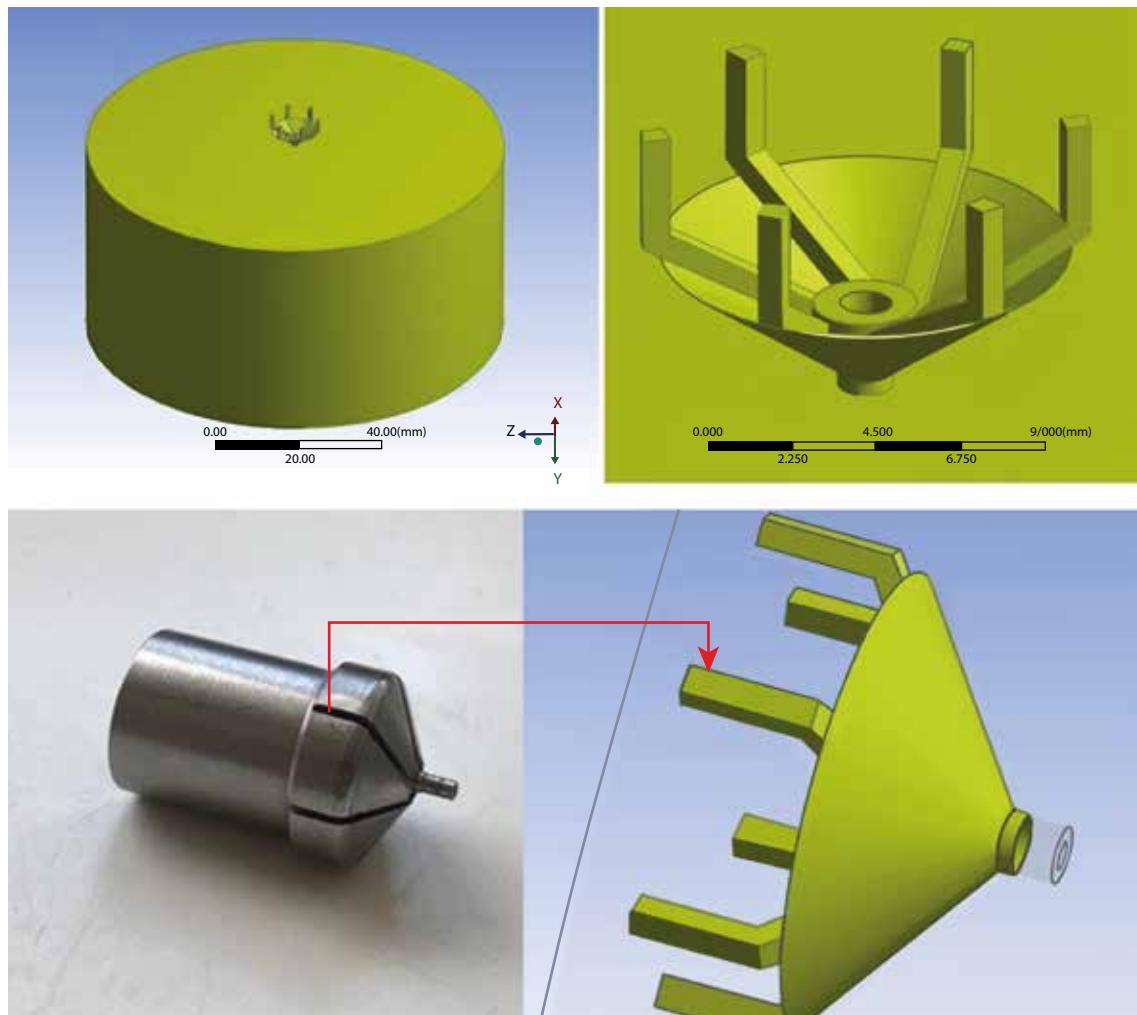


Рис. 4. Электронная модель сопла форсунки и части сушильной камеры.

ячеек и 70085 узлов. Решение системы уравнений модели осуществлялось для стационарной задачи с использованием совместного алгоритма, который подразумевает одновременное решение уравнения сохранения импульса и уравнения неразрывности. Для расчета градиентов характеристик потока был применен узловой метод Грина-Гаусса. Вычисление значений переменных на гранях ячеек расчетной сетки проводилось с использованием значений в центрах масс ячеек, расположенных вверх по потоку, с применением схемы второго порядка. Релаксационные коэффициенты и число Куранта были уменьшены в 10 раз по сравнению со значениями по умолчанию для повышения устойчивости решения.

Однако было обнаружено, что ячейки исходной расчетной сетки на выходе из форсунки имеют слишком высокую асимметрию, неприемлемую для метода конечных объемов, используемого для решения уравнений модели, в связи

с чем размеры локальных ячеек были уменьшены для получения сетки необходимого качества. Точность полученного решения была улучшена с помощью процедуры адаптации расчетной сетки (рис. 5). Адаптация заключалась в дроблении ячеек в тех областях, где наблюдался резкий рост градиента скорости, и проводилась до тех пор, пока профили скорости вдоль центральной оси модели переставали значительно изменяться.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования. В результате расчетов были получены поля векторов скорости распыляющего воздуха, распределение скоростей на выходе из сопла (рис. 6) и график скорости распыляющего воздуха вдоль вертикальной оси аппарата (рис. 7).

Проверка адекватности модели. Для проверки адекватности разработанной модели был прове-

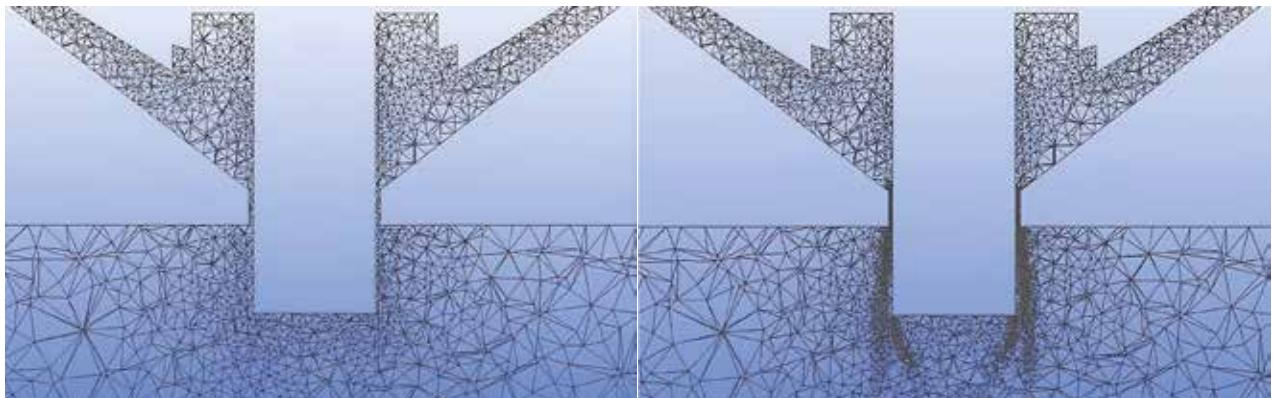


Рис. 5. Расчетные сетки: слева – исходная, справа – адаптированная.

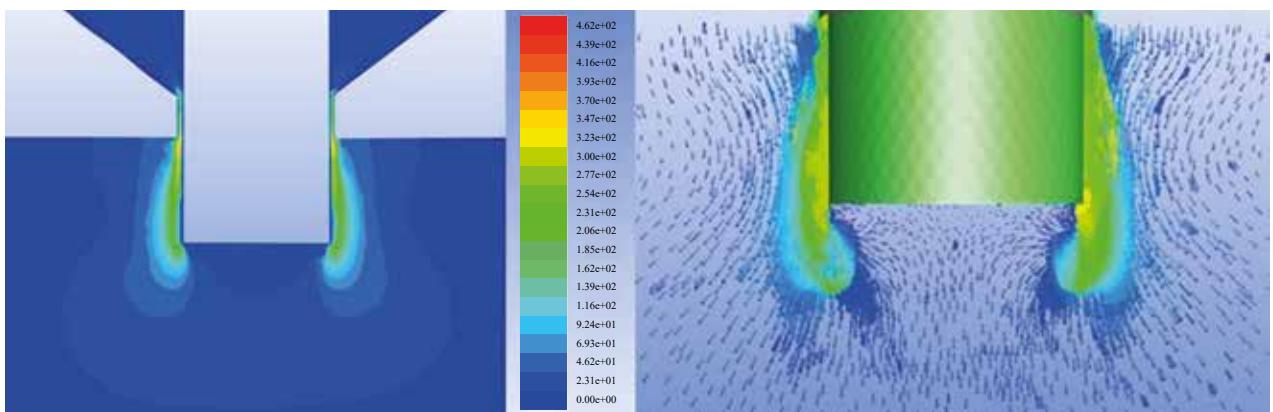


Рис. 6. Профиль скоростей (слева) и поле векторов скоростей (справа) распыляющего воздуха.

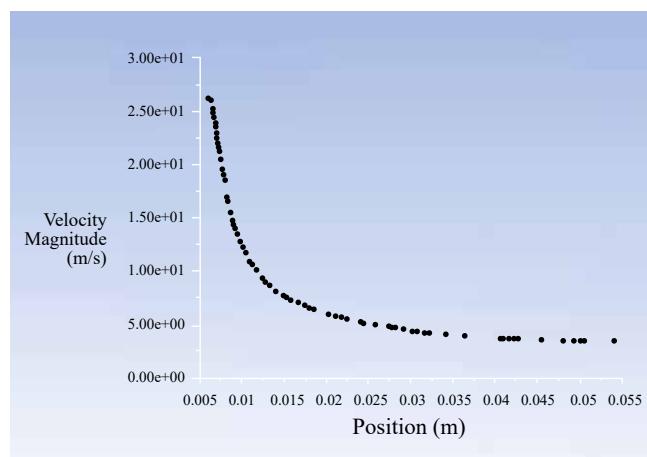


Рис. 7. Фрагмент окна программы: скорость распыляющего воздуха вдоль вертикальной оси аппарата.

ден ряд экспериментов по измерению скорости распыляющего воздуха с помощью анемометра Актаком ATT-1004 (НПП “ЭЛИКС”, Россия) (рис. 8).

Анемометр позволяет измерять скорость воздуха в диапазоне 0.5–20 м/с. Измерения проводились на расстоянии 10–50 мм от сопла, где скорость распыляющего воздуха не выходит за

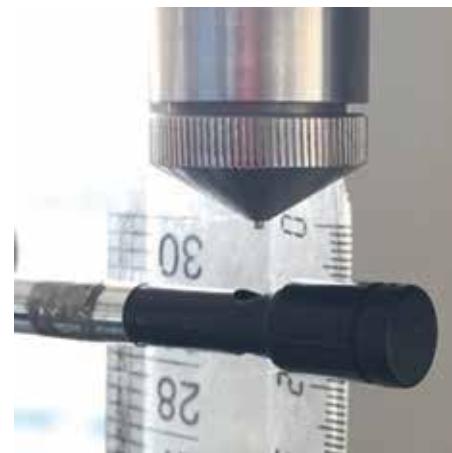


Рис. 8. Измерение скорости распыляющего воздуха.

пределы диапазона измерений прибора. Скорость, рассчитанная с помощью ANSYS Fluent 17.0, была сопоставлена со значениями, полученными в ходе эксперимента. Соответствующий график и измеренные значения показаны на рис. 9.

Точки на рис. 9 показывают экспериментальные значения, сплошная линия соответствует

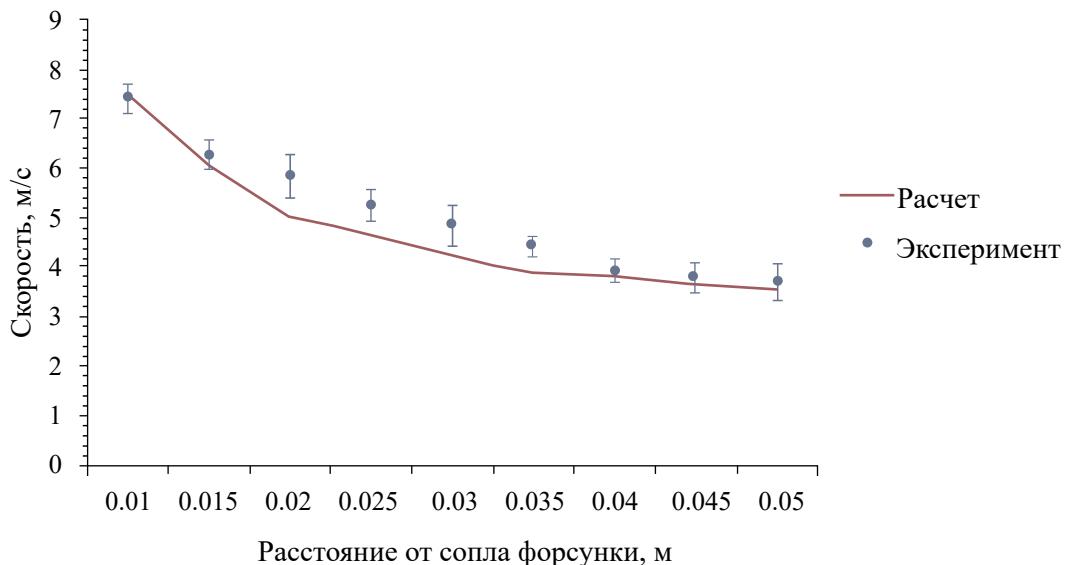


Рис. 9. Измеренные значения и график расчетной скорости распыляющего воздуха.

расчетным значениям. Как видно, кривые достаточно близки друг к другу. Относительная погрешность, рассчитанная по формуле (1), составляет 8.1%.

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{|X_i - \hat{X}_i|}{X_i} 100\%. \quad (1)$$

Выявление закономерностей каплеобразования при различной скорости течения воздуха и жидкости в сопле. В пневматических форсунках с внешним смешением взаимодействие потоков жидкости и воздуха происходит вне форсунки, непосредственно вблизи выходного отверстия. Основным параметром, влияющим на диспергирование капель, является скорость распыляющего воздуха [29, 30]. Следующее эмпирическое

уравнение, взятое из работы Котабаррена и др. [31], было использовано для определения диаметра диспергированных капель:

$$D_K = d_0 \left[\frac{We}{\left(1 + \frac{1}{G/L} \right)^2} \right]^A (1 + BOh). \quad (2)$$

$$Oh = \frac{\mu_{\text{ж}}}{\sqrt{\sigma_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}} d_0}}. \quad (3)$$

$$We = \frac{d_0 \rho_{\text{ж}} U^2}{\sigma_{\text{ж}}}. \quad (4)$$

Диаметр частицы рассчитывался по уравнению [32]:

$$d_u = D_K \sqrt[3]{\frac{\sigma_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ч}}}}. \quad (5)$$

Рассчитанные значения среднего диаметра капли и размера частицы приведены в табл. 2.

На рис. 10 представлена зависимость размера капли от скорости распыляющего воздуха, а также приведены размеры частиц, соответствующие диаметру капли.

Таким образом, допустимые значения скорости распыляющего воздуха, при которых получаются частицы необходимого размера, лежат в диапазоне 10–30 м/с. Исходя из рассчитанных значений скорости распыляющего воздуха, определено оптимальное значение избыточного давления воздуха, подаваемого на форсунку (табл. 1).

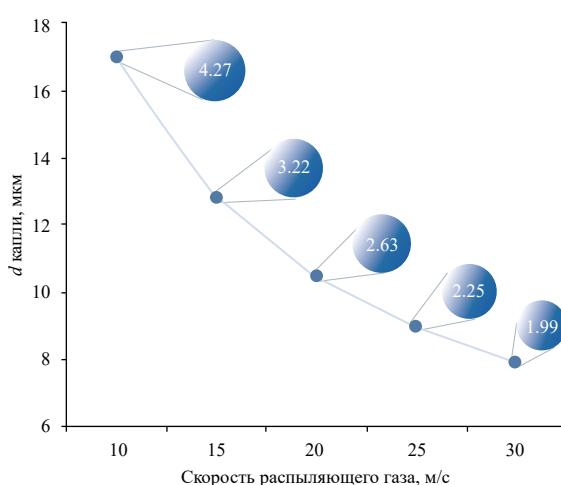


Рис. 10. Зависимость размера капли от скорости распыляющего воздуха.

Таблица 2. Влияние скорости распыляющего воздуха на размер капель

U , м/с	D_e , мкм	d_u , мкм
10	16.99	4.27
15	12.80	3.22
20	10.48	2.63
25	8.97	2.25
30	7.90	1.99

Аналитическое исследование частиц. С помощью оптического микроскопа Micros MCX-100 Crocus и камеры Горяева проводилось исследование размеров и дисперсных характеристик полученных частиц. Дисперсионный анализ частиц был выполнен на основе обработки фотографий (рис. 11), сделанных с помощью оптического микроскопа [33]. Для обработки снимков использовалась программа Image J.

На рис. 11а приведены фотографии частиц, в которых вспомогательным веществом является PLA с концентрацией 1.5% масс. (группа 1, эксперимент 3); а на рис. 11б – фотографии частиц, в которых вспомогательным веществом является моногидрат лактозы с концентрацией 10% масс. (группа 2, эксперимент 3).

Средний диаметр частиц \bar{d}_u , а также стандартное отклонение S рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\bar{d}_u = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{u,i} \quad S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{d}_u - d_{u,i})^2}.$$

Результаты измерений размеров частиц на основании анализа десяти фотографий для каждого эксперимента представлены в табл. 3.

Гистограммы распределения частиц по размерам и соответствующие интегральные кривые для одного эксперимента каждой группы с наи-

Таблица 3. Размер частиц

№ эксперимента	\bar{d} , мкм	S , мкм
Группа 1		
1	1.96	0.58
2	2.29	0.56
3	2.60	0.35
Группа 2		
1	1.98	0.76
2	2.20	1.03
3	2.18	0.62

меньшим значением стандартного отклонения представлены на рис. 12 и 13.

Представленные графики относятся к наиболее узкому из всех полученных в ходе экспериментов распределений частиц по размерам, а именно характеризуют частицы, сформировавшиеся в экспериментах 3 из первой и второй групп, где массовая концентрация вспомогательного вещества в растворе является самой высокой: 1.5%-ный раствор PLA и 10%-ный раствор моногидрата лактозы. Из приведенных распределений видно, что диаметр частиц находится в диапазоне от 1 до 4 микрометров. Кроме того, интегральная кривая шире для частиц второй группы, где в качестве вспомогательного вещества использовался моногидрат лактозы, что, вероятно, связано с более широким распределением капель по размерам и различной химической природой используемых вспо-

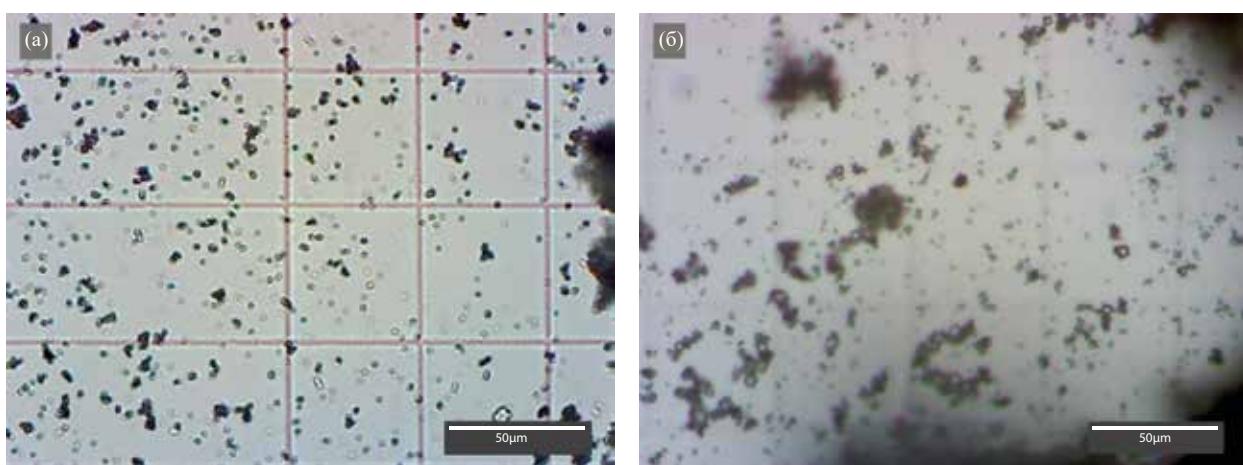


Рис. 11. Фотографии продукта, полученного в результате эксперимента 3: а – группа 1, б – группа 2.

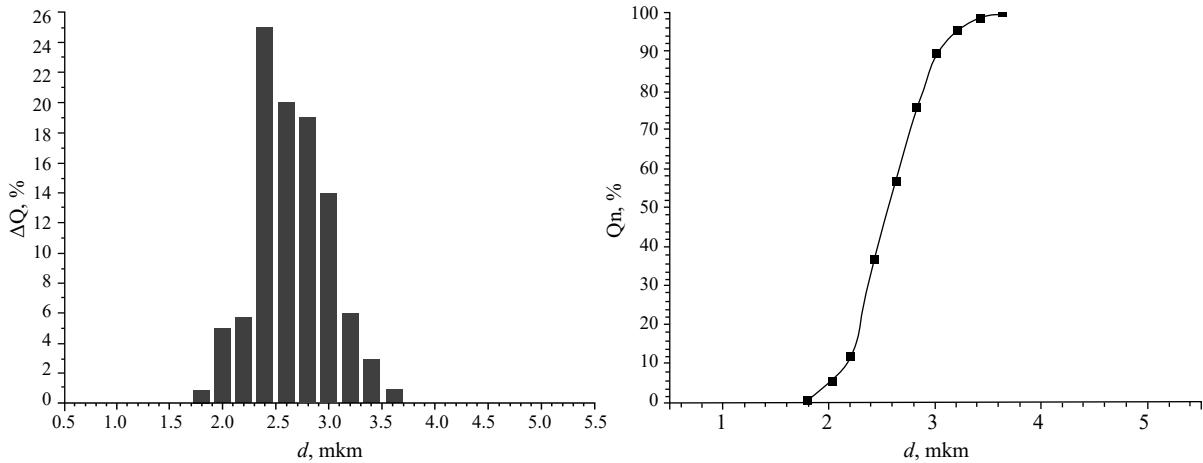


Рис. 12. Гистограмма распределения частиц по размерам (слева) и интегральная кривая распределения микрочастиц по размерам (справа) для группы 1, эксперимент 3.

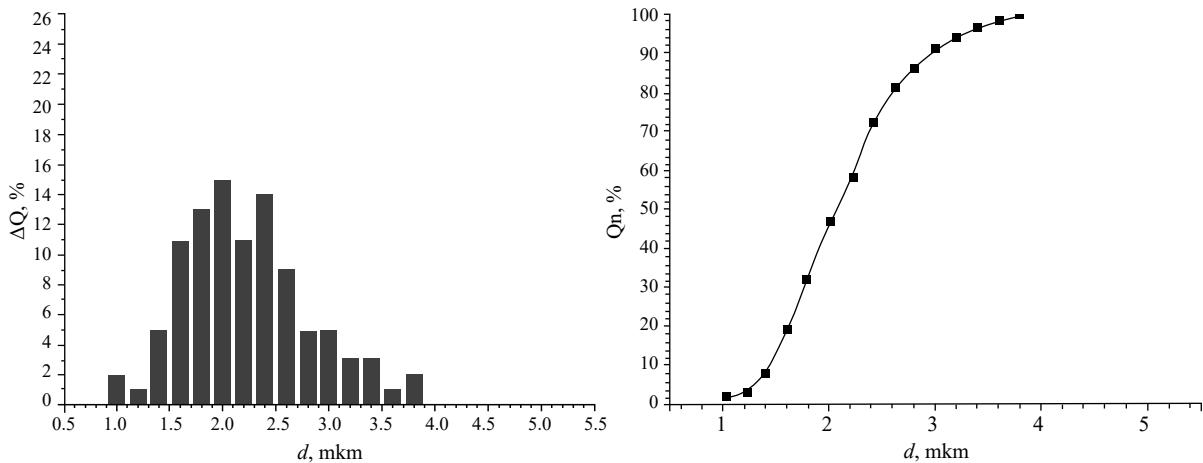


Рис. 13. Гистограмма распределения частиц по размерам (слева) и интегральная кривая распределения микрочастиц по размерам (справа) для группы 2, эксперимент 3.

могательных веществ. Так как в данной работе не исследовалось влияние природы вспомогательных веществ на характеристики продукта, дополнительного можно опереться на данные, представленные Лешантюром и др. [34]. В своем обзоре авторы отметили большое влияние температуры стеклования сахаров при распылительной сушке на поведение порошкообразных частиц. Сахара с низкой молекулярной массой и низкой температурой стеклования (например, лактоза) более гигроскопичны, что приводит к повышенной влажности и, как следствие, к агломерации частиц [35]. В данном исследовании в табл. 3 показан размер отдельных частиц, но не агломератов. В статье Ке и др. [36] представлены результаты обширного исследования влияния растворителя, используемого при распылительной сушке лактозы. Основной

проблемой распылительной сушки является физическая стабильность порошка из-за перехода в аморфное состояние. Порошки лактозы, полученные распылительной сушкой из водного раствора, адсорбировали большое количество влаги и перекристаллизовывались при относительной влажности 60%. Между частицами также имелись твердые перемычки, из-за чего авторы предположили, что перекристаллизация могла произойти во время распылительной сушки или вскоре после нее.

В отличие от сахаров, синтетические полимеры обладают более предсказуемыми свойствами [12]. Примел и др. [37] заключили рифампицин в оболочку из полимолочной кислоты, получив стабильные порошки с повышенной скоростью высвобождения лекарственного средства. Шерлисс и Янке [38] представили разработку компо-

зиции, которую можно вводить путем ингаляции сухого порошка, используя в качестве носителя сополимер молочной-гликолевой кислот. Композиции были превращены в сухой порошок путем распылительной сушки. Исследование показало, что состав порошка при одинаковых условиях сушки существенно влияет на его размер частиц.

Как сообщается в работе Менкедика и др. [39], на размер вдыхаемых частиц маннита влияла скорость вращения вихревого потока распыляющего воздуха в усовершенствованном ламинарно-роторном распылителе. Специально оборудованный распылитель обеспечивал скорость вращения вихревого потока распыляющего воздуха, что позволяло получать частицы с более узким распределением по размерам. Тсе и соавторы [40] изучали влияние параметров процесса распылительной сушки (температура на входе, скорость подачи и скорость распыляющего воздуха) на фракцию мелких частиц, используя методологию “ответной поверхности”. Было обнаружено, что расход распыляющего воздуха является критическим фактором из-за его значительного влияния на размер капель. Было отмечено, что скорость распыляющего воздуха должна иметь оптимальное значение, поскольку чрезвычайно высокое значение скорости неблагоприятно для предотвращения статических зарядов частиц сухого продукта, хотя и выгодно для получения мелких частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены материалы и методы получения микрочастиц лекарственной композиции для ингаляторной формы.

Основной стадией является распылительная сушка, которая определяет размеры частиц, основное требование к ним – размер от 1 и до 5 мкм, а также узкое гранулометрическое распределение, при котором не менее 80% частиц имеют диаметры в пределах плюс-минус 0.75 мкм от среднего значения. Экспериментально подобраны параметры проведения процесса распылительной сушки. Эксперименты проводились на аппарате Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Switzerland). Для определения оптимальных параметров процесса была разработана модель на основе положений механики сплошных сред с дополнительными уравнениями по каплеобразованию. Модель реализована в программном пакете Ansys Fluent. Проведены расчеты скоростей распыляющего воздуха на выходе из сопла форсунки и в объеме аппарата. Адекватность модели проверялась сравнением значений

рассчитанной скорости и экспериментально измеренной с помощью анемометра Актаком АТТ-1004. На основании расчетов была определена оптимальная скорость распыляющего воздуха 23.1 м/с, что обеспечивает нужный размер капли, а в последующем – требуемый размер высушенных частиц.

Проведенные эксперименты при рассчитанных оптимальных параметрах позволили получить микрочастицы, имеющие средние размеры частиц 2.6 мкм и распределение от 1 до 4 мкм.

Дальнейшие исследования будут связаны с изучением аэродинамических характеристик лекарственного порошка с помощью измерительных систем SprayView, Spraytec и импинджера, а также с выбором конструкции ингалятора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2022-0004.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

\bar{A}	относительная погрешность;
N	количество сравниваемых пар значений “рассчитанное-экспериментальное”;
X_i	i -е рассчитанное значение;
\dot{X}_i	i -е экспериментальное значение;
d_0	диаметр канала;
ρ	истинная плотность;
U	скорость распыляющего воздуха;
μ	динамическая вязкость;
σ	поверхностное натяжение;
Oh	число Онзорге;
We	критерий Вэбера;
G	массовый расход воздуха;
L	массовый расход жидкости;
A, B	коэффициенты;
d	диаметр;
D_k	диаметр капли по Заутеру;
c	концентрация раствора;
\bar{d}	средний диаметр;
n	число измерений;
S	стандартное отклонение.

ИНДЕКСЫ

ж	индекс величин, относящихся к жидкости;
ч	индекс величин, относящихся к частице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hickey A.J., Durham P.G., Dharmadhikari A., Narendell E.A.* Inhaled Drug Treatment for Tuberculosis: Past Progress and Future Prospects // *Journal of Controlled Release*. 2015, 240. P. 127. DOI: 10.1016/j.jconrel.2015.11.018.
2. *Pilcer G., Wauthoz N., Amighi K.* Lactose. Characteristics and the Generation of the Aerosol // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012. N 64 (3). P. 233. DOI: 10.1016/j.addr.2011.05.003.
3. *Heyder J., Gebhart J., Rudolf G., Schiller C. F., Stahlhofen W.* Deposition of Particles in the Human Respiratory Tract in the Size Range 0.005–15 μm // *Journal of Aerosol Science*. 1986. № 17 (5). P. 811. DOI: 10.1016/0021-8502(86)90035-2.
4. *AboulFotouh K., Zhang Y., Maniruzzaman M., Williams R. O., Cui Z.* Amorphous Solid Dispersion Dry Powder for Pulmonary Drug Delivery: Advantages and Challenges // *Int. J. Pharm.* 2020. № 587. P. 119711. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.119711.
5. *Vehring R.* Pharmaceutical Particle Engineering via Spray Drying // *Pharmaceutical Research*. 2008. № 25. P. 999. DOI: 10.1007/s11095-007-9475-1.
6. *Miller D.A., Ellenberger D., Gil M.* Spray-Drying Technology // *Formulating Poorly Water Soluble Drugs*. 2016. P. 437. DOI: 10.1007/978-3-319-42609-9_10.
7. *Pardeshi S., More M., Patil P., Pardeshi C., Deshmukh P., Mujumdar A., Naik J.* A Meticulous Overview on Drying-Based (Spray-, Freeze-, and Spray-Freeze) Particle Engineering Approaches for Pharmaceutical Technologies // *Dry. Technol.* 2021. № 39 (11). P. 1447. DOI: 10.1080/07373937.2021.1893330.
8. *Joshi M., Prabhakar B.* Development of Respirable Rifampicin Loaded Bovine Serum Albumin Formulation for the Treatment of Pulmonary Tuberculosis // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2020. № 61. P. 102197. DOI: 10.1016/j.jddst.2020.102197.
9. *Gomez M., McCollum J., Wang H., Ordoubadi M., Jar C., Carrigy N. B., Barona D., Tetreau I., Archer M., Gerhardt A., Press C.* Development of a Formulation Platform for a Spray-Dried, Inhalable Tuberculosis Vaccine Candidate // *Int. J. Pharm.* 2020. № 593. P. 120121. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.120121.
10. *Handscomb C.S., Kraft M., Bayly A.E.* A New Model for the Drying of Droplets Containing Suspended Solids after Shell Formation // *Chemical Engineering Science*. 2009. № 64 (2). P. 228. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.019.
11. *Vehring R., Snyder H., Lechuga-Ballesteros D.* Spray Drying. Ch 7. pp. 179–216. In: *Drying Technologies for Biotechnology and Pharmaceutical Applications*. Ohtake, S.; Izutsu, K.; Lechuga-Ballesteros, D. (Eds). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2020. DOI: 10.1002/9783527802104.ch7.
12. *Alhajj N., O'Reilly N.J., Cathcart H.* Designing Enhanced Spray Dried Particles for Inhalation: A Review of the Impact of Excipients and Processing Parameters on Particle Properties // *Powder Technology*. 2021. № 384. P. 313. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.02.031.
13. *Vicente J., Pinto J., Menezes J., Gaspar F.* Fundamental Analysis of Particle Formation in Spray Drying // *Powder Technology*. 2013. № 247. P. 1. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.06.038.
14. *Ploeger K.J., Adack P., Sundararajan P., Valente, P.C., Henriques J.G., Rosenberg K.J.* Spray Drying and Amorphous Dispersions // *Chemical Engineering in the Pharmaceutical Industry*. 2019. P. 267. DOI: 10.1002/978119600800.ch62.
15. *Kemp I.C., Wadley R., Hartwig T., Cocchini U., See-Toh Y., Gorringe L., Fordham K., Ricard F.* Experimental Study of Spray Drying and Atomization with a Two-Fluid Nozzle to Produce Inhalable Particles // *Dry. Technol.* 2013. № 31. P. 930. DOI: 10.1080/07373937.2012.710693.
16. *Paudel A., Worku Z.A., Meeus J., Guns S., Van den Mooter G.* Manufacturing of Solid Dispersions of Poorly Water Soluble Drugs by Spray Drying: Formulation and Process Considerations // *Int J Pharm.* 2013. № 453 (1). P. 253. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2012.07.015.
17. *Gallo L., Ramírez-Rigo M.V., Bucala V.* Development of Porous Spray-Dried Inhalable Particles Using an Organic Solvent-Free Technique // *Powder Technology*. 2019. № 342. P. 642. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.10.041.
18. *Longest P.W., Farkas D., Hassan A., Hindle M.* Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulations of Spray Drying: Linking Drying Parameters with Experimental Aerosolization Performance // *Pharm Res.* 2020. № 37. P. 101. DOI: 10.1007/s11095-020-028006-y.
19. *Poozesh S., Lu K., Marsac P.J.* On the Particle Formation in Spray Drying Process for Bio-Pharmaceutical Applications: Interrogating a New Model via Computational Fluid Dynamics // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2018. № 122. P. 863. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.043.
20. *Menshutina N., Lebedev E., Gordienko M.* CFD Analysis of the Dispersed Phase Behavior for Micropowders Production via Spray Drying and Ultrasonic Atomization // *Dry. Technol.* 2019. № 37 (15). P. 1891. DOI: 10.1080/07373937.2018.1541903.
21. *Seydel P., Blömer J., Bertling J.* Modeling Particle Formation at Spray Drying Using Population Balances // *Dry. Technol.* 2006. № 24 (2). P. 137. DOI: 10.1080/07373930600558912.
22. *Fletcher D.* Computational Fluid Dynamics Simulation of Spray Dryers. An Engineer's Guide. Book Review // *Dry. Technol.* 2017. № 35 (7). P. 903. DOI: 10.1080/07373937.2017.1282261.
23. *Jaskulski M., Wawrzyniak P., Zbicinski I.* CFD Model of Particle Agglomeration in Spray Drying // *Dry. Technol.* 2015. № 33 (15–16). P. 1971. DOI: 10.1080/07373937.2015.1081605.

24. Hernandez B., Fraser B., MartindeJuan L., Martin M. Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling of Swirling Flows in Industrial Counter-Current Spray-Drying Towers under Fouling Conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. № 57. P. 11988. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02202.
25. Razmi R., Jubaer H., Krempski-Smejda M., Jaskulska M., Xiao J., Dong Chen X., Wai Woo M. Recent Initiatives in Effective Modeling of Spray Drying // *Dry. Technol.* 2021. № 39 (11). P. 1614. DOI: 10.1080/07373937.2021.1902344.
26. Wang B., Liu F., Xiang J., He Y., Zhang Z., Cheng Z., Liu W., Tan S. A Critical Review of Spray-Dried Amorphous Pharmaceuticals: Synthesis, Analysis and Application // *International Journal of Pharmaceutics.* 2021. № 594. P. 120165. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.120165.
27. Kemp I. C., Hartwig T., Hamilton P., Wadley R., Bisten A. Production of Fine Lactose Particles from Organic Solvent in Laboratory and Commercial-Scale Spray Dryers // *Dry. Technol.* 2016. № 34 (7). P. 830. DOI: 10.1080/07373937.2015.1084314.
28. Kemp C., Hartwig T., Herdman R., Hamilton P., Bisten A., Birmingham S. Spray Drying with a Two-Fluid Nozzle to Produce Fine Particles: Atomisation, Scale-Up and Modelling // *Dry. Technol.* 2015. № 34 (10). P. 1243. DOI: 10.1080/07373937.2015.1103748.
29. Al-Zaitone B., Al-Zahrani A., Al-Shahrani S., Lamprecht A. Drying of a single droplet of dextrin: Drying kinetics modeling and particle formation // *Int. J. Pharm.* 2020, № 574. P. 118888. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.118888.
30. Saha D., Nanda S.K., Yadav D.N. Optimization of Spray Drying Process Parameters for Production of Groundnut Milk Powder // *Powder Technology.* 2019. № 355. P. 417. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.066.
31. Cotabarren I.M., Bertin D., Razuc M., Ramirez-Rigo M.V., Piña J. Modelling of the Spray Drying Process for Particle Design // *Chemical Engineering Research and Design.* 2018. № 132. P. 1091. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.01.012.
32. Elversson J., Millqvist-Fureby A. Particle Size and Density in Spray Drying – Effects of Carbohydrate Properties // *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2005. № 94. P. 2049. DOI: 10.1002/jps.20418.
33. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов; РХТУ им. Д.И. Менделеева Изд.: Москва, 2012 [Gavrilova N.N.; Nazarov V.V.; Yarovaya O.V. *Microscopic Methods for Determining the Size of Particles of Dispersed Materials*; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Publ.: Moscow, Russia, 2012].
34. Lechanteur A., Evrard B. Influence of Composition and Spray-Drying Process Parameters on Carrier-Free DPI Properties and Behaviors in the Lung: A review // *Pharmaceutics.* 2020. № 12. P. 55. DOI: 10.3390/pharmaceutics12010055.
35. Zhang L., Zeng X., Fu N., Tang X., Sun Y., Lin L. Malto-dextrin: A Consummate Carrier for Spray-Drying of Xylooligosaccharides // *Food Res. Int.* 2018. № 106. P. 383. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.01.004.
36. Ke W.-R., Chang R. Y. K., Kwok P. C. L., Chen D., Chan H.-K. Spray Drying Lactose from Organic Solvent Suspensions for Aerosol Delivery to the Lungs // *International Journal of Pharmaceutics.* 2020. № 591. P. 119984. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.119984.
37. Priemel P. A., Wang Y., Bohr A., Water J. J., Yang M., Morck Nielsen H. Poly (Ethylene Carbonate)-Containing Polylactic Acid Microparticles with Rifampicin Improve Drug Delivery to Macrophages // *Journal of Pharmacy and Pharmacology.* 2018. № 70 (8). P. 1009. DOI: 10.1111/jphp.12937.
38. Scherließ R., Janke J. Preparation of Poly-Lactic-Co-Glycolic Acid Nanoparticles in a Dry Powder Formulation for Pulmonary Antigen Delivery // *Pharmaceutics.* 2021. № 13. P. 1196. DOI: 10.3390/pharmaceutics13081196.
39. Mönckedieck M., Kamplade J., Fakner P., Urbanetz N.A., Walzel P., Steckel H., Scherließ R. Spray Drying of Mannitol Carrier Particles with Defined Morphology and Flow Characteristics for Dry Powder Inhalation // *Dry. Technol.* 2017. № 35 (15). P. 1843. DOI: 10.1080/07373937.2017.1281291.
40. Tse J. Y., Kadota K., Imakubo T., Uchiyama H., Tozuka Y. Enhancement of the Extra-Fine Particle Fraction of Levofloxacin Embedded in Excipient Matrix Formulations for Dry Powder Inhaler Using Response Surface Methodology // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2020. № 156. P. 105600. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105600.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН ПРИ ВВЕДЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО АКТИВАТОРА ВУЛКАНИЗАЦИИ

© 2024 г. С. Г. Тихомиров^a, О. В. Карманова^{a,*}, М. Е. Семенов^b,
Д. А. Полуэктов^b, А. А. Голякевич^a

^aВоронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

^bВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: karolga@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2024

После доработки 24.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Разработано математическое описание для прогнозирования физико-механических свойств серных вулканизаторов диеновых каучуков, полученных в присутствии комплексных активаторов вулканизации. В качестве входных параметров выбраны концентрации компонентов комплексного активатора вулканизации, а также технологические режимы его получения. На основе выборки объемом более 800 экспериментов установлены зависимости изменения модулей и условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве от соотношения компонентов активатора, температуры и продолжительности его синтеза и проведена статистическая обработка данных, в том числе по статистическим тестам Шапиро–Уилка. С использованием аппарата нейронных сетей синтезирована математическая модель влияния состава активатора вулканизации и условий его синтеза на физико-механические показатели вулканизаторов. Обучение нейронной сети осуществлено с использованием выборки, содержащей 784 эксперимента, оценка качества аппроксимации проведена на контрольной выборке из 76 экспериментов. Полученные значения относительной ошибки определения условной прочности и относительного удлинения расчетным методом составили ~ 6%. Приведено графическое представление результатов имитационного моделирования.

Ключевые слова: математическое моделирование, нейронная сеть, вычислительный эксперимент, резины, физико-механические свойства, активатор вулканизации

DOI: 10.31857/S0040357124060069 **EDN:** VIFVTE

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что процесс вулканизации, завершающий производство резиновых изделий, является самым ответственным и важным с точки зрения достижения оптимальных параметров конечного продукта.

К настоящему времени установлены основные закономерности формирования свойств резиновых изделий в зависимости от рецептуры резиновой смеси, в первую очередь от типа и концентрации компонентов вулканизующей группы, в которой активатор вулканизации играет роль центра формирования пространственной структуры и оказывает доминирующее влияние на физико-механические показатели получаемых вулканизаторов [1–3]. Актуальными являются работы, продолжающие это направление, в частности в области описания свойств эластомеров, содержащих структурирующие системы на осно-

ве комбинации вулканизующих агентов, ускорителей и активаторов вулканизации.

Создание современных эластомерных материалов, удовлетворяющих повышенным эксплуатационным требованиям, невозможно без разработки новых подходов к рецептуростроению резиновых смесей и моделированию их свойств. Вопросам моделирования сложных химико-технологических систем (ХТС)делено достаточно внимания в работах отечественных и зарубежных ученых. Так, на протяжении ряда лет в научной школе под руководством академика Кафарова В.В. учеными Мешалкиным В.П., Ветохиным В.Н., Дороховым И.Н., Писаренко В.Н., Гордеевым Л.С., Бояриновым А. [4–9], а также в работе Н.Н. Зиятдинова [10] разработаны концептуальные подходы к моделированию ХТС.

Применительно к технологии разработки полимеров ХТС действуют в условиях некон-

тролируемых возмущений. В настоящее время развитие получили методы моделирования, основанные на математическом аппарате нейронных сетей [11–15, 18]. Кроме того, связи между входными параметрами и отвечающими им выходными параметрами существенно нелинейны, идентификация таких связей не всегда возможна в рамках серий экспериментов (как будет показано ниже, распределения соответствующих параметров имеют достаточно сложную структуру и формализация соответствующих зависимостей не всегда очевидна), поэтому разработка и исследование математических моделей, позволяющих описывать влияние состава вулканизующей системы на свойства получаемых резин, является актуальной задачей.

Прогнозированию физико-химических и технологических свойств композиций в зависимости от их молекулярной структуры с использованием компьютерного моделирования на основе зависимости “структура – свойство – технологическая функция” посвящен ряд работ. В работе [16] представлены результаты исследования по идентификации влияния различных факторов на изменение вулканизационных свойств резиновых смесей, проведенных в рамках системного анализа. Это обеспечивает возможность решения задачи поиска оптимального состава композиционных материалов с помощью многокритериальной оптимизации. В [10, 17] разработана методика прогнозирования технологической активности низкомолекулярных органических добавок к полимерным композиционным материалам. В работе [19] предложено для описания структуры и свойств резины на молекулярном уровне использовать комплексный подход компьютерного моделирования. Этот подход позволил совместить методы молекулярной динамики и метод Монте–Карло применительно к исследованию физико-химических свойств полимерных композиций.

В резиновой промышленности практически во всех рецептах резиновых смесей серной вулканизации в качестве активатора используются дорогостоящие и дефицитные цинковые белила, содержание цинка в которых в пересчете на оксид цинка должно составлять не менее 99.7% мас. В научно-технической литературе активно обсуждаются разнообразные способы сокращения концентрации оксида цинка или даже его полной замены активными наполнителями, на поверхности которых адсорбированы соли цинка [20–24], что делает возможным снижение общего количества цинка в резиновых изделиях.

Известно [20], что при создании ингредиентов из комбинаций химических веществ важно знать влияние каждого реагента и продуктов реакции на свойства конечного продукта и эластомеров, полученных на его основе.

Целью работы явилось установление влияния состава композиционного активатора вулканизации и режима его изготовления на физико-механические свойства эластомеров, полученных на его основе, разработка алгоритмов прогнозирования параметров качества резины и оценка их точности с использованием искусственного интеллекта (аппарата нейронных сетей).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись композиционные активаторы вулканизации далее (активаторы), полученные в виде сплавов оксида цинка со стеариновой кислотой на поверхности минерального носителя с их различным соотношением.

Активаторы вулканизации синтезировали в реакторе при $t = 80–130^\circ\text{C}$ в течение 10–90 минут. Для изучения физико-механических свойств резин с использованием активаторов изготавливали композиции на основе каучука СКС30АРК по стандартной рецептуре (ASTMD 3185) на лабораторных вальцах с фрикционей 1 : 1.28 и температурой поверхности валков $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, продолжительность смешения – 20 минут. Образцы для физико-механических испытаний изготавливали прессованием композиций в вулканизационном прессе под давлением 50 МПа при температуре 160°C и времени прессования 20 минут. Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли в соответствии с ГОСТ 270–75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении активаторов использованы несколько компонентов: оксид цинка, стеариновая кислота, минеральный наполнитель в разных соотношениях, которые во время синтеза вступают во взаимодействие с образованием новых соединений. Выбор соотношений исходных компонентов производили с позиций минимизации концентрации оксида цинка в конечном изделии, что является важной задачей с точки зрения экологии. Таким образом, в настоящей работе решается задача оптимизации, минимизации содержания оксида цинка в резиновых изделиях при выполнении ограничений-неравенств на условия процесса и требований к упруго-прочностным свойствам резин:

$$\begin{aligned}
 C_{\text{ZnO}} &\rightarrow \min, \\
 M_{300} &\geq 13.0, \\
 f_p &\geq 22.5, \\
 \varepsilon &\geq 420.
 \end{aligned}$$

В качестве инструмента моделирования процесса использованы нейросетевые подходы в сочетании с инструментами регрессионного анализа. При использовании этого подхода решается прямая задача класса “состав–свойство”, в которой оптимизации подлежит концентрация веществ в конечном продукте (резине).

Состав обучающих данных включал два основных входных параметра, а именно: массовые доли оксида цинка и стеариновой кислоты. Дополнительными входными параметрами являлись температура и время синтеза активатора. Выходными параметрами, подлежащими прогнозированию, являлись условное напряжение при удлинении на 300% (M_{300}), условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ε). Экспериментально установлено, что процесс синтеза целесообразно проводить в течение 60 мин, поскольку по истечении этого времени полученный активатор обладает наивысшей активностью, оцененной по показателям физико-механических свойств.

Исходный набор данных для обучения модели включал в себя более 800 записей результатов экспериментов. Перед началом обучения данные прошли процесс предподготовки, включающий в себя операции по удалению выбросов и нормализации данных.

Удаление выбросов осуществлялось путем исключения из записей тех значений, в которых выходные параметры отклонялись от среднего значения более чем на 3 среднеквадратических отклонения. После указанной операции набор исходных данных содержал 784 записи.

Таблица. Характеристики распределения физико-механических показателей резин с комплексным активатором вулканизации

Характеристики	Показатели свойств		
	M_{300} , МПа	f_p , МПа	ε , %
\bar{x}	11.51	20.89	465.15
σ	1.49	1.51	38.09
x_{\min}	7.50	16.59	400.00
25%	10.72	20.21	435.00
50%	11.26	20.88	465.00
75%	12.51	21.84	490.00
x_{\max}	14.73	24.29	545.00
A_s	-0.170	-0.184	0.324
K	-0.0008	0.5900	-0.6600

Нормализация данных является стандартной процедурой, отображающей диапазон изменения входных параметров в интервал $[0, 1]$:

$$x_{\text{scal}} = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}. \quad (1)$$

Принято допущение, что выходные параметры определяются функциональной зависимостью от входных параметров и аддитивной случайной компонентой, поскольку в каждом из экспериментов присутствовала случайная составляющая.

Для идентификации распределения случайной компоненты использовались статистические тесты Шапиро–Уилка [25–26].

Рассмотрение распределений выходных параметров производилось на основании записей, содержащих максимальное количество фиксированных входных параметров, а именно, при массовых частях компонентов (в пересчете на 100 мас. ч. каучука): оксида цинка – 1.32 мас. ч., стеариновой кислоты – 0.8 мас. ч. при температуре смешения 85°C. В результате получены зависимости распределения экспериментальных данных по каждому исследуемому свойству: условное напряжение при удлинении на 300% (рис. 1а), условная прочность при растяжении (рис. 1б), относительное удлинение при разрыве (рис. 1в). В таблице представлены характеристики распределения исследуемых свойств.

Формулируются две гипотезы: H_0 – выборка подчиняется нормальному закону распределения; H_1 – следует отвергнуть нулевую гипотезу. При уровне значимости 0.2 нулевая гипотеза не отвергается.

Тест Шапиро–Уилка для ошибок прогнозирования параметров распределения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве применялся для про-

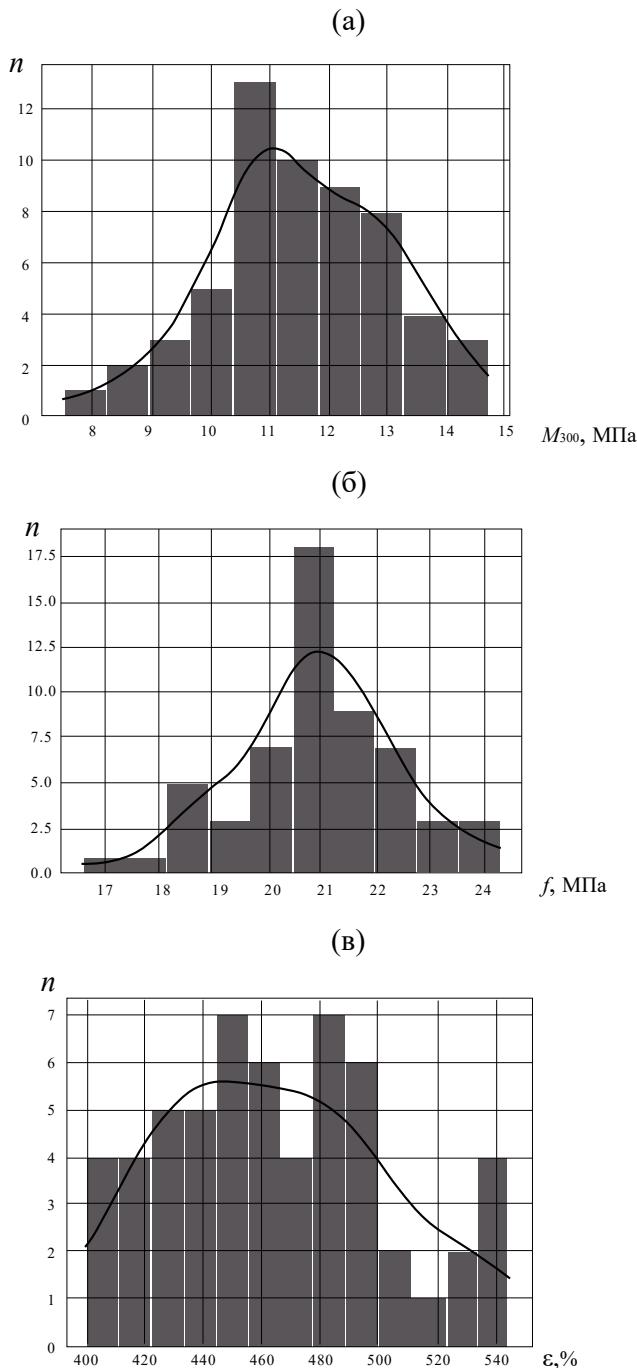


Рис. 1. Распределение экспериментальных данных по значениям условного напряжения при удлинении на 300% (а), условной прочности при растяжении (б), относительному удлинению при разрыве (в).

верки соответствия нормальному закону распределения. Для условной прочности при разрыве получены результаты: статистика – 0.98, p-value – 0.45; для относительного удлинения статистика – 0.98, а p-value – 0.48. Таким образом, гипотеза о нормальном распределении рассматриваемых параметров не отвергается.

Для построения модели, аппроксимирующей зависимость выходных параметров от входных значений, необходимо идентифицировать ее характер. Предварительный анализ исходных данных, основанный на построении корреляционных зависимостей между выходными и входными параметрами, показал, что все парные корреляции между входными и выходными параметрами имеют малые абсолютные значения (рис. 2). Следовательно, между входными и выходными параметрами отсутствуют линейные зависимости, поэтому учет нелинейности связей осуществлен с использованием модели, основанной на искусственной нейронной сети.

Многослойный персепtron. Нейронная сеть допускает трактовку как отображение признакового пространства в пространство выходов. Наиболее простой и естественный способ описания нейронной сети заключается в идентификации ее слоев и функций активации отдельных нейронов. Многослойный персепtron является одной из популярных архитектур нейронных сетей, которая характеризуется количеством слоев и нейронов в них, а также функциями активации отдельных нейронов. Каждый слой допускает трактовку как преобразования выходного сигнала предыдущего слоя в вектор входных сигналов текущего слоя [27]. За основу искусственной нейронной сети выбран многослойный персепtron.

Функцией активации в многослойном персептроне является ReLU (Rectified Linear Unit), которая задается соотношением:

$$\text{ReLU}(x) = \max(0, x). \quad (2)$$

Преобразование входного сигнала одного слоя в вектор выхода определяется выражением:

$$X_l^{(1 \times n)} = \text{ReLU}\left(X_{(l-1)}^{(1 \times n)} W_{(l-1)}^{(n \times m)} + b_{(l-1)}^{(1 \times m)}\right), \quad (3)$$

где $X_l^{(1 \times n)}$ – вектор выходных значений слоя номер l ; $X_{(l-1)}^{(1 \times n)}$ – вектор выходных значений слоя номер $l-1$; $W_l^{(n \times m)}$ – матрица весов слоя l ; – вектор смещений слоя l ; аргументом следующего слоя будет являться вектор X_l ; n, m – размерности соответствующих векторов и матриц.

Обучение нейронной сети заключалось в оценке элементов матрицы весов W и вектора смещений b , значения которых подлежат идентификации в процессе обучения.

С целью повышения точности аппроксимации использована измененная архитектура многослойного персептрана (рис. 3), которая представляет собой сеть с трансляцией входных данных на выходной слой персептрана, с бло-

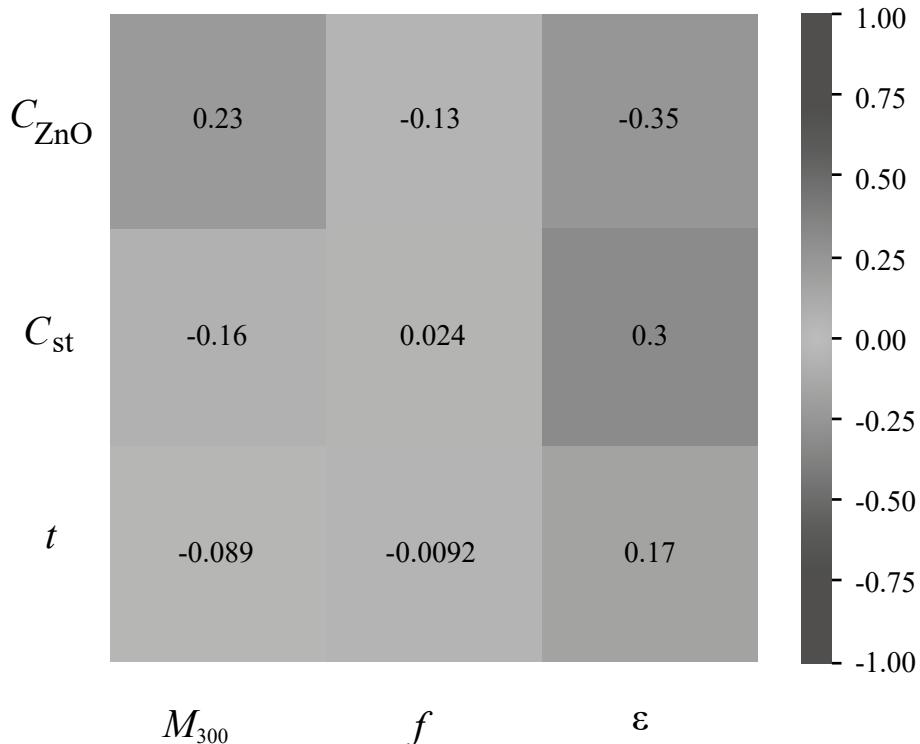


Рис. 2. Матрица попарных корреляций.

ком скрытых слоев, представленных на рис. 4. Указанная сеть имеет следующие особенности: используется механизм, обеспечивающий уско-

ренное обучение [27–28], а также обладает большой шириной относительно количества входных параметров.

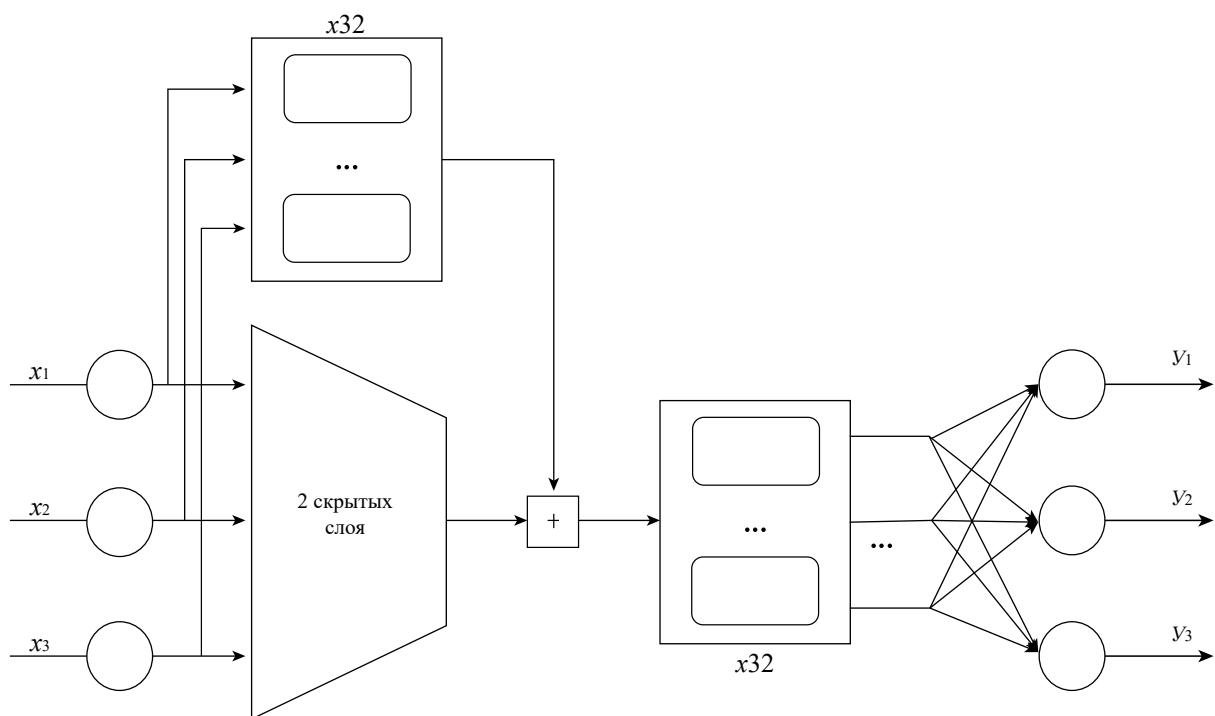


Рис. 3. Архитектура нейронной сети.

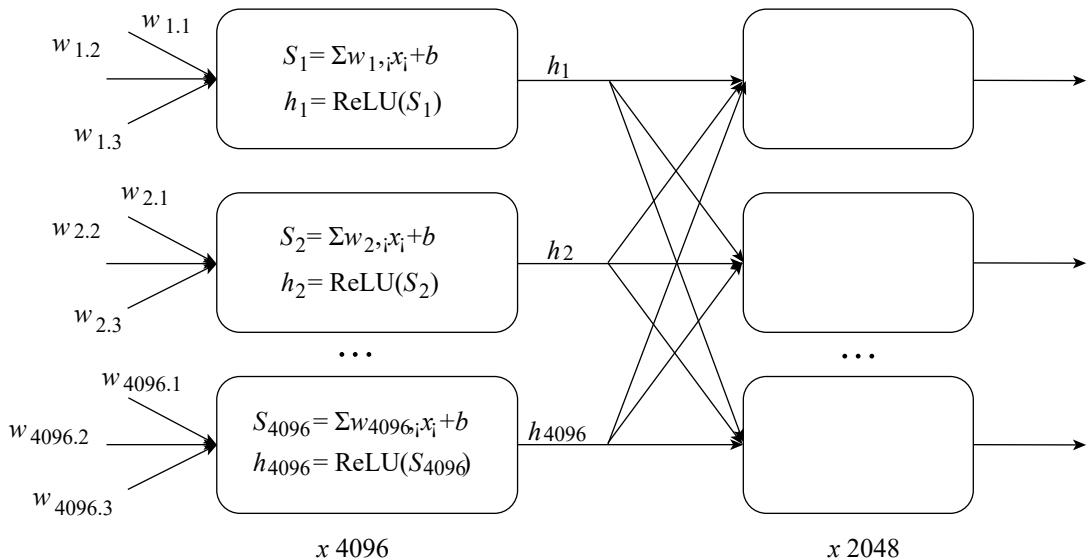


Рис. 4. Блок скрытых слоев.

В работах [29–31] показано, что при увеличении сложности модели, которая выражается в значительном количестве обучаемых параметров, может возрасти ее “выразительность”, заключающаяся в существенной нелинейной зависимости результата моделирования от количества нейронов. Применительно к рассматриваемой задаче эффект выразительности проявлялся следующим образом: при незначительном увеличении количества нейронов в первых экспериментах результаты моделирования ухудшались. Однако при кратном увеличении числа нейронов предсказательная сила нейронной сети существенно увеличилась.

Механизм, ускоряющий обучение нейронной сети также помогает решить проблему деградации точности за счет снижения симметрии параметрического пространства модели (уменьшает-ся число локальных экстремумов).

В ходе обучения модели важным параметром является коэффициент скорости обучения – весовой коэффициент перед градиентом функции ошибки. В настоящей работе этот параметр рассматривался как управляющий для достижения оптимальной скорости обучения. Для наискорейшего достижения минимума целевой функции в области больших абсолютных значений градиента шаг принимается достаточно большим; при достижении области малого абсолютного значения градиента шаг автоматически уменьшается.

Обучение нейронной сети. Обучение нейронной сети основывается на минимизации среднеквадратических отклонений экспериментальных данных от модельных:

$$Q(X, y, W) = \sum_i L(y_i, f(x_i, W)) \rightarrow \min_W, \quad (4)$$

$$L(y_i, f(x_i, W)) = (y_i - f(x_i, W))^2, \quad (5)$$

где y – вектор предсказываемых значений, полученных из датасета; Q – оптимизируемая функция; $f(x, W)$ – функция, которая аппроксимирует зависимость, параметризованной W ; W – матрица весов.

Для обучения нейронной сети использовался вариант градиентного спуска Adam [28]:

$$g_t = \nabla(f(w_t)), \quad (6)$$

$$m_t = \beta_1 m_{t-1} + (1 - \beta_1) g_t, \quad (7)$$

$$u_t = \beta_2 u_{t-1} + (1 - \beta_2) g_t^2, \quad (8)$$

$$\widehat{m}_t = m_t / (1 - \beta_1^t), \quad (9)$$

$$\widehat{u}_t = u_t / (1 - \beta_2^t), \quad (10)$$

$$w_t = w_{t-1} - \gamma \widehat{m}_t / \sqrt{(\widehat{u}_t + \epsilon)}, \quad (11)$$

где g_t – градиент функции; m_t – первый момент градиента на шаге t ; u_t – второй момент градиента на шаге t ; β_1, β_2 – гиперпараметры, контролирующие скорость обновления моментов; $\widehat{m}_t, \widehat{u}_t$ – усредненные значения моментов; w_{t-1} – значение веса модели на шаге $t-1$; w_t – значение веса модели на шаге t (после обновления); γ – коэффициент скорости обучения; ϵ – малая константа, предотвращающая деление на ноль.

Оценка качества аппроксимации. Оценка качества аппроксимации исследуемой модели проводилась на контрольной выборке из 76 записей, которые не участвовали в обучении нейронной

сети. Относительная ошибка, используемая для оценки модели, определяется соотношением:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_i \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где y_i — реальное значение эксперимента; \hat{y}_i — прогнозируемое значение; n — количество точек в выборке.

Полученные значения относительных ошибок составили: для условного напряжения при удлинении на 300% — 13%, для условной прочности при растяжении — 6%, для относительного удлинения при разрыве — 6%.

Результатом проведенного моделирования с использованием аппарата нейронных сетей является установление связи между входными параметрами (массовая часть оксида цинка, массовая часть стеариновой кислоты, температуры смешения) и выходными параметрами процесса (условное напряжение при удлинении на 300%, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве). Результаты моделирования представлены на следующих рисунках (рис. 5–7).

Результаты вычислительного эксперимента показали, что максимум целевой функции (условное напряжение при удлинении на 300%, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) достигается на границе исследуемой области значений входных параметров. Кроме того, необходимо отметить тот факт, что исследуемые выходные параметры в исследуемой области изменения входных па-

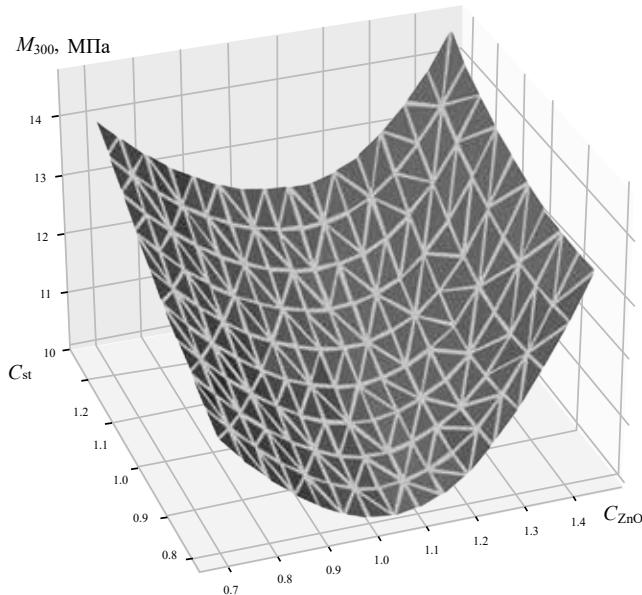


Рис. 5. Зависимость условного напряжения при удлинении на 300% от концентрации оксида цинка и стеариновой кислоты.

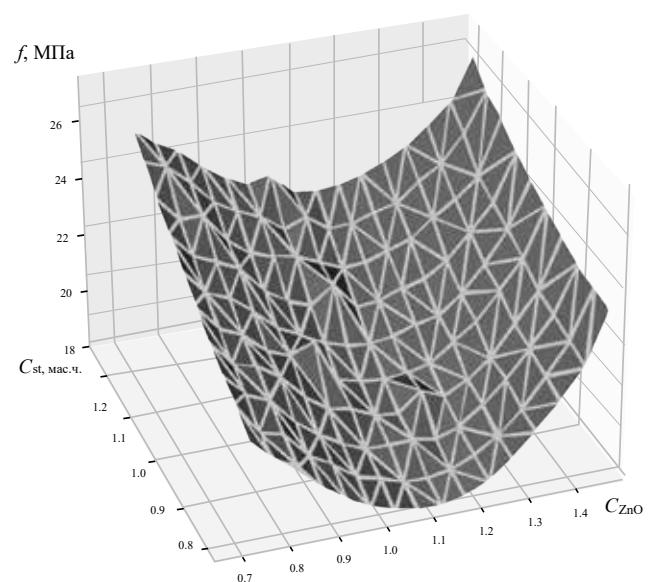


Рис. 6. Зависимость условной прочности при растяжении от концентрации оксида цинка и стеариновой кислоты.

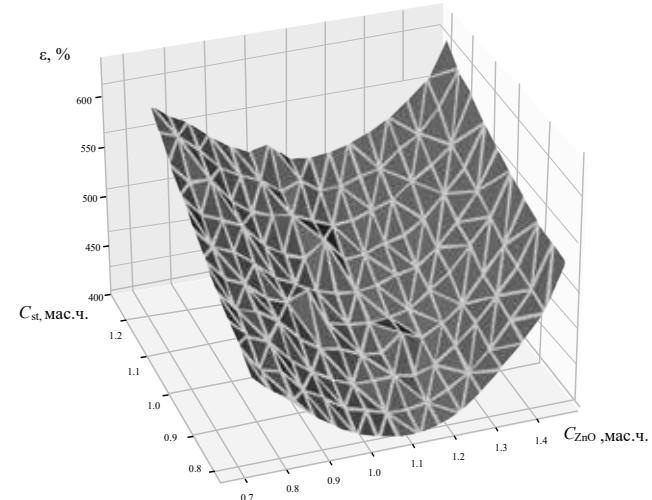


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации оксида цинка и стеариновой кислоты.

метров имеют локальные экстремумы, а именно при значениях массовых долей стеариновой кислоты, оксида цинка и температуры (1.25; 0.7; 100), (0.85; 1.45; 100) соответственно.

Таким образом, рассмотренный в настоящей статье аппарат нейросетевого моделирования применительно к задаче вулканизации позволил, с одной стороны, обеспечить минимизацию содержания оксида цинка в конечном продукте, с другой, — выбрать входные параметры таким образом, чтобы обеспечивались ограничения на физико-механические свойства резиновых изделий.

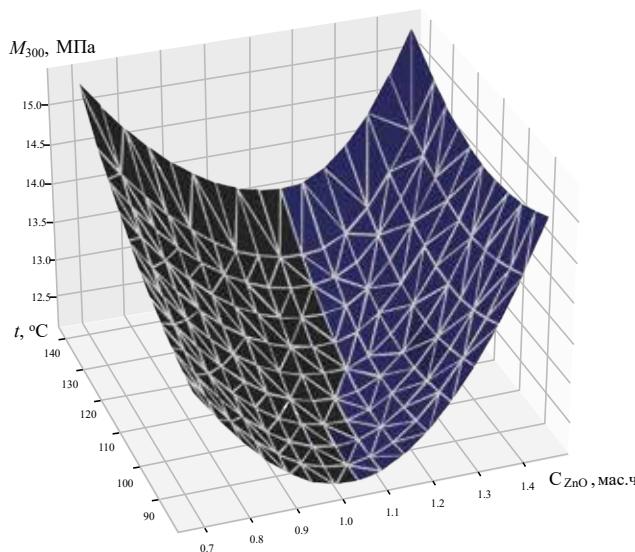


Рис. 8. Зависимость условного напряжения при удлинении на 300% от концентрации оксида цинка и температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена задача выбора оптимальных параметров получения комплексного активатора вулканизации с точки зрения достижения максимальных показателей условного напряжения при удлинении на 300%, условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве. В качестве значимых входных параметров в задаче рассматривались массовые доли оксида цинка, стеариновой кислоты, а также температуры синтеза. Инструментом моделирования являлась нейросетевая модель, основанная на архитектуре многослойного персептрона, дополненная механизмом, ускоряющим процесс обучения, что позволило обеспечить высокую точность аппроксимации выходных данных.

Указанная модель апробирована на наборе независимых данных. Получены модельные зависимости условного напряжения при удлинении на 300%, условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве от исходного набора входных параметров (концентрация оксида цинка, стеариновой кислоты, температуры синтеза). Решена задача оптимизации состава комплексного активатора вулканизации, позволившая обеспечить снижение оксида цинка в резинах и усовершенствовать производство резиновых изделий с точки зрения соответствия современным экологическим требованиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, договор № 2ГУРБ/2022 от 24.05.1022 г.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

As	коэффициент асимметрии;
K	эксцесс;
M_{300}	условное напряжение при удлинении на 300%;
Q	оптимизируемая функция;
W	матрица весов;
$W_l^{(n \times m)}$	матрица весов слоя l ;
$X_l^{(1 \times n)}$	вектор выходных значений слоя номер l ;
$X_{l-1}^{(1 \times n)}$	вектор выходных значений слоя номер $l-1$;
b	вектор смещений слоя l ;
$f(x, W)$	функция, аппроксимирующая зависимость, параметризованной W ;
f_p	условная прочность при растяжении;
g_t	градиент функции;
m_t	первый момент градиента на шаге t ;
\bar{m}_t, \bar{u}_t	усредненные значения моментов;
t	температура синтеза, °C;
u_t	второй момент градиента на шаге t ;
w_{t-1}	значение веса модели на шаге $t-1$;
w_t	значение веса модели на шаге t (после обновления);
\bar{x}_c	среднее значение;
x_{\min}	минимальное значение;
x_{\max}	максимальное значение;
y	вектор предсказываемых значений, полученных из датасета;
β_1, β_2	гиперпараметры, контролирующие скорость обновления моментов;
γ	коэффициент скорости обучения;
ε	относительное удлинение при разрыве;
σ	среднеквадратичное отклонение;
$p\text{-value}$	вероятность получения результатов теста, по крайней мере, таких же экстремальных, как фактически наблюдаемый результат, при условии, что нулевая гипотеза верна;
ϵ	малая константа, предотвращающая деление на ноль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шеринев В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31.
- Карманова О.В., Калмыков В.В. Особенности формирования структуры вулканизатов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 112.
- Ghosh P. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction

- mechanisms to a rational kinetic model // *Rubber Chem. Technol.* 2003. V. 76. P. 592.
4. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Драницников Л. В. Системный анализ процессов химической технологии: Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991.
 5. Писаренко Е. В. Метод оценки констант нелинейных кинетических моделей многостадийных химических реакций // Программные продукты и системы. 2011. № 4. С. 163.
 6. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Анализ физико-химических свойств элементов третьей группы Периодической системы Д. И. Менделеева // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320, № 6. С. 1400.
 7. Гордеев Л. С., Кафаров В. В., Бояринов А. И. Оптимизация процессов химической технологии: учеб. Пособие. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
 8. Кафаров В. В., Дорохов И. И. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М.: Наука, 1976.
 9. Баженов В. И., Говоров А. А., Кафаров В. В., Мешалкин В. П. и др. Алгоритмы анализа и оптимизации автоматических систем регулирования с расширенными функциональными возможностями для химико-технологических процессов // Теорет. основы хим. технологии. Т. 26. № 4. 1992. С. 562.
 10. Ziyatdinov N.N. Modeling and Optimization of Chemical Engineering Processes and Systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 6. P. 889. [Зиятдинов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613.]
 11. Гусак Ю. В. и др. Малоранговое представление нейронных сетей // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2021. Т. 61. № 5. С. 800.
 12. Mamveev C.A. и др. Обзор методов визуализации искусственных нейронных сетей // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2021. Т. 61. № 5. С. 896.
 13. Sosnovik I., Oseledets I. Neural networks for topology optimization // *Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling.* 2019. Т. 34. №. 4. С. 215.
 14. Dvurechensky P., Gasnikov A. Stochastic intermediate gradient method for convex problems with stochastic inexact oracle // *Journal of Optimization Theory and Applications.* 2016. Т. 171. С. 121.
 15. Rogozin A. et al. Decentralized convex optimization over time-varying graphs: a survey // arXiv preprint arXiv: 2210.09719. 2022.
 16. Pogodaev A. K., Tikhomirov, S. G., Karmanova, O. V. et al. Modeling elastomer properties in presence of a composite vulcanization activator. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.* 2018. V. 53. № 5. P. 807–815.
 17. Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Bityukov V.K. [et al.] Study and Modeling of Polymer Degradation in Bulk // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 1. P. 78. [Тихомиров С.Г., Карманова О.В., Битюков В.К. и др. Исследование и моделирование процесса деструкции полимера в массе // Теорет. основы хим. технологии. 2018 Т. 52. № 4. С. 83.]
 18. Бурнаев Е. В. и др. Фундаментальные исследования и разработки в области прикладного искусственного интеллекта // Доклады РАН. Математика, информатика, процессы управления. 2022. Т. 508. № 1. С. 19.
 19. Tikhomirov S.G., Khaustov I.A., Bitukov V.K., Karmanova O.V. Polymer Degradation in a Solution: Monitoring and Predicting Quality Parameters / *Theor. Found. Chem. Eng.* – Vol. 52. № 4. P. 568. [Тихомиров С.Г., Хаустов И.А., Битюков В.К., Карманова О.В и др. Контроль и прогнозирование параметров качества полимеров в процессе их деструкции в растворе // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 466.]
 20. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин / под науч. ред. проф. А. А. Мухутдинова. Казань: Изд-во “Фэн”, 1999.
 21. Tahon J.M.F.C. et al. Rubber composition containing pre-hydrophobated silica with zinc salt fatty acid processing aid and tire with tread : pat. 9556331 USA, 2017.
 22. Pajarito B.B. et al. Effect of Replacing Carbon Black with Organo-Modified Bentonite and Acid-Activated Zeolite on Vulcanization Characteristics of Natural Rubber Tire Tread // *Materials Science Forum. Trans Tech Publications.* 2017. V. 890. P. 59.
 23. Alam M.N., Potiyaraj P. Synthesis of nano zinc hydroxide via sol–gel method on silica surface and its potential application in the reduction of cure activator level in the vulcanization of natural rubber. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2017. V. 81. № 3. P. 903.
 24. Gujel A.A. et al. Evaluation of vulcanization nanoactivators with low zinc content: characterization of zinc oxides, cure, physico-mechanical properties, Zn^{2+} release in water and cytotoxic effect of EPDM compositions. *Polymer Engineering & Science.* 2018. V. 58. № 10. P. 1800.
 25. Le Q.V. et al. Learning hierarchical invariant spatio-temporal features for action recognition with independent subspace analysis // *CVPR 2011. IEEE,* 2011. С. 3361.
 26. Maas A. et al. Learning word vectors for sentiment analysis // *Proceedings of the 49th annual meeting of the association for computational linguistics: Human language technologies.* 2011. С. 142.
 27. Coates A., Ng A., Lee H. An analysis of single-layer networks in unsupervised feature learning // *Proceedings*

- of the fourteenth international conference on artificial intelligence and statistics. – JMLR Workshop and Conference Proceedings. 2011. C. 215.
28. *Diederik P. Kingma, Jimmy Lei Ba.* Adam: A Method for Stochastic Optimization <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980>.
29. *Kaiming He, Xiangyu Zhang, Shaoqing Ren, Jian Sun.* Deep Residual Learning for Image Recognition / <https://doi.org/10.48550/arXiv.1512.03385>.
30. *Ngiam J. et al.* Tiled convolutional neural networks // Advances in neural information processing systems. 2010. T. 23.
31. *Antipina E. V., Antipin A. F., Mustafina S. A.* Search for the Optimal Regime Parameters of a Catalytic Process Based on Evolutionary Computations // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56, №. 2. P. 16. [Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Поиск оптимальных режимных параметров каталитического процесса на основе эволюционных вычислений // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 158–166.

УДК 628.543.1

К 110-летию академика В.В. Кафарова

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА СТОКОВ МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2024 г. Ю. М. Аверина, О. В. Зверева*, Б. Б. Богомолов

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

*e-mail: zvereva.o.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024

После доработки 07.10.2024

Принята в печать 17.10.2024

Подтверждена и обоснована целесообразность и актуальность организации замкнутых систем водооборота химических производств. С помощью инструментов математического моделирования описана блок-схема процесса очистки стоков с замкнутой системой водооборота. На основании блок-схемы процесса сформулирована математическая модель замкнутой системы водооборота. Научная новизна данной работы заключается в принципе проектирования промышленных предприятий с принципиальной возможностью дифференцированной очистки после каждой промышленной операции для рекуперации ценных компонентов с последующим объединением в общий замкнутый цикл водоочистки. Практическая значимость исследования заключается в оптимальной структуре замкнутых систем водооборота производств с минимизацией сброса загрязненных технологических потоков воды в природные водоемы.

Ключевые слова: малотоннажная химия, математическая модель, система очистки, оборотное водоснабжение, ресурсо- и энергосберегающие технологии

DOI: 10.31857/S0040357124060071 **EDN:** VHUVWT

ВВЕДЕНИЕ

Малотоннажная химия во многом обладает уникальной спецификой производства, поэтому развивать ее нужно, проявляя большую гибкость и активность на рынке, с возможностью быстрой переориентации. Как показывает мировая практика, в развитых странах именно на малотоннажных производствах зарождаются новые технологии и осваивается выпуск революционных продуктов. Поэтому малотоннажные химические производства в силу своих особенностей являются наиболее перспективными с точки зрения вклада в рост российской экономики.

В настоящее время по известным всем причинам малотоннажные химические производства в России находятся в трудном положении. По данным распоряжения Правительства РФ от 15.12.2017 N 2834-р “Об утверждении плана мероприятий (дорожной карты) по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года”, объемы потребления основных сегментов малотоннажной химии приведены на рис. 1 [1]. Среди них лидируют химические средства защиты растений

и вещества для нефтедобычи и транспортировки нефти по трубопроводам.

От продукции малотоннажных химических производств во многом зависят средне- и крупнотоннажные производства, такие как сельскохозяйственное производство, машиностроение, нефтепереработка, производства пластмасс и электроники, фармацевтическая, пищевая и текстильная промышленность. Чтобы исключить факторы, сдерживающие развитие химической технологии, и для сохранения своей конкурентоспособности на малотоннажных химических производствах должны применяться ресурсо- и энергосберегающие технологии, предполагающие практически безотходное производство.

На каждом промышленном предприятии вода является важным компонентом, качество очистки которой обеспечивает эффективность работы предприятия. Качество воды, которая используется в технологических процессах промышленных предприятий, влияет на сроки эксплуатации оборудования, себестоимость конечной продукции и на уровень промышленной безопасности [2]. Причем большее ее количество используется именно для вспомогательных целей, а не в про-

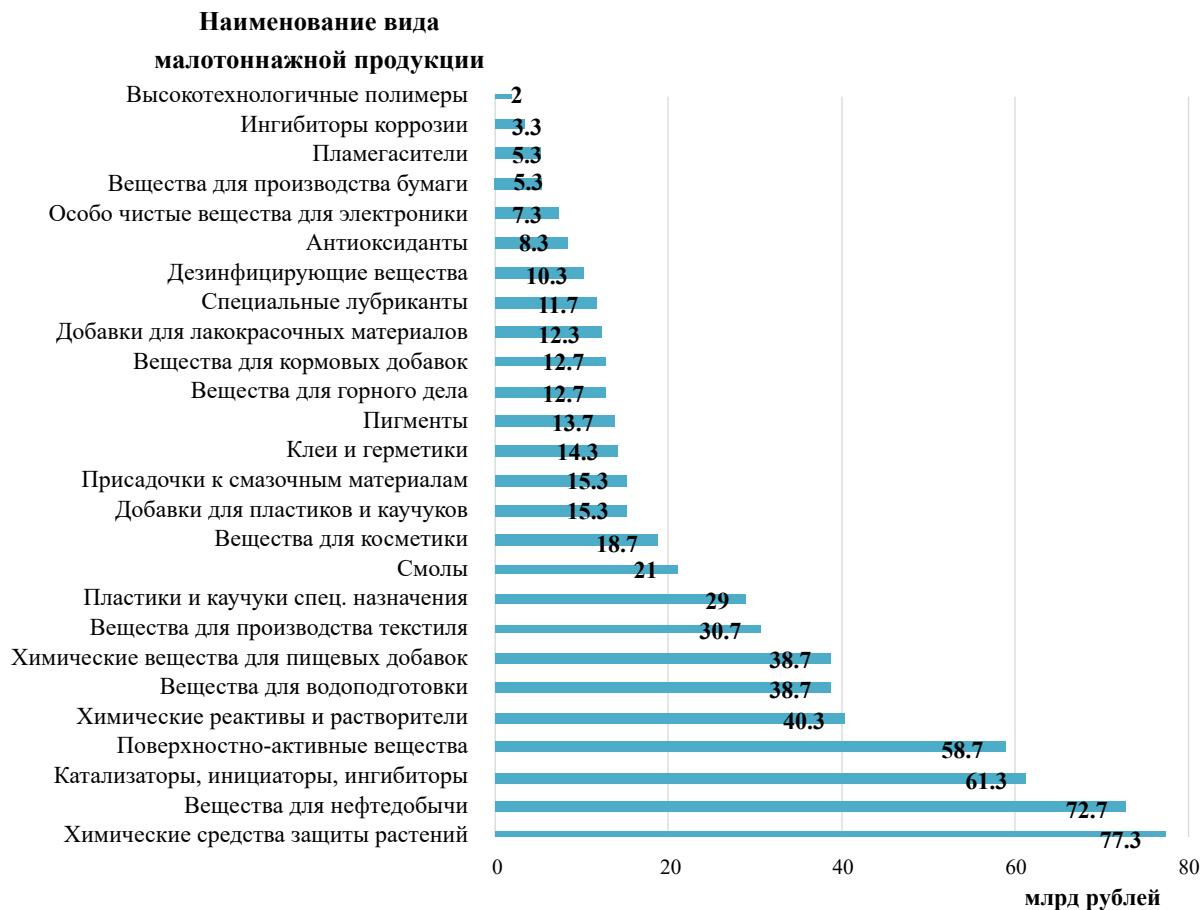


Рис. 1. Объемы потребления отдельных видов малотоннажной и среднетоннажной химической продукции в Российской Федерации по среднему значению за 2018–2020 годы.

цессе производства в качестве действующего реагента.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На промышленных предприятиях, эксплуатирующих сооружения системы водоподготовки и очистки стоков, всегда встает вопрос, как организовать работу этих систем с минимальными затратами. На сегодняшний день совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий с целью его оптимизации требует создание на них замкнутых и бессточных систем с заменой прямоточного водоснабжения и сложных многостадийных схем очистки на локальные схемы с утилизацией ценных веществ и доведением образующихся отходов до товарного продукта или до вторичного сырья при минимизации материальных и энергетических затрат [3, 4]. Эта тенденция четко прослеживается в большинстве развитых стран мира в последние 10–15 лет. Помимо минимизации собственных затрат, мо-

тивирующем фактором на установку системы с замкнутом циклом является загрязнение природных водоемов промышленными стоками при росте потребностей населения планеты в чистой воде. Кроме того, в последнее время появилось много разнообразного оборудования для очистки воды, позволяющего организовать замкнутую систему на предприятии при обеспечении приемлемых экономических показателей. Сегодня применение замкнутого водооборота является единственным рациональным решением проблемы утилизации воды в производстве [5].

В данной работе рассмотрена единая система замкнутого водооборота стоков малотоннажных химических производств, которая представляет собой участок по производству чистой воды, куда собираются все стоки с основного производства и участка мойки вспомогательного оборудования. Важной составной частью создания систем замкнутого водооборота стоков является разработка прогнозных моделей с целью выбора рациональных параметров работы системы.

На основании этих моделей можно определить концентрацию примесей в любой точке системы, оценить величину ее подпитки, подобрать оптимальные размеры сооружений и условия их функционирования [6–8].

ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА СТОКОВ

Математическая модель построена на основе блок-схемы замкнутой системы водоснабжения малотоннажного химического производства, которая состоит из последовательно соединенных между собой коммуникационной сетью основных блоков (рис. 2). Поскольку трубопроводы имеют небольшой объем относительно объемов блоков, то предполагается отсутствие изменения параметров сточной воды в коммуникациях соседних блоков. Для математического описания функционирования технологической системы введем следующие обозначения: W – массовый расход потока воды, K – коэффициенты работы аппаратов. Считается, что в сточной воде присутствуют два вида загрязняющих примесей: отходы, которые можно осаждать в виде осадка малорастворимых соединений ($W_{\text{отх}}$), а также вторсырье, которое можно использовать повторно ($W_{\text{в.с.}}$).

Формализация работы системы замкнутого водооборота предусматривает следующее. В на-

копительную емкость 1 по трубопроводам поступают сточные воды от производственного процесса 5 (ПП), образуя поток W_1 – массовый расход сточных вод, который подается в систему очистных сооружений 2 (ОС), где проводится на первом этапе удаление отходов $W_{\text{отх}}$, на втором этапе отделение вторсырья $W_{\text{в.с.}}$. В блоке разделителя 3 поток W_3 в заданном отношении K_3 распределяется между обратным потоком $W_4 = K_3 W_3$ и потоком $W_{\text{вых}} = (1 - K_3) W_3$, который частично сбрасывается в природный водоем. Поток W_4 поступает в накопительную емкость 4, куда также подается свежая вода потоком $W_{\text{вх}}$ для подпитки обратной системы с целью компенсации потерь обратной воды в производстве и на очистных сооружениях при отводе вместе с осадком и вторсырьем из блока очистных сооружений 2. В производственном процессе 5 происходит загрязнение обратной воды примесью массой (μ), образуя поток W_6 .

ВЫВОД ФОРМУЛ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Замкнутая система водооборота связана с окружающей средой через массовые потоки $W_{\text{вх}}$ и $W_{\text{вых}}$. Предполагается, что блоки (1) и (4) работают как реакторы идеального смещивания, то есть концентрация примеси в этих сооружениях равна его концентрации в воде на выходе из это-

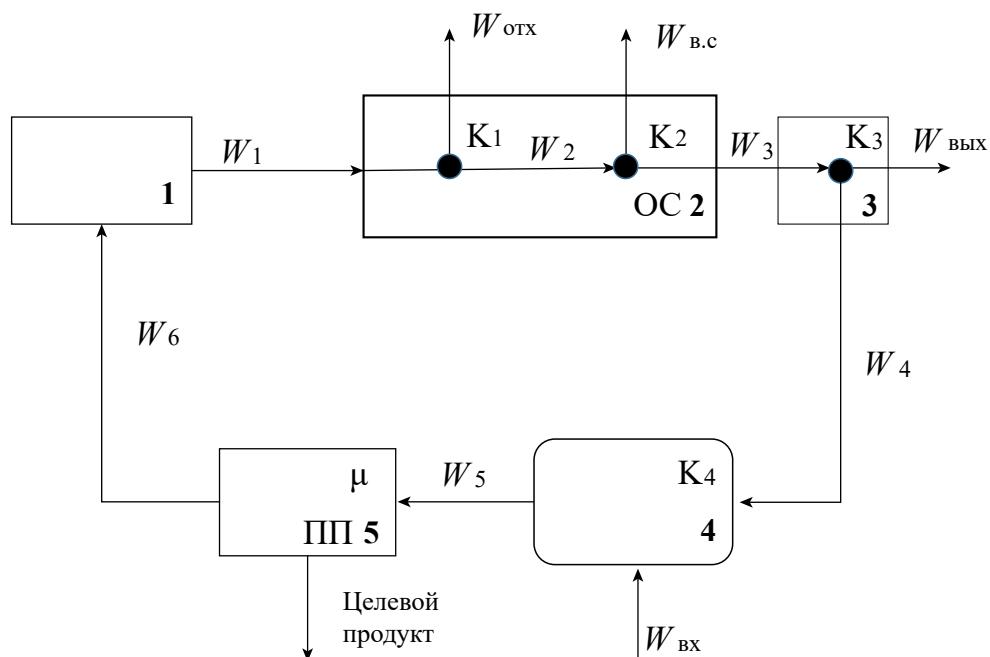


Рис. 2. Блочная схема замкнутой системы водоснабжения предприятия: 1 – накопительная емкость сточных вод, 2 – блок очистных сооружений для извлечения отходов и вторичного сырья, 3 – блок-разделитель воды, 4 – накопительная емкость очищенных сточных вод, 5 – производство.

го блока [9]. Объем блока очистных сооружений принят постоянным.

На основании формализации работы технологической системы очистки рассмотрим математические модели этих блоков. Для этого использованы уравнения материального баланса по трем компонентам: поток воды, отходы и вторсырье.

Баланс блока очистных сооружений (ОС)

Первый узел (K_1) очистных сооружений – отделение отходов, идущих на утилизацию.

Общий баланс: $W_1 - W_{\text{отх}} - W_2 = 0$.

Баланс по воде: $W_{1\text{в}} - W_{2\text{в}} - (1 - K_1) W_{1\text{в}} = 0$.

Баланс по отходам: $W_{\text{отх}} = K_1 W_{1\text{отх}}$.

Баланс по вторсырю: $W_{1\text{в.с.}} = W_{2\text{в.с.}}$.

Второй узел (K_2) очистных сооружений – отделение вторичного сырья, идущего снова в производство.

Общий баланс: $W_2 - W_{\text{в.с.}} - W_3 = 0$.

Баланс по воде: $W_{2\text{в.с.}} - W_{3\text{в.с.}} - (1 - K_2) W_{2\text{в.с.}} = 0$.

Баланс по отходам: $W_{\text{отх}} = 0$.

Баланс по вторсырю: $W_{\text{в.с.}} = K_2 W_{2\text{в.с.}}$.

Суммарный баланс по воде для ОС:

$W_1 - W_2 - (1 - K_1) W_1 = W_2 - W_3 - (1 - K_2) W_2$.

$W_3 = K_2 W_2 + W_2 - K_1 W_1$.

Баланс блока разделителя потоков (K_3) – сброс части очищенной воды в водоем.

Общий баланс (осталась только вода): $W_3 - W_{\text{вых}} - W = 0$.

$W_4 = K_3 W_3$; $W_{\text{вых}} = (1 - K_3) W_3$.

Баланс блока смесителя потоков (K_4) – добавка свежей воды на подпитку.

$W_5 - W_{\text{вх}} - W_4 = 0$.

$W_{\text{вх}} = K_4 W_4$.

Суммарный баланс по воде для всей системы:

$W - W_{\text{вх}} - W_{\text{вых}} = 0$.

$W_{\text{вх}} = W - W_{\text{вых}} = W_{\text{отх}} + W_{\text{в.с.}}$.

$W_{\text{вых}} = (1 - K_3) W_3 = ((1 - K_3) / K_3) W_4$.

Если суммарное действие блока очистных сооружений можно описать соотношением:

$W_3 = K_{\text{oc}} W_1$, тогда

$W_3 = W_{\text{вх}} - K_{\text{oc}} W_1 = ((1 - K_{\text{oc}}) / K_{\text{oc}}) W_1 = ((1 - K_{\text{oc}}) / K_3 K_{\text{oc}}) W_4$,

$W_{\text{вх}} - ((1 - K_3) / K_3) W_4 - ((1 - K_{\text{oc}}) / K_3 K_{\text{oc}}) W_4 = 0$,

$W_{\text{вх}} - R W_4 = 0$,

$R = (1 - K_3) / K_3 + (1 - K_{\text{oc}}) / K_3 K_{\text{oc}} = (1 - K_{\text{oc}} K_3) / K_{\text{oc}} K_3$,

где R – обобщенный эффект очистки системы в целом;

K_{oc} – эффект блока очистных сооружений;

K_3 – коэффициент блока разделения.

Данный материальный баланс очистных сооружений представляет собой совокупность линейных уравнений потоков. В этой системе уравнений описаны функциональные узлы, куда входят коэффициенты, зависящие от технологии. При изменении параметров технологии либо самой технологии меняются и коэффициенты, что дает возможность получить определенные значения сбросов и подобрать аппаратурное оформление процесса очистки стоков с минимизацией негативного воздействия на водные объекты и существенной минимизацией капитальных затрат на строительство очистных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, математическая модель схемы замкнутого водооборота представляет собой совокупность систем уравнений, которые отражают частные модели ее отдельных узлов для реального прогнозирования изменения концентрации загрязняющих примесей в блоках системы в зависимости от количества оборотных циклов в условиях изменения расходов воды, концентраций примесей и других параметров, что позволяет рассчитать оптимальные параметры работы блоков замкнутой системы, определить необходимую величину подпитки. Замкнутые системы позволяют значительно снизить затраты на производство и потребление чистой воды, предотвратить сброс очищенных стоков в окружающую природную среду, перейти к малоотходным, ресурсо- и энергосберегающим технологиям на промышленных предприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 15.12.2017 № 2834-р “Об утверждении плана мероприятий (дорожной карты) по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года”. URL: http://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-15122017-n-2834-r/plan-meropriatii-dorozhnaia-karta-po-prilozhenie-n-3_1/ (дата обращения: 05.07.2024).
2. Кузин Е.Н., Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Сахаров П.А. Технология безреагентного обезжелезивания артезианской воды для нужд оборотного водоснабжения металлургических предприятий // Черные металлы. 2020. № 10. С. 66.
3. Прохоров Е.И., Нечаев И.А. Совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 1. С. 11.

4. Трохин В.Е., Бутакова М.В., Гусеева О.В., Бессарабов А.М., Клевцов А.А. Комплексная водоподготовка в экологической САГЗ-системе водного хозяйства предприятия малотоннажной химии // Экологические системы и приборы. 2023. № 9. С. 28.
5. В.И. Аксенов, И.И. Ничкова, В.А. Никулин, Е.В. Николаенко. Замкнутые системы – основное направление реконструкции водного хозяйства промышленных предприятий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2013. Т. 13. № 2. С. 56.
6. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С. Анализ и синтез систем водообеспечения химических производств // Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2002.
7. Бутусов О.Б. Основы информатизации и математического моделирования экологических систем: учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: Общество с ограниченной ответственностью “Научно-издательский центр ИНФРА-М”, 2024. ISBN 978-5-16-016994-1.
DOI: 10.12737/1477254.
8. Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособ. 2-е изд., пер. и доп. М.: Изд-во Юрайт, 2020.
9. Филипчук В.Л. Математическая модель технологической системы очистки сточных вод промышленного производства // Вестник НУВХП. 2005. Вып. 1 (29). С. 98.

УДК 620.3

К 110-летию академика В.В. Кафарова

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ ОХЛАЖДАЮЩИХ АГЕНТОВ В КОНДЕНСАТОРАХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. В. М. Хайрутдинова*, В. А. Налетов, Л. В. Равичев, А. Ю. Налетов, М. Б. Глебов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: ms.vika.mi@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2024

После доработки 06.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Рассматривается возможность применения магнитных жидкостей в качестве охлаждающего агента в конденсаторах ректификационных колонн. Известно, что энергетические затраты на конденсацию паров и охлаждение продукта в конденсаторах ректификационных колонн могут составлять существенную часть общих затрат. Поэтому целый ряд исследований посвящен проблеме их снижения. Среди них использование теплового объединения, новых конструкций теплопередающей аппаратуры, разработка более эффективных охлаждающих агентов. К последним можно отнести специально разрабатываемые магнитные жидкости. В силу ряда уникальных тепло-физических свойств они находят самые разные технологические применения, и в том числе интенсификацию теплопередачи в ректификационных колоннах. Целью настоящей работы являлась оценка снижения энергетических затрат на конденсацию паров в конденсаторе ректификационной колонны при замене традиционных охлаждающих агентов (вода, рассолы и т.д.) на растворы магнитных жидкостей. Такая оценка проводится на примере колонн выделения ацетона и изопропилового спирта в производстве пероксида водорода. Рассматриваются следующие магнитные жидкости: водный раствор наночастиц оксида алюминия, водный раствор наночастиц оксида меди и водный раствор однослойных углеродных нанотрубок (**ОУНТ**). Объемное содержание частиц оксидов металлов варьировалось от 0 до 6%. Получены зависимости роста коэффициента теплопередачи от объемного содержания наночастиц оксидов металлов и частиц ОУНТ. Сравнение эффективности применения трех выбранных наножидкостей показало, что наибольшее увеличение коэффициента теплопередачи происходит при применении ОУНТ.

Ключевые слова: магнитные жидкости, ректификационная колонна, конденсатор, оксиды металлов, нанотрубки, теплопередача, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0040357124060082 **EDN:** VHTMEH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные жидкости нашли применение в самых разных областях техники. Во многом это объясняется их уникальными свойствами: высокими теплопроводностью и магнитной восприимчивостью. В химической технологии это создало возможность интенсификации процессов теплообмена (нагрева, охлаждения), а также использования новой теплообменной аппаратуры [1]. Оказалось, что за счет применения внешнего магнитного поля можно значительно увеличить теплопроводность магнитных жидкостей. Кроме того, при применении внешнего магнитного поля существенно расширилась область применения тепловых труб. Традиционно магнитные

жидкости создаются с использованием оксидов металлов, вместе с тем интересные свойства проявляют растворы ОУНТ. Здесь проявляется анизотропия нанотрубок и, как следствие, сильное влияние внешнего магнитного поля. Надо сказать, к настоящему времени исследователями предложены разнообразные методы создания наножидкостей [2]. И важнейшим моментом здесь является их стабилизация. Рост объемного содержания дисперсных частиц влечет за собой их коагуляцию и разрушение структуры дисперсии. Поэтому в большинстве случаев в магнитную жидкость вводят стабилизирующие вещества (например, ПАВ), препятствующие коагуляции частиц. Ясно, что такие пленки ПАВ на поверхности частиц создают

дополнительное сопротивление теплопереносу, которое надо учитывать.

На текущий момент для расчета коэффициента теплопроводности магнитных жидкостей используется, как правило, классическая модель Максвелла для дисперсий (коллоидных растворов), в то же время есть целый ряд работ, в которых исследуются полуэмпирические зависимости теплопроводности магнитных жидкостей от объемной доли частиц дисперсной фазы, учитывающие влияние формы наночастиц, наличие межфазного слоя [3], внешнего магнитного поля.

Целью настоящей работы было сравнение эффективности применения различных магнитных жидкостей при работе теплообменной аппаратуры на примере работы конденсаторов ректификационных колонн.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работе исследовано применение в качестве охлаждающих агентов трех магнитных жидкостей: нанодисперсия оксида алюминия в воде, нанодисперсия оксида меди в воде и дисперсия углеродных однослойных нанотрубок в воде. Все три указанные магнитные жидкости достаточно хорошо исследованы по свойствам, и, что важно, имеются зависимости их теплопроводности от объемного содержания частиц дисперсной фазы. Объектом исследования были конденсаторы двух ректификационных колонн выделения пероксида водорода и ацетона в схеме производства пероксида из изопропилового спирта (Новочебоксарское ПО "Химпром").

Эффективность применения магнитных жидкостей в конденсаторах колонн вместо традиционных охлаждающих агентов (например, воды) может быть объяснена ростом коэффициентов теплоотдачи к магнитной жидкости. Следует отметить, что одним из определяющих факторов роста теплопроводности магнитной жидкости является объемное содержание частиц дисперсной фазы. Но здесь имеется существенное ограничение, так как при превышении определенного содержания дисперсной фазы (ориентировочно выше 10%) начинает наблюдаться коагуляция частиц и потеря седиментационной устойчивости дисперсии.

Для обеспечения устойчивости магнитной жидкости в ее состав вводят антикоагулянтные вещества, образующие пленку на поверхности частиц и препятствующие их коагуляции. И хотя такая пленка вносит дополнительное сопротивление теплопереносу, она позволяет значительно увеличить устойчивость магнитной жидкости.

В ряде работ приводятся эмпирические выражения для физических свойств магнитных жидкостей в зависимости от объемного содержания дисперсной фазы. Так, плотность наножидкости ρ_{nf} оценивают по следующему линейному соотношению [4]:

$$\rho_{nf} = (1 - v)\rho_f + v\rho_p, \quad (1)$$

где ρ_f — плотность базовой жидкости, ρ_p — плотность наночастиц, v — объемная доля наночастиц.

Удельная теплоемкость наножидкости рассчитывается по аналогичному линейному соотношению [5]:

$$C_{nf} = (1 - v)\rho_f + vC_p, \quad (2)$$

где C_f — удельная теплоемкость базовой жидкости, C_p — удельная теплоемкость наночастиц, v — объемная доля наночастиц.

Вязкость наножидкостей в зависимости от объемной доли дисперсной фазы v уже не может быть описана линейной зависимостью [6]:

$$\mu_{nf} = \mu_f (1 + 2.5v + 6.5v^2), \quad (3)$$

где μ_{nf} — коэффициент динамической вязкости супензии, μ_f — коэффициент динамической вязкости базовой жидкости, v — объемная концентрация наночастиц.

Разными авторами предлагается большое количество выражений для зависимости теплопроводности магнитной жидкости λ_{nf} от объемного содержания дисперсной фазы v . Среди них наиболее известным является модель Максвелла:

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = 1 + \frac{3(a-1)}{(a+2)-(a-1)v}, \quad (4)$$

где λ_{eff} — коэффициент эффективной теплопроводности наножидкостей, λ_f — коэффициент теплопроводности жидкой среды, v — объемная доля, занимаемая дисперсной фазой, $a = \lambda_p/\lambda_f$ — отношение коэффициента теплопроводности частиц к коэффициенту теплопроводности жидкой среды.

С учетом наличия межфазного нанослоя между наночастицами и базовой жидкостью уравнение (4) принимает вид [3]:

$$\left(1 - \frac{v}{\tau}\right) \frac{\lambda_{eff} - \lambda_f}{2\lambda_{eff} + \lambda_f} + \frac{v}{\tau} \frac{(\lambda_{eff} - \lambda_1)(2\lambda + \lambda_p) - \tau(\lambda_p - \lambda_1)(2\lambda_1 + \lambda_{eff})}{(2\lambda_{eff} + \lambda_1)(2\lambda + \lambda_p) + 2\tau(\lambda_p - \lambda_1)(\lambda_1 - \lambda_{eff})} = 0, \quad (5)$$

где $\tau = \left(\frac{r_p}{r_p + t}\right)^3$, λ_{eff} — коэффициент эффективной теплопроводности наножидкостей, λ_f — коэффициент теплопроводности жидкой среды,

λ_p – коэффициент теплопроводности частицы, λ_1 – коэффициент теплопроводности межфазного слоя, v – объемная доля, занимаемая дисперсной фазой, r_p – радиус частицы, t – толщина межфазного слоя наночастицы.

На основе модифицированной модели Максвелла нами проводились расчеты зависимости теплопроводности магнитных жидкостей.

На рис. 1, 2, 3 приведены зависимости теплопроводности нанодисперсии оксида алюминия в воде, нанодисперсии оксида меди в воде и дисперсии углеродных однослойных нанотрубок в воде. Данные приведены для расчетов без учета стабилизирующей пленки на поверхности частиц и с ее учетом.

Виден существенный рост теплопроводности при увеличении объемного содержания частиц дисперсной фазы.

Нами проводилась оценка влияния роста теплопроводности магнитных дисперсий по сравнению с базовой жидкостью на теплопередачу в контактных теплообменных аппаратах. В качестве примера рассматривались конденсаторы ректификационных колонн.

В аппаратах такого типа происходит конвективное движение охлаждающего агента. Количество передаваемого тепла Q определяется законом Ньютона-Рихмана

$$Q = \alpha(T_s - T_f)F. \quad (6)$$

В конвективном теплообмене в соответствии с теорией подобия

$$Nu = f(Re, Pr, L), \quad (7)$$

где L – безразмерный геометрический комплекс, характеризующий геометрическое подобие системы.

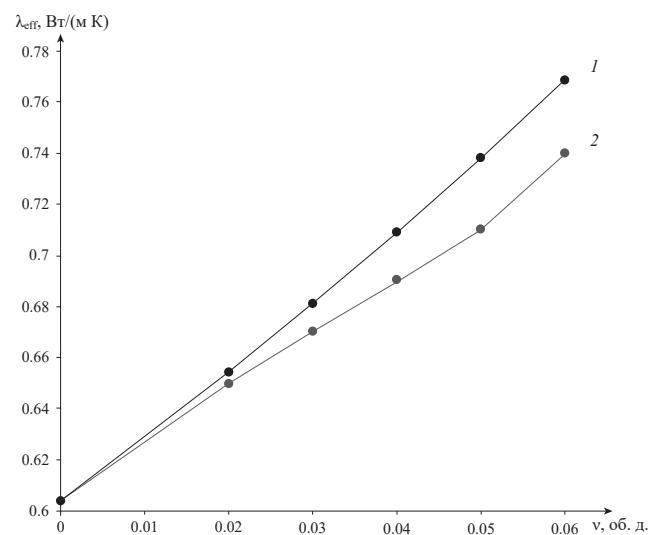


Рис. 1. Изменение теплопроводности для наножидкости Al_2O_3 -вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

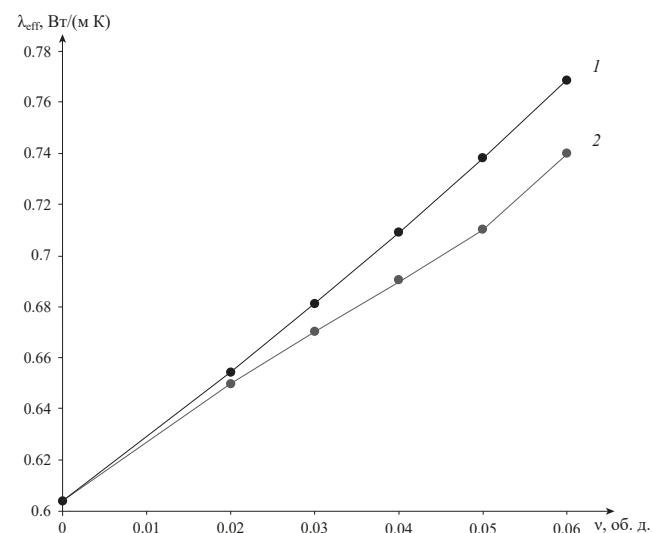


Рис. 2. Изменение теплопроводности для наножидкости CuO -вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

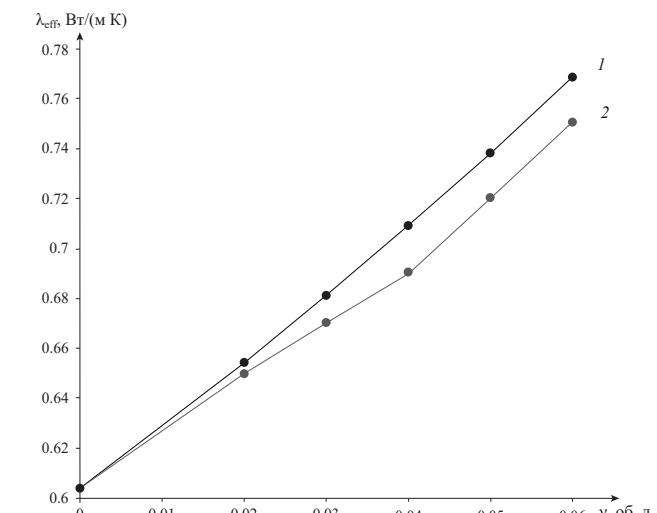


Рис. 3. Изменение теплопроводности для наножидкости ОУНТ-вода: 1 – модель Максвелла; 2 – модель, учитывающая промежуточный слой.

Коэффициент теплоотдачи α выражается через критерий Нуссельта (Nu) в виде:

$$\alpha = \frac{Nu \lambda}{d}, \quad (8)$$

где λ – коэффициент теплопроводности теплоносителя; d – определяющий размер.

Предполагая турбулентный режим течения теплоносителя (магнитной жидкости) в трубах, можно использовать следующее соотношение между критериями подобия:

$$Nu = 0.021 Re^{0.8} Pr^{0.43} \left(\frac{Pr}{Pr_s} \right)^{0.25} \varepsilon_1. \quad (9)$$

Для длинных труб ($l / d_{экв} > 50$) коэффициент $\varepsilon_1 = 1$.

Здесь Pr_s – значение критерия Прандтля при температуре стенки.

При конденсации паров в горизонтальном пучке труб средний коэффициент теплоотдачи для всего пучка находится по следующему выражению (10) [7]:

$$\alpha_h = 2.02 \varepsilon \varepsilon_t \lambda \sqrt{\frac{\rho^2 n L}{\mu G}}, \quad (10)$$

где ε – коэффициент, зависящий от расположения труб в пучке и расчетного числа труб n в каждом горизонтальном ряду, ε_t – поправочный коэффициент, λ – коэффициент теплопроводности конденсата, G – массовый расход конденсирующего пара, L – длина труб.

При небольшом различии внешнего и внутреннего диаметров труб коэффициент теплоизменения K для круглых труб рассчитывается по формуле для плоской поверхности [7]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_h} + \sum r_s + \frac{1}{\alpha_c}}. \quad (11)$$

где α_h – коэффициент теплоотдачи между горячим теплоносителем и стенкой, α_c – коэффициент теплоотдачи от поверхности стенки к охлаждающему агенту, $\sum r_s$ – сумма термических сопротивлений всех слоев стенки, включая слои загрязнений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе мы рассматривали работу конденсаторов двух ректификационных колонн в схеме выделения пероксида водорода и изопропилового спирта производства пероксида водорода органическим методом [8]. После ката-

литического окисления изопропилового спирта смесь, содержащая пероксид водорода, изопропиловый спирт, ацетон и воду, поступает в отделение ректификации. В первой ректификационной колонне в качестве кубового продукта выделяется пероксид водорода, а в конденсаторе колонны собирается смесь изопропилового спирта, ацетона и воды. Во второй ректификационной колонне в качестве дистиллята выделяется ацетон.

Нашей целью было сравнить энергетические затраты на охлаждение конденсаторов колонн при использовании воды и магнитных жидкостей.

В качестве охлаждающих теплоносителей рассматривались вода без частиц, водный раствор наночастиц оксида алюминия, водный раствор наночастиц оксида меди и водный раствор ОУНТ. Отметим, что объемная концентрация частиц в охлаждающих теплоносителях варьировалась от 0 до 6 объемных процентов.

Для каждого из рассматриваемых охлаждающих агентов рассчитывались коэффициент теплоизменения от конденсирующейся смеси α_h , коэффициент теплоизменения к охлаждающему агенту α_c , общий коэффициент теплопередачи K . Размер наночастиц Al_2O_3 и CuO составляли 30 нм соответственно. Рассчитанные значения тепловых параметров приведены в табл. 1 и 2.

В расчетах принималось, что в колонне выделения ацетона теплота конденсации ацетона составляет 501.5 кДж/кг, а расход ацетона составляет 5800 кг/ч. Принималось, что в колонне выделения пероксида водорода теплота конденсации смеси изопропиловый спирт-ацетон составляет 607.9 кДж/кг, а расход смеси – 5902 кг/ч. Расчетные значения коэффициента теплоизменения от конденсирующегося пара α_h для колонны вы-

Таблица 1. Значения рассчитанных параметров теплопередачи для ректификационной колонны выделения пероксида водорода

Охлаждающий агент Параметр	Вода	Водный раствор наночастиц оксида алюминия, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор наночастиц оксида меди, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор однослойных углеродных нанотрубок, 0.06 об. д. частиц
α_c , Вт/ (м ² ·К)	2199.7	2689.2	2671.7	2703.3
K , Вт/ (м ² ·К)	939.1	1018.3	1015.8	1020.3

Таблица 2. Значения рассчитанных параметров теплопередачи для ректификационной колонны выделения ацетона

Охлаждающий агент Параметр	Вода	Водный раствор наночастиц оксида алюминия, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор наночастиц оксида меди, 0.06 об. д. частиц	Водный раствор однослойных углеродных нанотрубок, 0.06 об. д. частиц
α_c , Вт/ (м ² ·К)	2199.7	2618.6	2601.5	2632.3
K , Вт/ (м ² ·К)	1115.8	1214.3	1210.6	1217.3

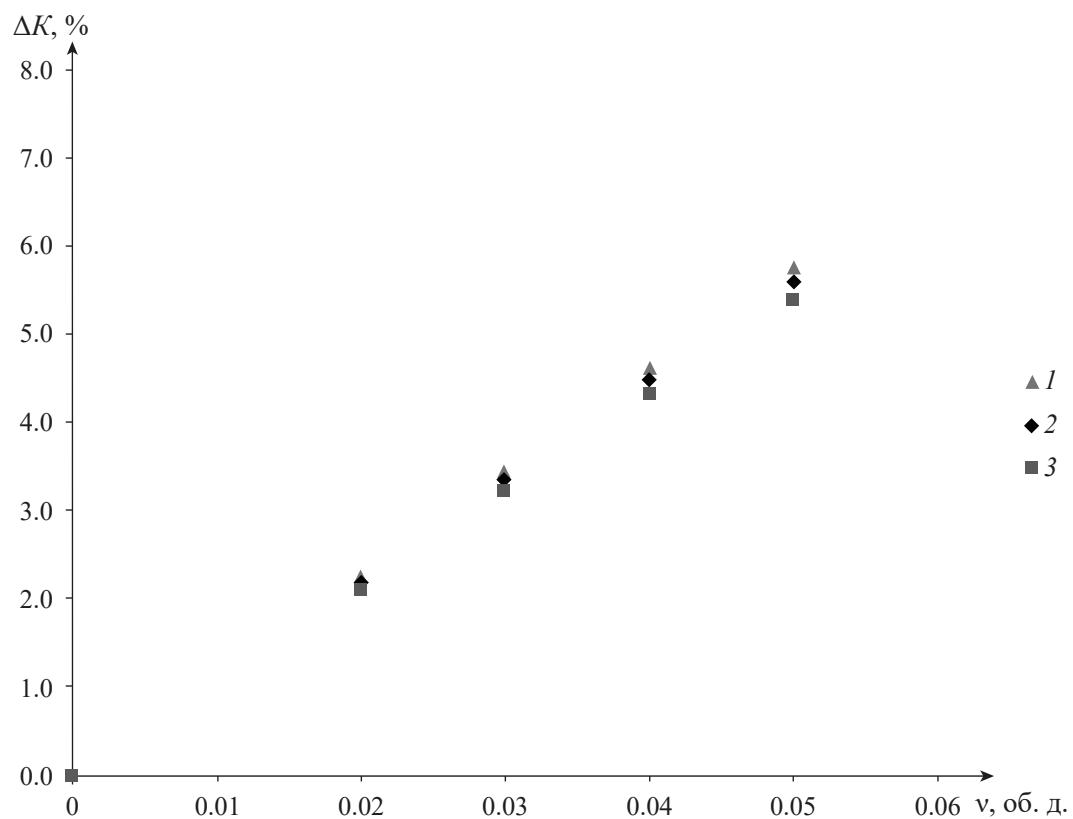


Рис. 4. Зависимость роста коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в ректификационной колонне для выделения пероксида водорода: 1 – однослойные углеродные нанотрубки; 2 – наночастицы оксида алюминия; 3 – наночастицы оксида меди.

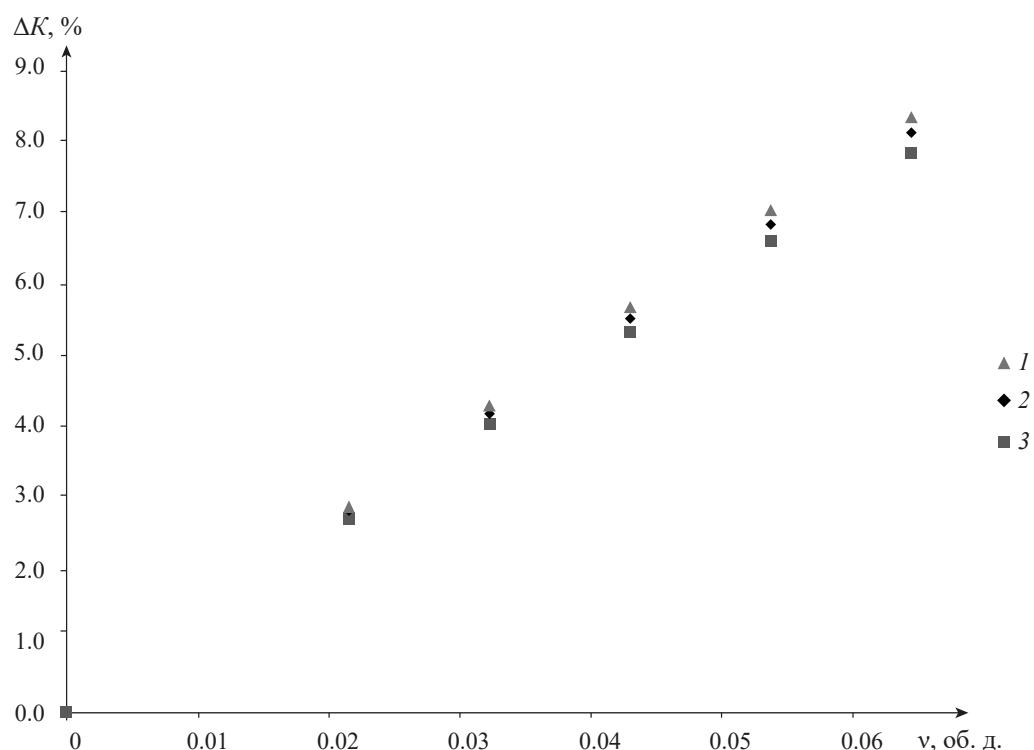


Рис. 5. Зависимость роста коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в ректификационной колонне для выделения ацетона: 1 – однослойные углеродные нанотрубки; 2 – наночастицы оксида алюминия; 3 – наночастицы оксида меди.

деления пероксида водорода и колонны выделения ацетона равнялись 1639.0 и 2264.4 Вт/(м²·К).

Зависимость роста коэффициента теплопередачи K от объемной доли наночастиц v представлена на рис. 4, 5.

Из представленных на рис. 4, 5 зависимостей коэффициента теплопередачи от объемной доли наночастиц в водной среде можно сделать вывод о том, что наличие наночастиц в рабочей жидкости повышает эффективность ее использования в качестве теплоносителя. Наблюдается увеличение коэффициента теплопередачи при увеличении объемной доли трех типов наночастиц (оксида алюминия, оксида меди и однослойных углеродных нанотрубок). Наилучший же результат был достигнут с использованием ОУНТ, при котором коэффициент теплопередачи возрастал в диапазоне от 2.3 до 8.3%. Так как энергетические затраты на конденсацию паров пропорциональны коэффициенту теплопередачи, то возрастание коэффициента теплопередачи в конденсаторах колонн в диапазоне от 2.3 до 8.3% приведет к снижению требуемых энергетических затрат в таком же диапазоне.

Следует отметить, что необходимо учитывать ограничения по диапазону применения объемных долей наночастиц, связанные с возможностью образования агломератов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Включение магнитных частиц в состав теплоносителей ведет к значимому росту теплопередачи и к коммерчески значимому снижению энергетических затрат.

В выборе подходящего охлаждающего агента необходимо учитывать воздействие стабилизирующей пленки на поверхности частиц.

Из рассмотренных охлаждающих агентов наибольший рост коэффициента теплопередачи обеспечил водный раствор ОУНТ. Потенциально этот рост может быть увеличен введением внешнего магнитного поля [9].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	удельная теплоемкость частиц, Дж/(моль К);
$d_{\text{экв}}$	эквивалентный диаметр, м;
F	поверхность теплопередачи, м ² ;
G	массовый расход конденсирующегося пара, кг/с;
K	коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² К);

L	длина труб, м;
n	число труб в ряду;
r_p	радиус частицы, м;
$r_{\text{ст}}$	термическое сопротивление стенки и загрязнений, (м ² ·К)/Вт
t	толщина межфазного слоя на поверхности частицы, м;
T	температура, К;
Q	количество передаваемого тепла, Дж;
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К);
α_L	средний коэффициент теплоотдачи для конденсации паров в горизонтальном пучке труб, Вт/(м ² ·К);
v	объемная доля частиц;
ρ	плотность, кг/м ³ ;
μ	коэффициент динамической вязкости, Па·с;
ΔK	рост коэффициента теплопередачи, %;
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
λ_1	коэффициент теплопроводности межфазного слоя, Вт/(м·К);
ε	безразмерный коэффициент, зависящий от расположения труб в пучке;
ε_t	безразмерный поправочный коэффициент;
Nu	число Нуссельта;
Pe	число Пекле;
Re	число Рейнольдса.

ИНДЕКСЫ

f	жидкость;
p	частицы;
nf	наножидкость;
eff	эффективный;
l	межфазный слой;
s	твердая стенка;
h	горячий теплоноситель;
c	холодный теплоноситель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Налетов В.А., Глебов М.Б., Равичев Л.В., Налетов А.Ю. Оптимальная организация сложных химико-технологических объектов на основе общей теории систем // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 2. С. 141.
- Морозова М.А. Теплопроводность и вязкость наножидкостей. Дис. ... канд. ф.-м.наук, Новосибирск.: 2019.
- Rizvi, I.H., Jain, A., Ghosh, S.K., Mukherjee, P.S. Mathematical modelling of thermal conductivity for

- nanofluid considering interfacial nano-layer // Heat Mass Transfer. 2013. V. 49. P. 595.
4. *Pak B., Cho Y.* Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles // Exp. Heat Transfer. 1998. N 11. P. 151.
 5. *Слободина Е.Н., Степашкин И.А., Коваленко Д.В., Михайлов А.Г., Рогачев Е.А.* Расчетные исследования теплоотдачи при течении наножидкостей // Омский научный вестник. 2023. № 7. С. 46.
 6. *Singh A.K.* Thermal Conductivity of Nanofluids // Defence Science Journal. 2008. V. 58. P. 600.
 7. *Павлов К.Ф., Романков И.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии // Л.: Химия, 1981.
 8. *Мухортова Л.И., Ефимова Ю.Т., Глушков И.В., Константинова Т.Г.* Химия и технология пероксида водорода // Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020.
 9. *Shahsavar A., Salimpour M.R., Saghafian M., Shafii M.B.* Effect of magnetic field on thermal conductivity and viscosity of a magnetic nanofluid loaded with carbon nanotubes // Journal of Mechanical Science and Technology. 2016. V. 30. P. 809.

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА/ФЕНОЛ

© 2024 г. И. В. Зиновьева^a, Т. Ю. Чикинёва^a, С. А. Яковлева^{a, b},
Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.08.2024

После доработки 16.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Гидрофобный глубокий эвтектический растворитель на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты и фенола был предложен в качестве экстрагента для выделения ряда ионов редкоземельных элементов из нитратных растворов. Получены экспериментальные данные межфазного распределения ионов Pr, Nd, Tb, Dy, Yb в системе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол при варьировании ключевых условий проведения процесса: кислотности среды, концентрации высуаливателя, соотношения компонентов в эвтектическом растворителе, концентрации металлов и др. В ходе исследования установлены механизм экстракции катионов редкоземельных металлов предложенным эвтектическим растворителем и состав экстрагируемых соединений методом угла наклона. Проведено исследование реэкстракции ионов металлов из органической фазы растворами минеральных кислот и оценена возможность многократного использования предложенного эвтектического растворителя в химико-технологических процессах. Полученные результаты указывают на перспективность применения глубокого эвтектического растворителя ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол для извлечения катионов редкоземельных металлов в процессах переработки отходов магнитных материалов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, глубокий эвтектический растворитель, диалкилфосфиновая кислота, фенол, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0040357124060093 EDN: VHPKBN

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) входят в состав многих высокотехнологичных материалов, включая медицинские препараты [1], оптические сенсоры [2], постоянные магниты [3] и т.д. При этом область применения РЗЭ постоянно расширяется, а потребность в получении чистых и индивидуальных соединений продолжает расти [4]. Поэтому стремительно растет интерес к переработке отработанных материалов, в состав которых входят данные элементы. Одним из ярких примеров являются отработанные магниты, в которых содержание редкоземельных элементов может достигать 25%. Так, распространеными являются неодимовые магниты (NdFeB), объем рынка которых в 2023 году оценивается более чем в 110 млрд руб., и ожидается, что к концу 2030 года он вырастет практически вдвое [5]. При этом в состав таких магнитов входит не

только неодим, но и более дорогостоящие лантаноиды, такие как Dy и Tb. Их вводят для увеличения анизотропии и повышения коэрцитивной силы [6,7], также добавляют Со и Ni для увеличения температуры Кюри [8]. Это делает выработавшие свой ресурс магниты NdFeB отличным вторичным источником РЗЭ и цветных металлов, которые можно будет применять как при производстве новых магнитов, так и в других областях.

Для переработки магнитов используют гидрометаллургические методы [9], среди которых жидкостная экстракция из растворов выщелачивания является одним из наиболее экологичных и экономически выгодных процессов [10]. Различные экстрагенты, такие как нафтеновые кислоты, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC 88A, Ionquest 801), вер-

сатиковая кислота, хлорид триалкилметиламмония (Aliquat 336), бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272), трибутилфосфат и другие используются в качестве экстрагентов для извлечения редкоземельных элементов из различных сред [11,12]. При этом активно исследуется возможность экстракции РЗЭ новым классом экстрагентов – гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями (hydrophobic deep eutectic solvent, HDES) [13–16]. Это один из быстро развивающихся классов растворителей, которые Э. Эббот определил как жидкую эвтектическую смесь с низкой температурой плавления, состоящую из двух или более соединений [17,18]. Температура плавления HDES значительно ниже, чем у отдельных компонентов из-за делокализации заряда, вызванного образованием водородной связи между компонентами HDES. Они обладают большим набором преимуществ: зачастую низкая стоимость, простой процесс приготовления, более низкая летучесть и пожароопасность по сравнению с распространенными экстрагентами [19, 20].

В настоящее время появляются работы, направленные на изучение возможности экстракции и разделения ионов РЗЭ с помощью этого класса экстрагентов. Так, показано, что глубокий эвтектический растворитель состава триоктилфосфиноксид/каприновая кислота способен не только экстрагировать такие лантаноиды, как Eu^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , но и способен разделять ионы Eu^{3+} и Gd^{3+} с фактором разделения 1.8 и ионы Eu^{3+} и Lu^{3+} с фактором разделения 115 [21]. HDES аналогичного состава использовался для разделения ионов La^{3+} и Ce^{3+} при переработке отходов никелевых батареек [22]. Также показана возможность эффективного отделения ионов Y^{3+} от тяжелых РЗЭ с помощью глубокого эвтектического растворителя бис(2-этилгексил) амин/деканол [23]. Благодаря тщательному подбору гидрофобных компонентов, которые могут включать дешевые природные продукты, такие как терпеноиды, жирные кислоты и/или спирты, HDES позволяют избежать использования органических разбавителей, а также имеют незначительную растворимость в воде и вязкость, предпочтительную для работы на промышленном экстракционном оборудовании [24–26].

Одним из перспективных доноров водородной связи для HDES является диалкилфосфиновая кислота, поскольку она уже хорошо известна как промышленный экстрагент Cyanex 272 для разделения пары Co/Ni [27, 28]. Кроме того, есть литературные данные, в которых показано, что эта и схожие с ней кислоты могут экстрагировать

РЗЭ из разбавленных водных растворов [29].

В настоящей работе изучена экстракция ряда РЗЭ Pr , Nd , Tb , Dy , Yb , встречающихся в составе отходов магнитных материалов, из нитратных растворов гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой (ДТМПФК) кислоты и фенола. Путем детального изучения влияния различных параметров, таких как кислотность водной фазы, концентрация высаливателя, соотношение компонентов HDES и др., на экстракцию ионов металлов были установлены физико-химические закономерности экстракции РЗЭ глубоким эвтектическим растворителем ДТМПФК/фенол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Таблица 1. Реагенты

Вещество	Производитель	CAS	Чистота, %
ДТМПФК	Macklin	83411-71-6	90
фенол	Химмед	108-95-2	99.7
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Ланхит	15878-77-0	99.99
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Ланхит	16454-60-7	99.99
$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Ланхит	13451-19-9	99.99
$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Ланхит	35725-30-5	99.99
$Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Ланхит	13839-85-5	99.99
$NaNO_3$	Химмед	7631-99-4	>99
HNO_3	Химмед	7697-37-2	кв. "х.ч."
HCl	Химмед	7647-01-0	кв. "х.ч."

Для получения гидрофобного глубокого эвтектического растворителя взвешивали ДТМПФК и фенол в мольном соотношении 1 : 3 (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2) на аналитических весах HR-100AZ (AND, Япония). Полученные навески были количественно перенесены в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 мл, после смесь перемешивали в термостатирующем шейкере Enviro-Genie SI-1202 (Scientific Industries, США) при 70°C в течение 30 мин до образования гомогенной прозрачной жидкости, после чего смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых градуированных пробирках объемом 15 мл при комнатной температуре и атмосферном давлении. Равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение 15 мин до достижения термодина-

мического равновесия со скоростью 45 об/мин. Затем смесь центрифугировали со скоростью 2500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге СМ-6МТ (SIA ELMI, Латвия) и разделяли на фазы. Исходное значение pH водной фазы было 4-5. Реэкстракцию ионов РЗЭ из органической фазы проводили путем добавления к органической фазе водного раствора реэкстрагента при объемном соотношении фаз 1 : 1.

Концентрацию РЗЭ в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого относительно холостых растворов при значении pH 5.6. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по материальному балансу. Относительная погрешность спектрофотометрического измерения составила менее 5%. Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

В качестве основных количественных характеристик экстракции использовали коэффициент распределения (D), степень извлечения на стадии экстракции ($E, \%$), степень извлечения на стадии реэкстракции ($R, \%$), коэффициент разделения (β), рассчитанные по следующим формулам:

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

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

$$R = \frac{[Me]_{\text{вод}}}{[Me]_{\text{вод}} + [Me]_{\text{орг}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{D_{\text{Me(1)}}}{D_{\text{Me(2)}}}, \quad (4)$$

где $[Me]_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация ионов металла в органической фазе после экстракции, моль/л, $[Me]_{\text{вод}}$ — равновесная концентрация ионов металла в водной фазе после экстракции, моль/л, $n_{\text{исх}}$ и $n_{\text{вод}}$ — количество вещества металла в исходном растворе и водной фазе после экстракции, моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом экспериментального исследования было изучение экстракции Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III) гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем ДТМПФК/ментол при мольном соотношении

компонентов в нем 1 : 3. Проведена серия экспериментов по экстракции ионов металлов предложенным HDES с изменением значений pH исходного раствора в диапазоне от 0 до 6 (рис. 1). Видно, что экстракция представителей легкой и тяжелой групп РЗЭ сопровождается возрастанием экстрагируемости металлов при уменьшении кислотности среды. Коэффициент распределения Yb(III) возрастает с увеличением значений pH и достигает максимума (14.4) при pH 4.8, а затем снижается, что связано с приближением к условиям образования нерастворимых гидроксокомплексов (рис. 1а). Ряд экстрагируемости трехвалентных катионов металлов совпадает с уменьшением ионного радиуса в порядке $r(\text{Pr}^{3+}) > r(\text{Nd}^{3+}) > r(\text{Tb}^{3+}) > r(\text{Dy}^{3+}) > r(\text{Yb}^{3+})$. Чем меньше радиус катиона, тем прочнее образуется ассоциат в органической фазе [30]. Зависимость степени извлечения РЗЭ также возрастает с увеличением значений pH, что говорит о влиянии кислотности среды на механизм извлечения металлов (рис. 1б).

При исходном значении pH водной фазы ~1.8 наблюдается существенная разница в коэффициентах распределения ионов металлов (рис. 1а), которая позволяет говорить о возможности их разделения. Коэффициенты разделения $\beta_{\text{Yb/Me}}$ при данном pH равны 727, 55.9, 7.9, 33, где Me — Pr, Nd, Tb, Dy соответственно. Yb(III), находясь в растворе выщелачивания отходов постоянных магнитов в небольших количествах, может непосредственно мешать извлечению и разделению РЗЭ. Поэтому его отделение является важным этапом при дальнейшей разработке вариантов схемы разделения смеси металлов. Предложенный HDES может быть использован в экстракции при разделении Yb и Pr при определенных условиях.

ДТМПФК экстрагирует из водных растворов катионы металлов. Обычно алкилфосфиновая кислота используется в виде раствора в инертных разбавителях. В этих растворах наблюдается ассоциация как самих кислот, так и образующихся в процессе экстракции солей, что обычно учитывают при описании равновесий. При взаимодействии с полярными реагентами водородные связи между двумя молекулами кислоты разрушаются. В составе HDES ДТМПФК связана с фенолом межмолекулярными водородными связями. Экстракция ионов трехвалентных металлов, исследуемых в данной работе, может быть описана уравнением следующей гетерогенной химической реакции катионного обмена:



где $\text{HA}_{\text{орг}}$ — мономерная форма ДТМПФК в ги-

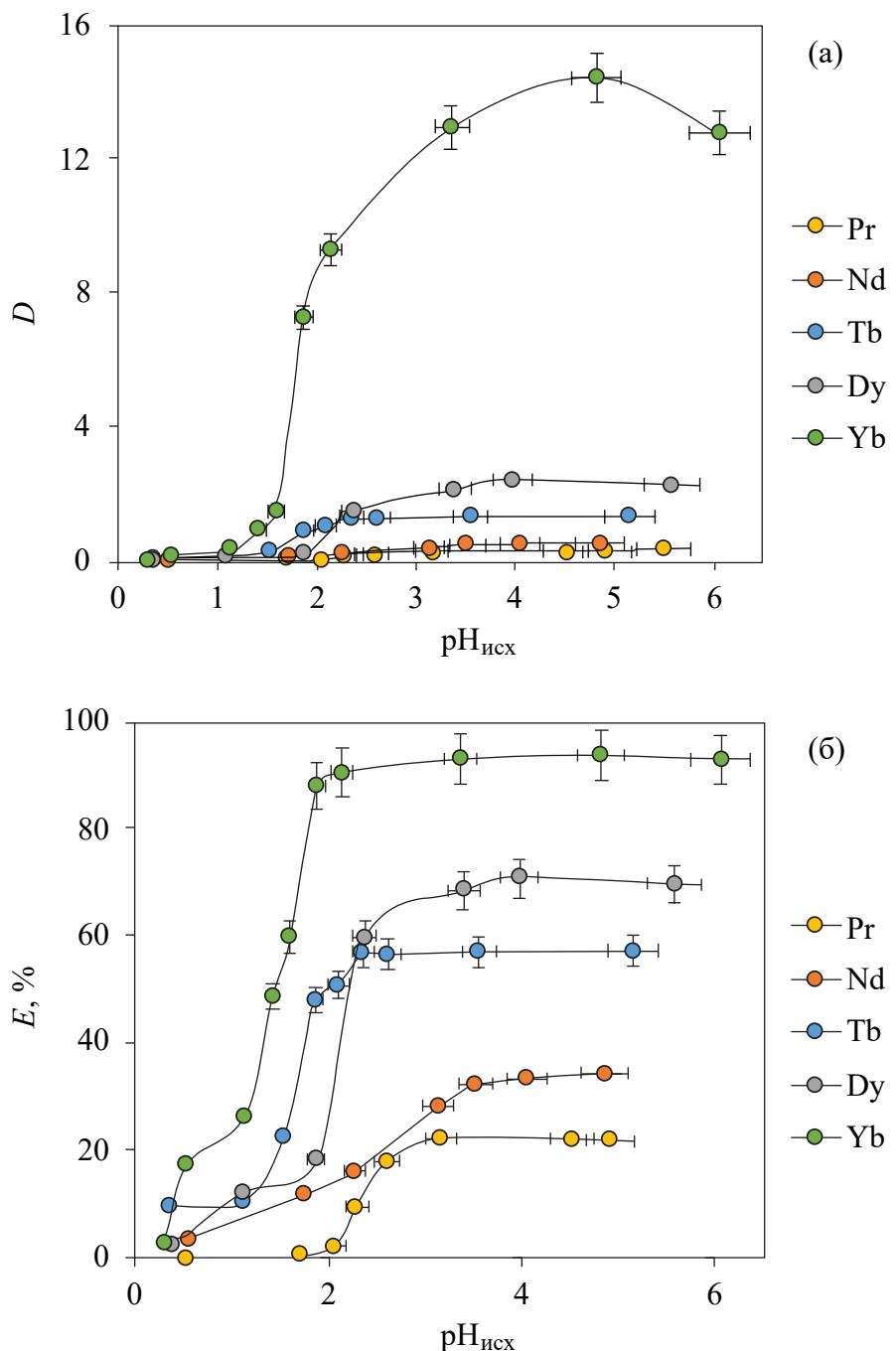


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (а) и степени извлечения (б) ионов металлов от исходного значения pH водной фазы. $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л, O/B = 1.

дрофобном глубоком эвтектическом растворите-
ле. Подстрочные индексы (орг) и (вод) обознача-
ют органическую и водную фазы соответственно.

Концентрационную константу равновесия
($K_{равн}$) реакции можно записать как

$$K_{равн} = \frac{[MeA_3]_{орг} [H^+]_{вод}^3}{[Me^{3+}]_{вод} [HA]_{орг}^3} \quad (6)$$

или

$$K_{равн} = \frac{D [H^+]_{вод}^3}{[HA]_{орг}^3}, \quad (7)$$

где коэффициент распределения

$$D = \frac{[MeA_3]_{орг}}{[Me^{3+}]_{вод}}.$$

Уравнение (6) запишем в логарифмическом виде

$$\lg D = \lg K_{\text{равн}} + 3\lg[H^+] + 3\lg[HA]. \quad (8)$$

Подтверждение состава экстрагируемого соединения проводили с использованием метода угла наклона в предположении, что реакция экстракции ионов металлов является простым катионным обменом без учета дополнительных взаимодействий. На рис. 2 представлена билогарифмическая зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации протона в водной фазе после экстракции ($\text{pH}_{\text{равн}}$). Из формулы (7) следует, что угловой коэффициент зависимости $\lg D$ от $\lg[H^+]$ должен быть равен трем для исследуемых трехвалентных металлов, что подтверждается полученными результатами. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что ионы легких и тяжелых РЗЭ из нитратных растворов с использованием HDES ДТ-МПФК/фенол извлекаются в виде катиона Me^{3+} .

Зачастую введение в водные растворы дополнительных электролитов приводит к изменению активности компонентов системы, что отражается на характеристиках их межфазного распределения. Изучено влияние концентрации нитрат-анионов на эффективность экстракции исследуемых металлов (рис. 3). Концентрация введенного в систему NaNO_3 находилась в диапазоне от 0.2 до 1 моль/л. Для всех ионов метал-

лов степень извлечения практически не изменяется во всем исследуемом диапазоне.

На рис. 4 представлены изотермы экстракции нитратов металлов из водных растворов их солей в отсутствие высаливателя предложенным HDES. В области низких концентраций (до 0.02 моль/л) видно, что экстрагируемость ионов РЗЭ возрастает в ряду $\text{Pr} < \text{Nd} < \text{Tb} < \text{Dy} < \text{Yb}$, который соответствует ряду РЗЭ при их экстракции 0.5 М раствором Cyanex 272 в о-ксилоле [31]. Данная последовательность экстрагируемости катионов металлов коррелирует с уменьшением ионного радиуса катиона. Установлено, что в области низких концентраций солей металлов экспериментальные изотермы экстракции имеют в основном возрастающий характер зависимости. В этом случае коэффициенты распределения зависят от концентрации извлекаемых ионов металлов в водной фазе: уменьшаются при ее увеличении. В области более высоких концентраций кислот (>0.02 моль/л) на изотермах экстракции Pr и Nd наблюдается экспоненциальный рост зависимости, что может говорить об изменении механизма экстракции. Было установлено, что при варьировании исходных концентраций ионов РЗЭ от 0.001 до 0.1 моль/л не происходит насыщения органической фазы экстрагируемыми соединениями ввиду высокой концентрации экстрагента.

На рис. 5 представлена зависимость степени извлечения ионов РЗЭ от соотношения диалкилфосфиновой кислоты и фенола в составе HDES.

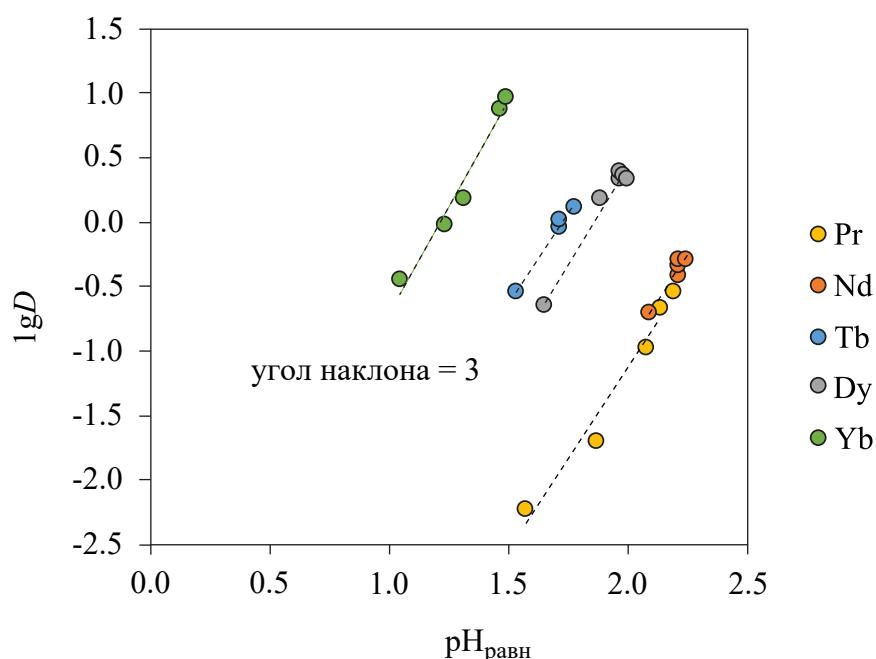


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ионов металлов от равновесного значения pH водной фазы. $[\text{Me}]_{\text{исх}} = 0.01$ моль/л, $\text{O/B} = 1$.

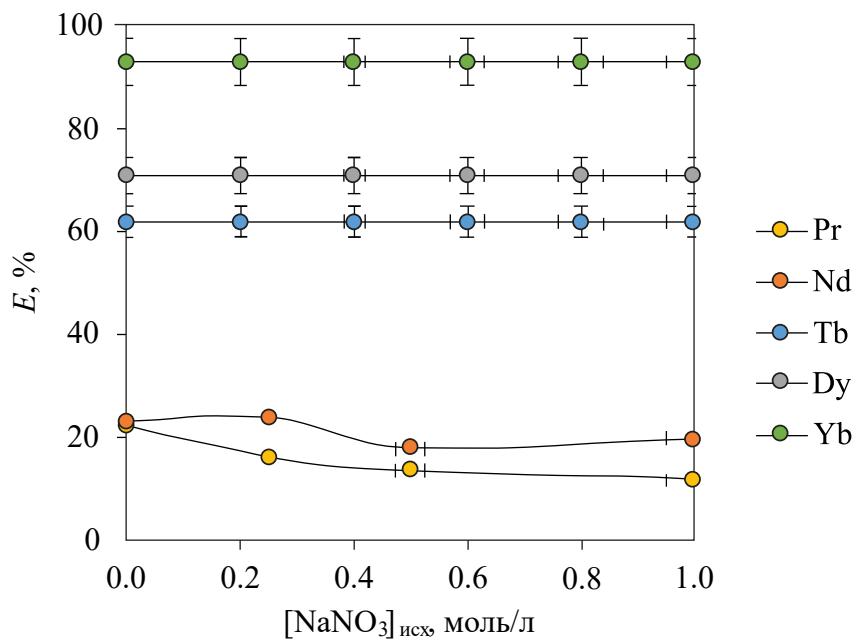


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов в системе с ДТМПФК/фенол от концентрации нитрата натрия. $[Me]_{\text{исх}} = 0.01 \text{ моль/л}$, О/В = 1.

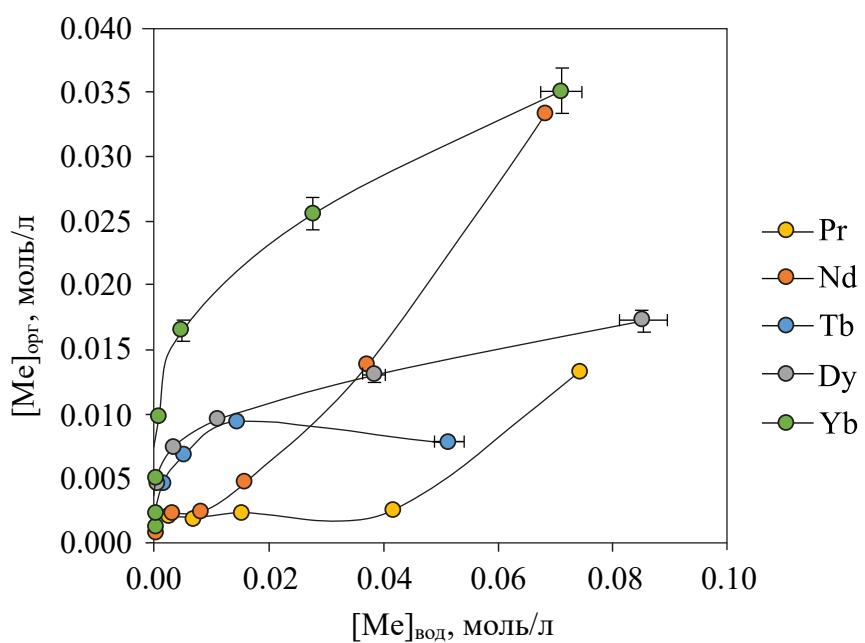


Рис. 4. Изотерма экстракции ионов металлов в системе ДТМПФК/фенол. О/В = 1.

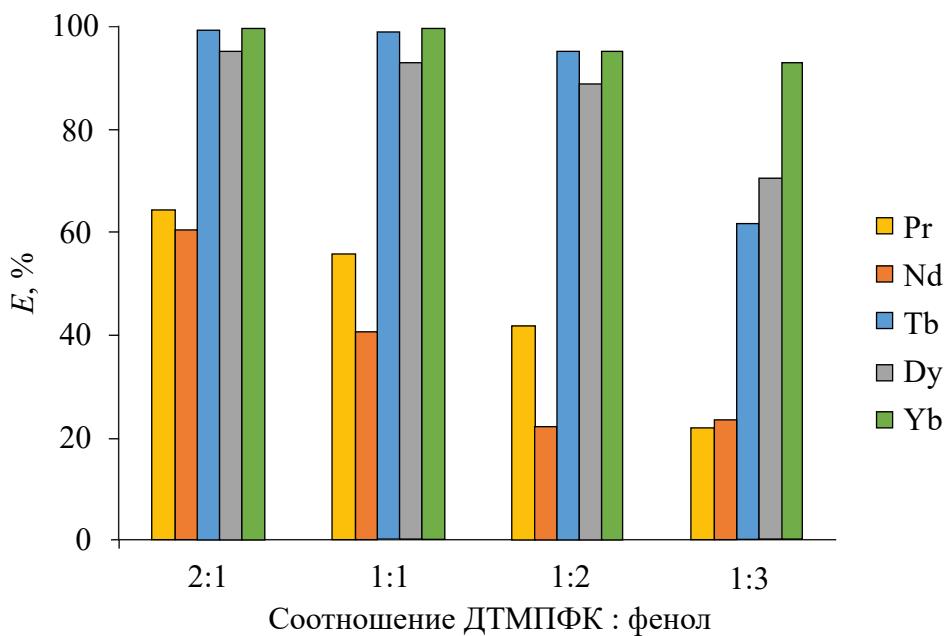


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов металлов от состава HDES ДТМПФК/фенол. [Ме]исх = 0.01 моль/л, О/В = 1.

Для получения данной зависимости были использованы следующие составы HDES ДТМПФК/фенол с соответствующими концентрациями ДТМПФК: 2:1 (2.78 моль/л), 1:1 (2.48 моль/л), 1:2 (2.04 моль/л) и 1:3 (1.72 моль/л). Увеличение концентрации ДТМПФК приводит к линейному возрастанию степени извлечения РЗЭ в органическую фазу. Наилучшая селективность при извлечении ионов РЗЭ из растворов их нитратных солей наблюдается при соотношении компонентов 1:3.

Зависимость степени извлечения от соотношения водной и органической фаз является важным экономическим параметром, который определяет количество расходуемых в процессе экстракции реагентов. На рис. 6. приведена зависимость степени извлечения РЗЭ от объемного соотношения фаз. Наиболее высокое значение степени извлечения достигается при соотношении водной и органической фаз 1:2.

Вторым этапом исследования была оценка возможности реэкстракции ионов РЗЭ из фазы

HDES ДТМПФК/фенол (1:3). В табл. 2 представлены степень извлечения и степень реэкстракции ($R, \%$) исследуемых ионов металлов. В качестве реэкстрагента на основе литературных данных [32] были выбраны 0.5 М растворы соляной и азотной кислот.

Далее была изучена стабильность HDES ДТМПФК/фенол при циклическом использовании экстрагента на примере извлечения Yb(III) (рис. 7). Можно заметить, что в ходе проведения циклов экстракции-реэкстракции с использованием регенерированного HDES значение степени извлечения остается примерно постоянным и находится в диапазоне 90–94%, а значения степени реэкстракции ионов иттербия в водную фазу являются менее стабильными (колеблются от 77 до 92%), но не демонстрируют существенного снижения. Все это позволяет сделать вывод, что раствор HNO_3 с концентрацией 0.5 моль/л является перспективным и не влияющим на стабильность и эффективность HDES реэкстрагентом, а HDES ДТМПФК/фенол демонстрирует

Таблица 2. Степени извлечения редкоземельных металлов на стадии экстракции и реэкстракции за одну стадию

Металл	E, %	R, % (0.5 M HCl)	R, % (0.5 M HNO_3)
Pr	19.92	99.14	92.14
Nd	20.29	89.01	88.83
Tb	58.56	34.74	36.53
Dy	72.75	62.66	69.31
Yb	95.22	87.52	87.60

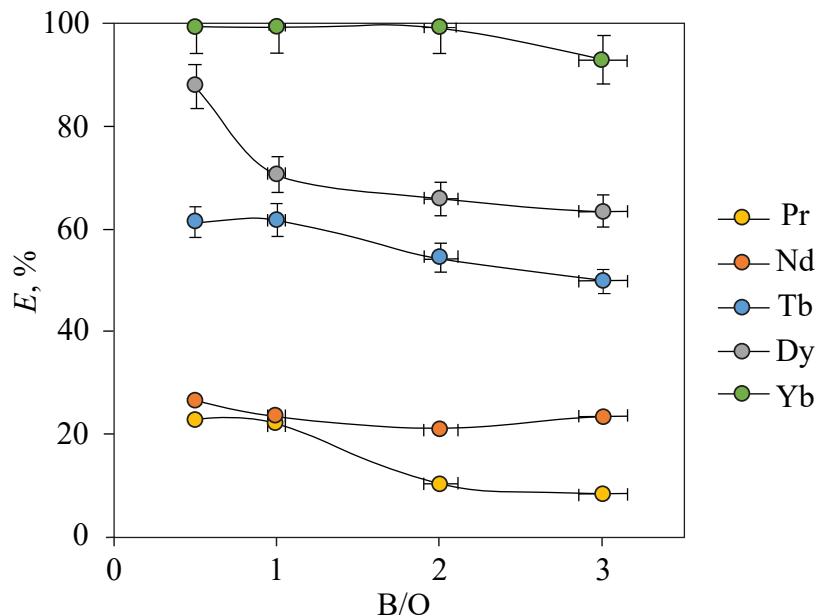


Рис. 6. Зависимость степени извлечения ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз. $[Me]_{\text{исх}} = 0.01$ моль/л.

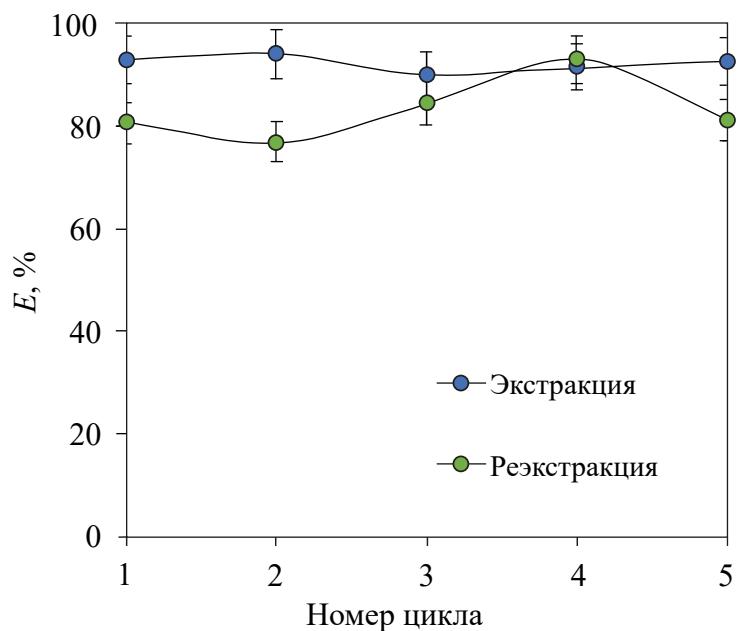


Рис. 7. Результаты последовательной экстракции Yb(III) из нитратного раствора HDES ДТМПФК/фенол после его регенерации. О/В = 1.

возможность многократной экстракции ионов РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования установлены закономерности экстракции трехвалентных редкоземельных элементов (Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) с использованием HDES ДТМП-

ФК/фенол (1 : 3). Установлена возможность отделения РЗЭ от Yb при значении pH 1.8 с высокими коэффициентами разделения. Установлен катионообменный механизм экстракции РЗЭ предложенным экстрагентом. Варьирование условий проведения процесса позволяет управлять степенью извлечения ионов РЗЭ. Реэкстракция ионов металлов из органической фазы возможна с использованием растворов ми-

ральных кислот. Причем соляная кислота является более эффективным реэкстрагентом. HDES ДТМПФК/фенол стабилен и не теряет своей эффективности при многократном использовании в процессах экстракции-реэкстракции.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционных этапов выделения ионов металлов из растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке отработанных магнитов NdFeB.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00667, <https://rscf.ru/project/24-29-00667/>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>D</i>	коэффициент распределения
<i>E</i>	степень извлечения, %
<i>R</i>	степень извлечения на стадии реэкстракции, %
β	коэффициент разделения
$K_{\text{равн}}$	константа равновесия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chundawat N.S., Jadoun S., Zarrintaj P., Chauhan N.P.S. Lanthanide Complexes as Anticancer Agents: A Review // *Polyhedron*. 2021. № 207. P. 115387. doi:10.1016/J.POLY.2021.115387.
- Ramalho J.F.C.B., Carneiro Neto A.N., Carlos L.D., André P.S., Ferreira R.A.S. Lanthanides for the New Generation of Optical Sensing and Internet of Things. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2022. № 61. P. 31. doi:10.1016/BS.HPCRE.2021.12.001.
- Dushyantha N., Batapola N., Ilankoon I.M.S.K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Disanayake K. The Story of Rare Earth Elements (REEs): Occurrences, Global Distribution, Genesis, Geology, Mineralogy and Global Production // *Ore Geol. Rev.* 2020. № 122. P. 103521. doi:10.1016/J.OREGOREV.2020.103521.
- Kang J., Kang A.M. Trend of the Research on Rare Earth Elements in Environmental Science // *Environmental Science and Pollution Research* 2020. № 27. P. 14318. doi:10.1007/S11356-020-08138-Z/FIGURES/2.
- Verified Market Reports. Аналитика Рынка Магнитов NdFeB; 2024.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review // *J. Clean Prod.* 2013. 51. P. 1. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2012.12.037.
- Kumari A., Sahu S.K. A Comprehensive Review on Recycling of Critical Raw Materials from Spent Neodymium Iron Boron (NdFeB) Magnet // *Sep. Purif. Technol.* 2023. № 317. P. 123527. doi:10.1016/J.SEPPUR.2023.123527.
- Darcy J.W., Dhammadika Bandara H.M., Mishra B., Blanplain B., Apelian D., Emmert M.H. Challenges in Recycling End-of-Life Rare Earth Magnets // *JOM*. 2013. 65. doi:10.1007/s11837-013-0783-0.
- Cui J., Zhang L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review // *J. Hazard Mater.* 2008. № 158. P. 228. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.02.001.
- Binnemans K., Jones P.T. Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2017. № 3. P. 570. doi:10.1007/S40831-017-0128-2.
- Gupta G.K., Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. // *International Materials Reviews*. 1992. № 37. P. 197. doi:10.1179/IMR.1992.37.1.197.
- Thakur N. V. Separation of Dysprosium and Yttrium from Yttrium Concentrate Using Alkylphosphoric Acid (dehpa) and Alkylphosphonic Acid (ehehpa - pc 88a) as Extractants // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2000. № 18. P. 853. doi:10.1080/07366290008934711.
- Guidugli L.F., Reza, T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. № 63. P. 12582. doi:10.1021/ACS.IECR.4C00597/SUPPL_FILE/IE4C00597_SI_001.PDF.
- Pires C.M.G., Ribeiro A.B., Mateus E.P., Ponte, H.A., Ponte M.J.J.S. Extraction of Rare Earth Elements via Electric Field Assisted Mining Applying Deep Eutectic Solvents // *Sustain Chem. Pharm.* 2022. № 26. P. 100638. doi:10.1016/J.SCOP.2022.100638.
- Shakiba G., Saneie, R., Abdollahi H., Ebrahimi E., Rezaei A., Mohammadkhani M. Application of Deep Eutectic Solvents (DESs) as a Green Lixiviant for Extraction of Rare Earth Elements from Caustic-Treated Monazite Concentrate // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. № 11. P. 110777. doi:10.1016/J.JECE.2023.110777.
- 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 // *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2022. № 56. P. 221. doi:10.1134/S0040579522020178.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures // *Chemical Communications*. 2003. P. 70. doi:10.1039/B210714G.
- Zhang J., Gao X.P., Li Y.Q. Efficient Wavelet Networks for Function Learning Based on Adaptive Wavelet

- Neuron Selection // IET Signal Processing. 2012. № 6. P. 79. doi:10.1049/IET-SPR.2010.0186/CITE/REFWORKS.
19. *Zhang Q., Li Q., Liu D., Zhang X., Lang X.* Density, Dynamic Viscosity, Electrical Conductivity, Electrochemical Potential Window, and Excess Properties of Ionic Liquid N-Butyl-Pyridinium Dicyanamide and Binary System with Propylene Carbonate // *J. Mol. Liq.* 2018. № 249. P.1097. doi:10.1016/J.MOLLIQ.2017.11.153.
20. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // *Chem. Rev.* 2014. № 114. P. 11060. doi:10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P_0004.JPG.
21. *Favero U.G., Schaeffer N., Passos H., Cruz K.A.M.L., Ananias D., Dourdain S., Hespanhol M.C.* Solvent Extraction in Non-Ideal Eutectic Solvents – Application towards Lanthanide Separation // *Sep. Purif. Technol.* 2023. № 314. P. 123592. doi:10.1016/J.SEPPUR.2023.123592.
22. *Cruz K.A.M.L., Rocha F.R.P., Hespanhol M.C.* Greener Route for Recovery of High-Purity Lanthanides from the Waste of Nickel Metal Hydride Battery Using a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2024. № 12. P. 6169. doi:10.1021/ACSSUSCHEMENG.3C07784/SUPPLFILE/SC3C07784_SI_001.PDF.
23. *Ni S., Gao Y., Yu G., Zhang S., Zeng Z., Sun X.* Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements // *Green Chemistry.* 2022. № 24. P. 7148. doi:10.1039/D2GC02566C.
24. *Devi M., Moral R., Thakuria S., Mitra A., Paul S.* Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques // *ACS Omega.* 2023. № 8. P. 9702. doi:10.1021/acsomega.2c07684.
25. *Kivelä H., Salomäki M., Vainikka P., Mäkilä E., Poletti F., Ruggeri S., Terzi F., Lukkari J.* Effect of Water on a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. // *J Phys. Chem.* B 2022. № 126. P. 513. doi:10.1021/acs.jpcb.1c08170.
26. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodaeva 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. P. 105777. doi:10.1016/j.hydromet.2021.105777.
27. *Tait B.K.* Cobalt-Nickel Separation: The Extraction of Cobalt(II) and Nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 // *Hydrometallurgy.* 1993. № 32. P. 365. doi:10.1016/0304-386X(93)90047-H.
28. *Kozhevnikova A. V., Zinov'eva I. V., Zakhodaeva 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. Vol. 10. P. 2671. doi:10.3390/PR10122671.
29. *Swain B., Otu E.O.* Competitive Extraction of Lanthanides by Solvent Extraction Using Cyanex 272: Analysis, Classification and Mechanism // *Sep. Purif. Technol.* 2011. № 83. P. 82. doi:10.1016/J.SEP-PUR.2011.09.015.
30. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Под ред. Яковлева И.И. М: Наука, 1984.
31. *Swain B., Otu E.O.* Competitive Extraction of Lanthanides by Solvent Extraction Using Cyanex 272: Analysis, Classification and Mechanism // *Sep. Purif. Technol.* 2011. № 83. P. 82. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.015.
32. *Varbanova E.K., Angelov P.A., Stefanova V.M.* Study of 3-Ethylamino-but-2-Enoic Acid Phenylamide as a New Ligand for Preconcentration of Lanthanides from Aqueous Media by Liquid-Liquid Extraction Prior to ICP-MS Analysis// *Talanta.* 2016. № 160. P.389. doi:10.1016/j.talanta.2016.07.061.

УДК 544.6.18

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ, ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. А. С. Гнеденков*, С. Л. Синебрюхов, А. Д. Номеровский, С. В. Гнеденков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*e-mail: asg17@mail.com

Поступила в редакцию 08.10.2024

После доработки 16.10.2024

Принята в печать 28.10.2024

Методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава MA8 сформирована пористая керамикоподобная матрица. Проведена функционализация поверхности гетерооксидного слоя путем формирования пленки из слоистых двойных гидроксидов. Предложено несколько методов интеркаляции образованных наноконтейнеров ингибитором коррозии (бензотриазолом). Изучены состав, морфология, коррозионное поведение и механизм самозалечивания сформированного покрытия.

Ключевые слова: магниевый сплав, плазменное электролитическое оксидирование, слоистые двойные гидроксиды, ингибитор коррозии

DOI: 10.31857/S0040357124060104 EDN: VHKEUK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработке защитных “умных” (*smart*) покрытий с ингибиторами коррозии уделяется большое внимание. Такие покрытия могут эффективно восстановить свои защитные свойства при образовании дефектов при выдержке материала в агрессивной среде. *Smart*-покрытия содержат ингибиторы коррозии, которые активируются при повреждении защитного слоя. Разработка самозалечивающихся покрытий особенно актуальна для таких электрохимически активных материалов, как магний и его сплавы, так как в процессе эксплуатации изделия могут появиться микродефекты, усекающие коррозию.

Следует отметить, что при формировании *smart*-покрытий особое внимание необходимо уделять резервуарам для ингибитора коррозии [1–6]. В настоящее время изучается возможность использования в качестве резервуаров для ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Слоистые двойные гидроксиды представляют собой смешанные гидроксиды металлов различной валентности, как правило Me^{2+} и Me^{3+} , с анионами и молекулами воды в межслоевом пространстве [7–10]. Данная особенность стро-

ения СДГ позволяет использовать их в качестве контейнеров для загрузки ингибиторов в межслоевое пространство в виде нейтральных молекул или анионов [11–14].

Одним из подходов для защиты магниевых сплавов от коррозии является формирование на их поверхности защитных покрытий, состоящих из СДГ [11,15]. Однако недостатком данного подхода является плохая адгезия такого покрытия к подложке, что существенно снижает срок службы изделия. В то же время слой СДГ, полученный на поверхности и в порах покрытия, сформированного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [16–18], может быть надежно зафиксирован благодаря развитой структуре ПЭО-слоя. Дополнительная загрузка СДГ ингибитором коррозии будет обеспечивать восстановление защитных свойств покрытия при повреждении. Однако формирование СДГ на поверхности ПЭО-покрытия представляет собой сложную задачу. Подобных исследований в настоящее время в литературе встречается немного [7,19,20].

В данной статье СДГ были сформированы на керамикоподобном ПЭО-покрытии, и проведена последующая функционализация защитного

слоя. В работе представлены различные методы интеркаляции СДГ ингибитором коррозии магния, бензотриазолом (ВТА) и сопоставлена эффективность этих методов формирования smart-покрытий. Эффект самовосстановления полученных smart-покрытий был изучен *in situ* – при формировании искусственно созданных дефектов. Конечной целью данного исследования является разработка способов формирования экологически безопасного композиционного smart-покрытия на поверхности магниевого сплава для его практического применения в качестве функционального и конструкционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали пластины из магниевого сплава MA8 размером $20 \times 20 \times 2$ мм. Образцы предварительно обрабатывали наждачной бумагой зернистостью Р320 на шлифовальном станке с последующей промывкой изопропиловым спиртом и сушкой на воздухе.

В данной работе приняты следующие обозначения образцов: ПЭО – образец с ПЭО-покрытием; ПЭО-СДГ – образец с ПЭО-покрытием после формирования на его поверхности СДГ; ПЭО-СДГ-ВТА – образец с ПЭО- и СДГ-слоями после обработки в растворе ингибитора коррозии, бензотриазола; ПЭО-СДГ(ВТА) – образец с ПЭО-покрытием после формирования на его поверхности СДГ из раствора с бензотриазолом.

Базовое ПЭО-покрытие формировали в силикатно-фторидном электролите, содержащем $15 \text{ г л}^{-1} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $5 \text{ г л}^{-1} \text{NaF}$ в биполярном режиме. pH и проводимость электролита составляли 13.0 и $20.42 \text{ мСм см}^{-1}$ соответственно. Процесс плазменного электролитического оксидирования проводили в импульсном биполярном режиме в течение 600 с. Потенциал катодной фазы поддерживался на уровне – 30 В, а потенциал анодной фазы потенциодинамически увеличивался от 30 В до 300 В со скоростью 0.45 В с^{-1} . Длительность импульса составляла 30 мс с паузой 30 мс для каждой фазы.

Для формирования СДГ образцы с ПЭО-покрытием погружали в 40 г л^{-1} раствор NaOH , содержащий 50 г л^{-1} ЭДТА- Na_2 и 5 г л^{-1} Al ($\text{pH} = 13.5$), и выдерживали в течение 48 ч при температуре 60°C .

ПЭО-СДГ-ВТА: образцы ПЭО-СДГ погружали в водный раствор 0.05 М ВТА на 24 ч при комнатной температуре.

ПЭО-СДГ(ВТА): образцы с ПЭО-покрытием погружали в 40 г л^{-1} раствор NaOH , содержащий

50 г л^{-1} ЭДТА- Na_2 , 5 г л^{-1} Al и 0.05 М ВТА. Образцы выдерживали в течение 48 ч при температуре 60°C .

Морфологию и распределение элементов по поверхности покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Поперечные шлифы образцов с покрытием готовили путем холодной заливки эпоксидной смолой (ViaFix, Struers, Дания) с последующей шлифовкой наждачной (SiC) бумагой с уменьшением зернистости от Р600 до Р1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers, Дания) с дисками MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм алмазных супензий соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с CuK_β -излучением при комнатной температуре. Измерения выполняли в диапазоне $2\theta = 4^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° . Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов и их оптические изображения получены с помощью конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. 2500 спектров комбинационного рассеяния были сняты с площади $25 \times 25 \text{ мкм}$ (50×50 спектров) в диапазоне от 200 до 1300 см^{-1} . Время интегрирования для получения каждого спектра комбинационного рассеяния составляло 1 с. Карты распределения СДГ и ВТА по поверхности образцов были построены при анализе спектров в диапазоне волновых чисел, соответствующем характеристическому для устанавливаемого вещества пику.

Испытания методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) проводили с помощью электрохимической системы Versastat MC (Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3.5% растворе NaCl . Площадь исследуемой поверхности составляла 1 см^2 . В качестве противоэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. EIS-спектры были записаны в диапазоне частот от 100 кГц до 100 мГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Потенциодинамическую поляризацию проводили в анодном направлении со скоростью развертки $1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C), анодный (β_a) и катодный (β_c) тафелевские углы наклона рассчитывали, моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера-Фольмера с использованием метода Левенберга-Маркварда.

Для изучения коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне проведены электрохимические исследования с использованием локальных сканирующих методов — метода сканирующего вибрирующего зонда (scanning vibrating electrode technique, SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (scanning ion-selective technique, SIET) (Applicable Electronics, США). Для проведения локальных измерений исследуемый участок изолировали пчелиным воском. Активная площадь образца составляла около 3 мм^2 и включала два дефекта, созданных на станке с ЧПУ сверлом диаметром 300 мкм (Pi Di Precision, Китай). Подробная методика проведения SVET/SIET тестов представлена в работах [21–23]. Электролитом служил 0.05 М раствор NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и морфология покрытий. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения и рас-

пределение элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА), установленное с помощью ЭДС-картирования. Анализ полученных карт указывает на равномерное распределение Mg, Si, O, Al, C и N по поверхности покрытий. Mg, Si и O присутствуют в составе базового ПЭО-покрытия и остаются после обработки раствором при формировании пленки СДГ (рис. 1). Содержание данных элементов в защитном слое образца ПЭО-СДГ(ВТА) составляет 18.8, 4.9 и 56.2% соответственно. Наличие 2–3 ат. % Al в покрытии является результатом формирования СДГ-слоя. Присутствие углерода в покрытии можно объяснить использованием ЭДТА-На₂ при синтезе СДГ. Содержание азота в ингибиторсодержащих покрытиях составляет около 1.5 ат. %, что позволяет предположить успешную импрегнацию покрытия ингибитором. Для образца ПЭО-СДГ-ВТА были получены близкие результаты ЭДС анализа. Содержание Mg, Si, O и Al составило 17.1, 3.9, 56.5 и 1.6% соответственно.

На рис. 2 показано изображение поперечного сечения образца ПЭО-СДГ. Защитное покрытие включает в себя два слоя: ПЭО (включая его пористую и беспористую части) и СДГ. Размер пор ПЭО-покрытий варьировал в диапазоне от 2 до 5 мкм. Показано, что слой СДГ присутствует на

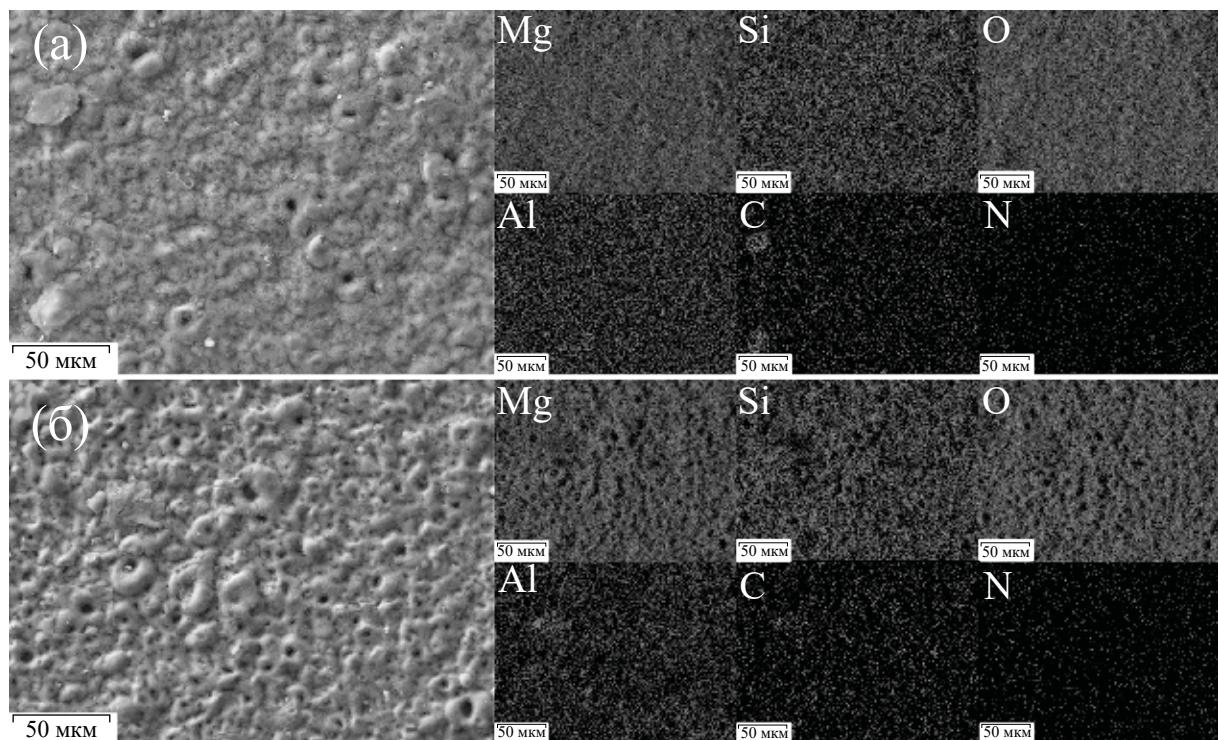


Рис. 1. СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА (верхняя панель, а) и ПЭО-СДГ(ВТА) (нижняя, б).

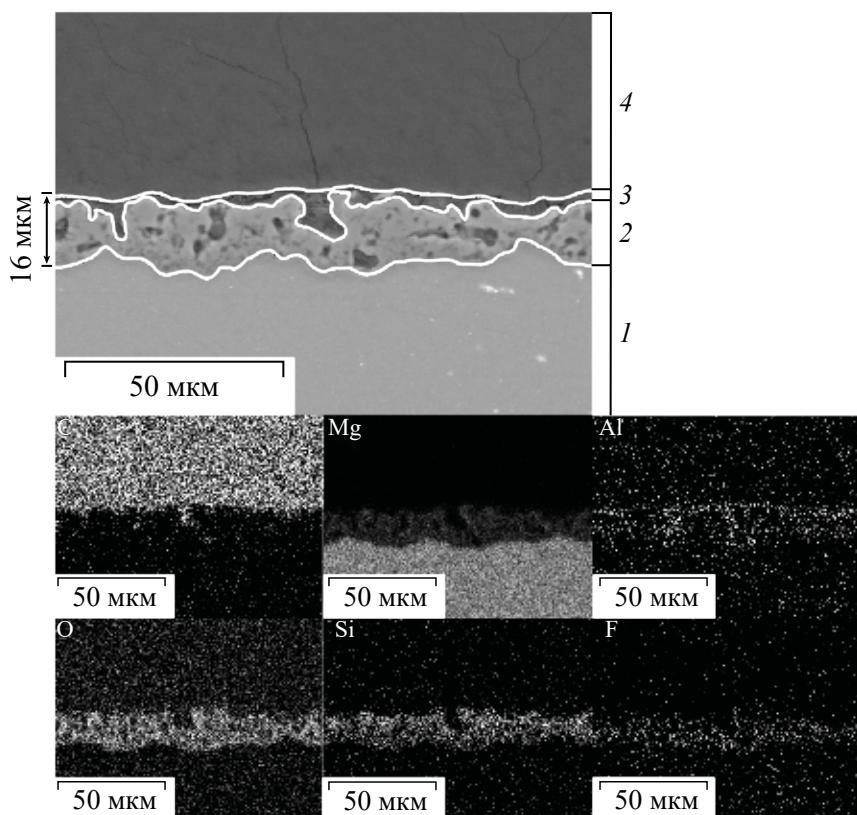


Рис. 2. СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поперечному сечению покрытия образца ПЭО-СДГ. Области на СЭМ-изображении: сплав МА8 – 1, ПЭО-слой – 2, СДГ-слой – 3, эпоксидная смола – 4.

поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия. Общая толщина защитного покрытия составила 16 ± 2 мкм. Анализ распределения элементов по толщине покрытия показал, что относительное содержание магния уменьшается в следующем

направлении: ПЭО-слой, СДГ-слой. Установлено, что в состав ПЭО-покрытия преимущественно входят кислород, кремний, магний и фтор. Алюминий в основном присутствует в составе СДГ-слоя.

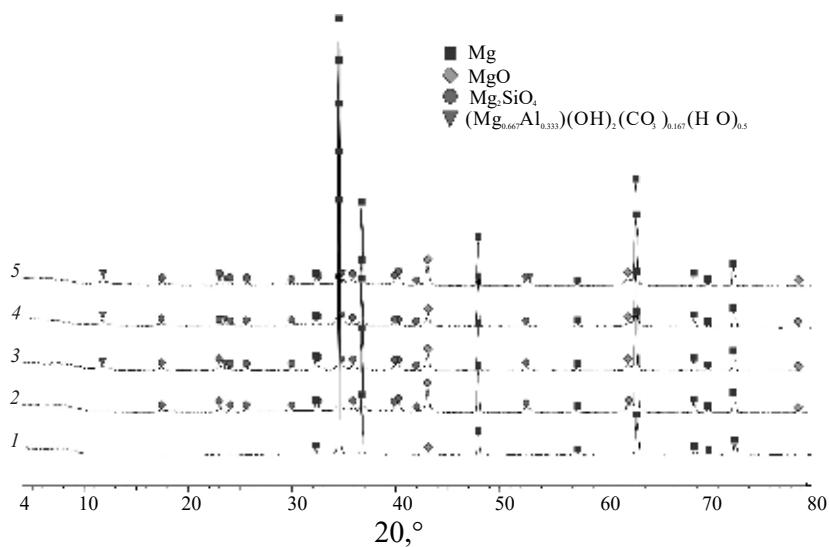


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные методом РФА, для сплава МА8 с различными защитными покрытиями. Исследованы образцы: МА8 – 1, ПЭО – 2, ПЭО-СДГ – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4, ПЭО-СДГ(ВТА) – 5.

На основании результатов анализа дифрактограмм образцов установлено формирование на поверхности ПЭО-покрытия слоистых двойных гидроксидов алюминия и магния в виде гидроталькита ($Mg_{0.667}Al_{0.333}(OH)_2(CO_3)_{0.167}(H_2O)_{0.5}$) (рис. 3). Характерные для данного соединения пики $2\theta = 11.6^\circ, 23.8^\circ$ и 34.8° имеют низкую интенсивность из-за малой толщины слоя СДГ на поверхности образца. РФА показал высокое содержание MgO и Mg_2SiO_4 в базовом ПЭО-покрытии.

С помощью конфокальной рамановской микроспектроскопии установлено распределение

СДГ и бензотриазола на поверхности покрытий (рис. 4).

На спектре комбинационного рассеяния порошка СДГ (рис. 4а) присутствуют два характеристических для данной структуры пика. Пик на 224 cm^{-1} связан с валентными колебаниями связи $M-O$, а пик высокой интенсивности на 1063 cm^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям связей $\nu_1(CO_3^{2-})$.

Анализ спектра порошка бензотриазола выявляет характерные для данного ингибитора полосы (рис. 4б). Интенсивный пик на 782 cm^{-1} со-

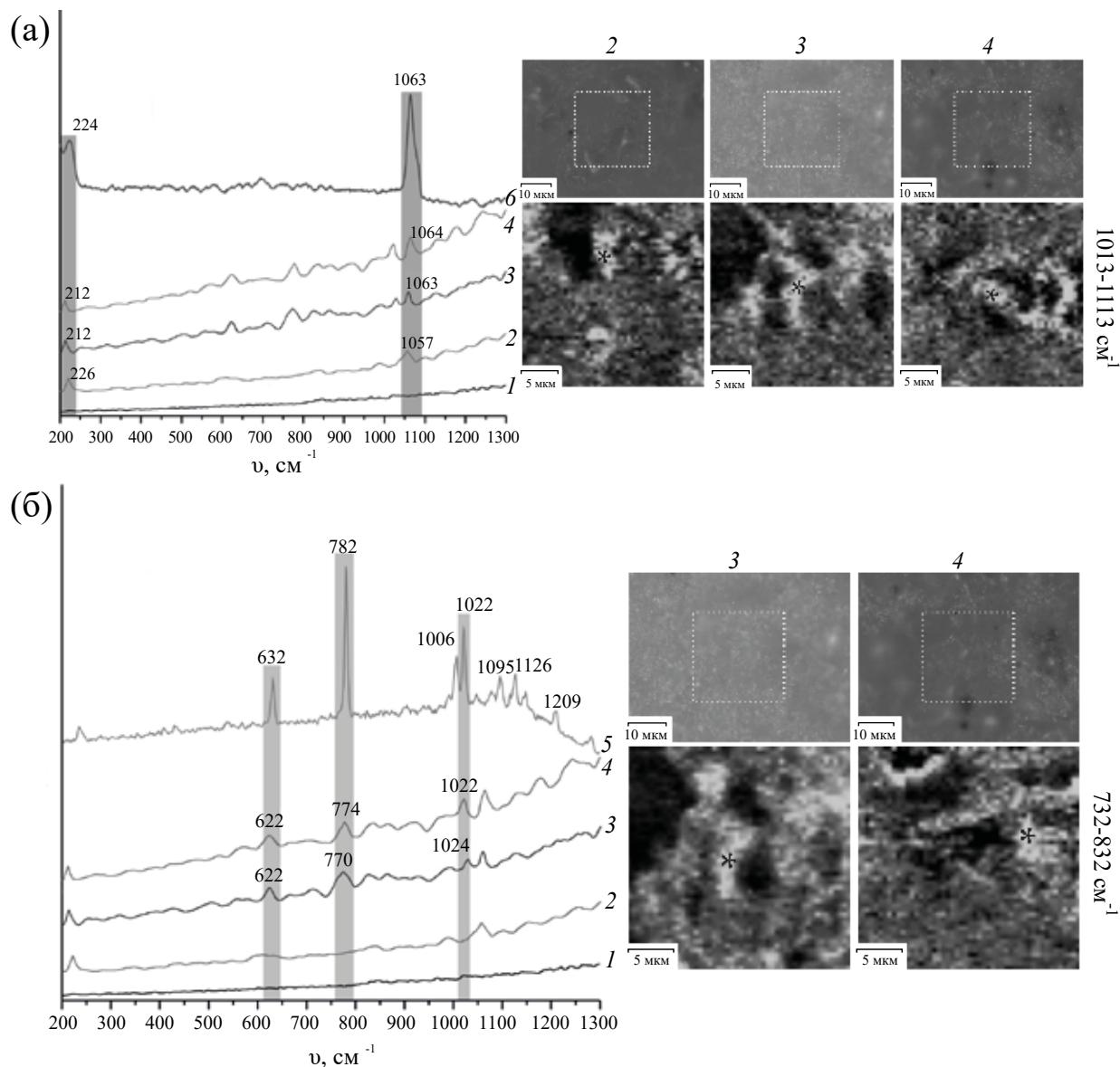


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения СДГ (а) и ВТА (б) для исследуемых образцов. Спектры комбинационного рассеяния для образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) были записаны в точках, отмеченных на картах. Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ-ВТА – 3, ПЭО-СДГ(ВТА) – 4, порошок ВТА – 5, порошок СДГ – 6.

отвечает “дышащим” колебаниям (“*breathing*” vibrations) связей C=C бензольного кольца. Полосы на 1006 cm^{-1} и 1022 cm^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей, вызванными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также $\delta(\text{CH})$ [24, 25]. Пики на 1095 cm^{-1} и 1126 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно. Узкий пик на 1209 cm^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Пик на 632 cm^{-1} описывает деформационные (крутильные) колебания связей триазольного цикла [24–26].

Для оценки распределения СДГ (рис. 4а) и ВТА (рис. 4б) в поверхностных защитных слоях был использован фильтр в области выраженных характеристических пиков для СДГ (1063 cm^{-1} , диапазон 1013–1113 cm^{-1}) и ВТА (782 cm^{-1} , диапазон 732–832 cm^{-1}). Полученные карты отражают распределение этих компонентов по поверхностной части покрытия. На нескольких участках была установлена невысокая концентрация СДГ и ВТА. Спектры комбинационного рассеяния, представленные на рис. 4, были записаны в точках, отмеченных на картах. О наличии СДГ

свидетельствует интенсивный пик на 1063 cm^{-1} , соответствующий симметричным валентным колебаниям связей $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$, и пик на 224 cm^{-1} , отвечающий за валентные колебания связи M–O. Кроме того, было установлено присутствие бензотриазола на поверхности образцов ПЭО-СДГ-ВТА и ПЭО-СДГ(ВТА) с отчетливыми пиками на 632, 782 и 1022 cm^{-1} . Эти пики связаны с деформационными (крутильными) колебаниями связей в триазольном кольце, “дышащими” колебаниями связей C=C в бензольном кольце и валентными колебаниями скелетных связей C=C в бензольном кольце соответственно.

Защитные свойства покрытий. Результаты оценки защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации представлены на рис. 5 и в таблице. Плотность тока коррозии (I_c) снизилась по сравнению с базовым ПЭО-слоем в 4 и 29 раз для покрытий, содержащих СДГ, импрегнированные ВТА, при использовании двухступенчатой и одноступенчатой обработки соответственно (табл.).

Анализ результатов испытаний, проведенных методом электрохимической импедансной спек-

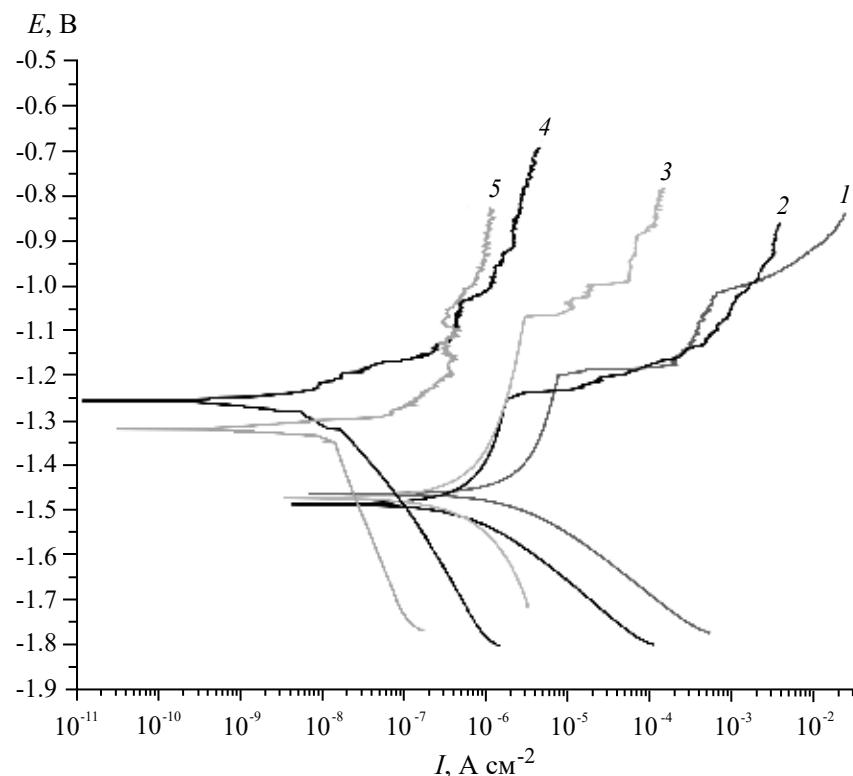


Рис. 5. PDP-кривые для образцов после 1 ч выдержки в 3.5% растворе NaCl. Исследованы образцы: МА8 – 1, ПЭО – 2, ПЭО-СДГ – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4, ПЭО-СДГ(ВТА) – 5.

Таблица. Рассчитанные электрохимические параметры для исследуемых образцов после 1 ч выдержки в 3.5% NaCl

Образец	E_C , В (Ag/AgCl)	I_C , А см $^{-2}$	β_a , мВ	β_c , мВ	$ Z _{f=0.1\text{Гц}}$, Ом·см 2
МА8	−1.51	$1.7 \cdot 10^{-5}$	43.3	169.9	2.68×10^3
ПЭО	−1.41	$4.1 \cdot 10^{-7}$	97.2	251.6	8.37×10^3
ПЭО-СДГ	−1.42	$3.5 \cdot 10^{-7}$	135.3	543.7	2.02×10^4
ПЭО-СДГ-ВТА	−1.25	$8.8 \cdot 10^{-8}$	93.4	183.8	6.56×10^4
ПЭО-СДГ(ВТА)	−1.32	$1.4 \cdot 10^{-8}$	65.5	484.2	8.48×10^5

троскопии, также указывает на то, что покрытие на образце ПЭО-СДГ(ВТА) обладает самыми высокими защитными свойствами после 1 ч выдержки в 3.5% растворе NaCl. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0.1 Гц ($|Z|_{f=0.1\text{Гц}}$) составило 8.48×10^5 Ом см 2 (табл.).

Для изучения коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне локальными электрохимическими методами на каждом типе покрытия были сформированы два искусственных дефекта для имитации локальных повреждений и изучения процесса самовосстановления. Для образца с ПЭО-покрытием на карте распределения pH (рис. 6) в области дефекта обнаруживаются участки локального повышения водородного показателя (светлая область), площадь которых со временем уве-

личивается, что указывает на интенсивный коррозионный процесс. Увеличение pH является результатом протекания катодной реакции при коррозии магния, характеризующейся выделением H_2 и OH^- . Карта распределения локальных значений плотности тока (рис. 7а, образец ПЭО) отражает расширение анодной зоны (область, отмеченная черным цветом) внутри области дефекта с течением времени выдержки образца. Аналогичные наблюдения были сделаны для образца ПЭО-СДГ. SIET- и SVET-карты отображают увеличение площади зоны с высокими локальными значениями pH и плотности тока. Поскольку в составе защитных покрытий отсутствует ингибитор коррозии, процесс ускоряется. Напротив, для образцов, содержащих ВТА, наблюдалось снижение

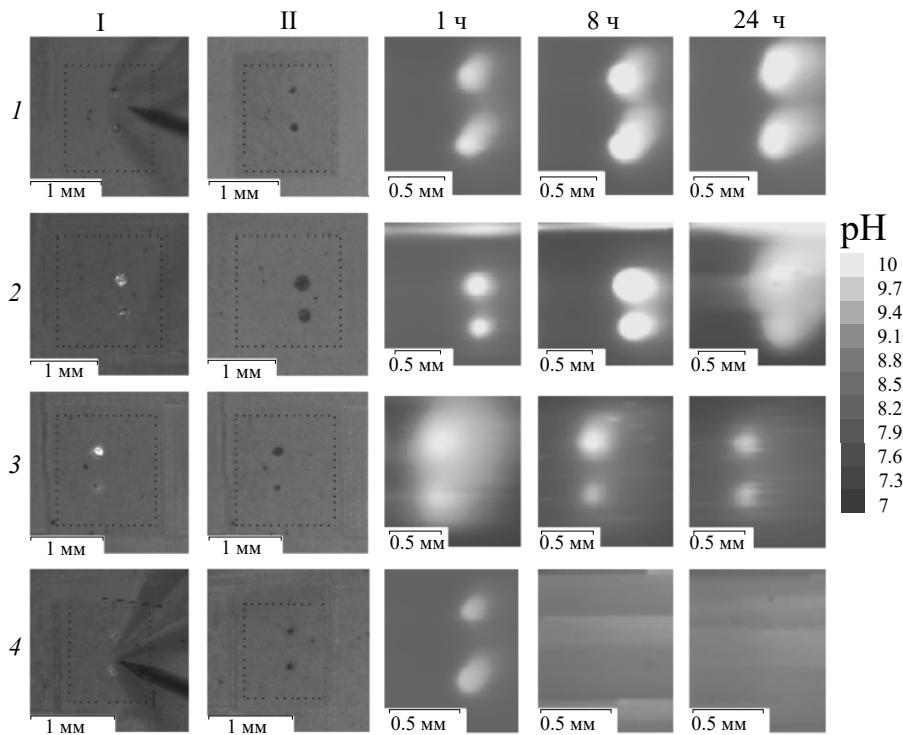


Рис. 6. Распределение локального pH (SIET-карты) на поверхности защитных покрытий с искусственно созданными дефектами, полученное при разном времени выдержки образцов в 0.05 М растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков (до выдержки – I, после 24 ч выдержки – II). Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ(ВТА) – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4.

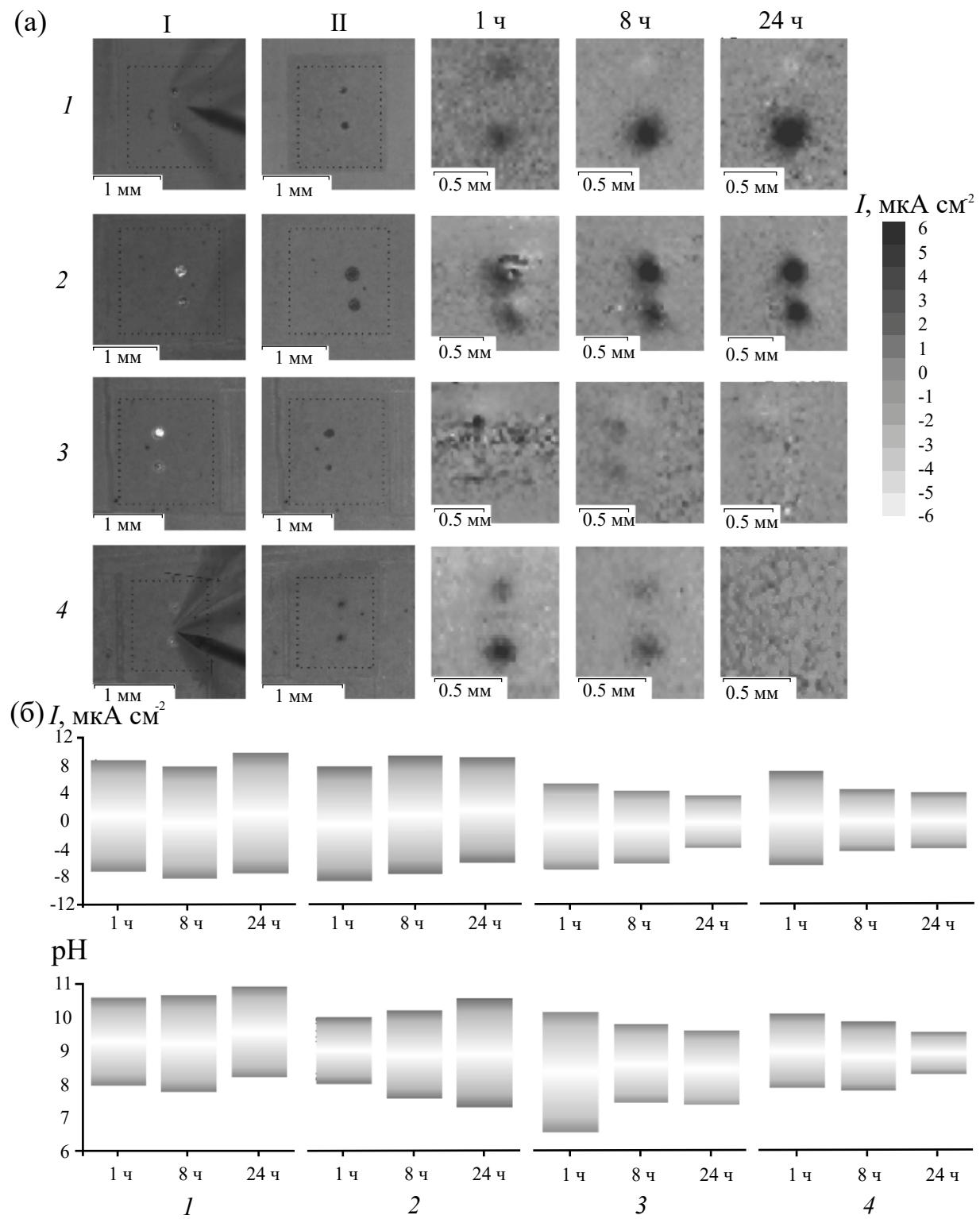


Рис. 7. Распределение локальной плотности тока (SVET-карты) для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий, полученное при разном времени выдержки образцов в 0,05 М растворе NaCl , и оптические изображения сканированных участков (до выдержки – I, после 24 ч выдержки – II) (а). Изменение локального pH и локальной плотности тока для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий при выдержке в 0,05 М растворе NaCl (б). Исследованы образцы: ПЭО – 1, ПЭО-СДГ – 2, ПЭО-СДГ(ВТА) – 3, ПЭО-СДГ-ВТА – 4.

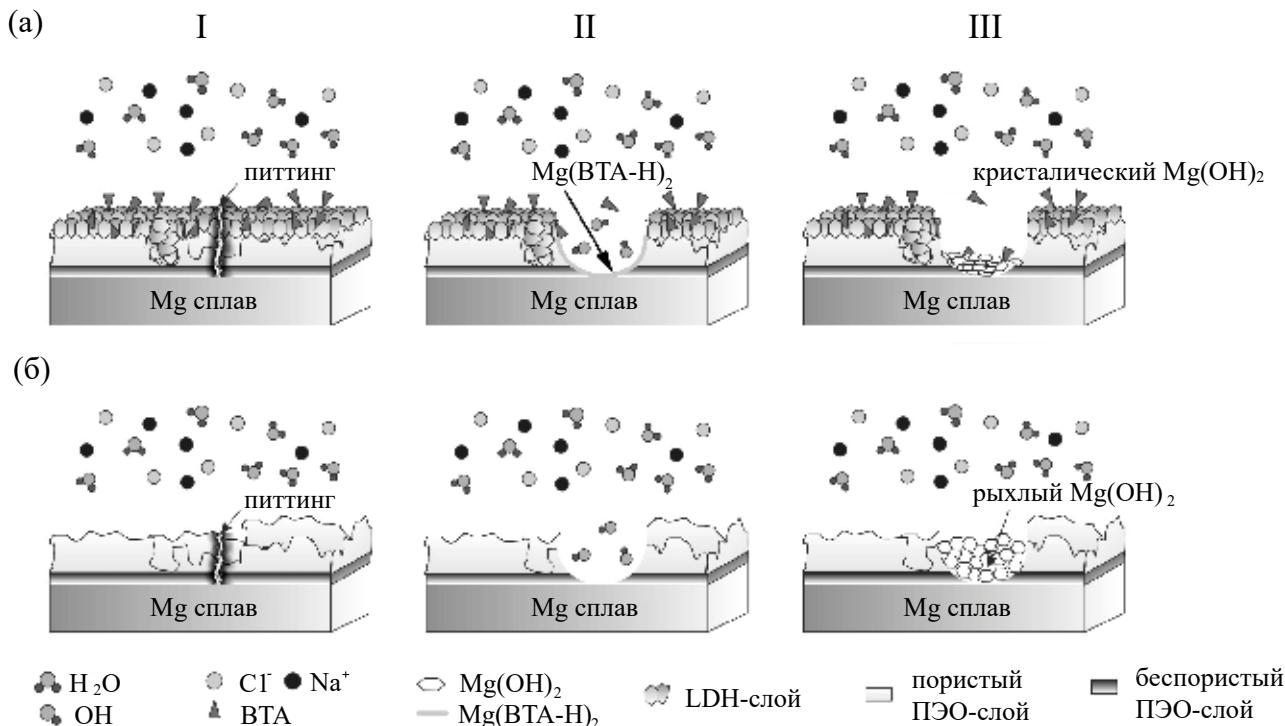


Рис. 8. Механизм коррозионной деградации магниевого сплава MA8 с ПЭО-СДГ(ВТА)-покрытием (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициация коррозионного процесса, приводящая к растворению магния (а, б); диффузия ВТА в дефектную зону с образованием $Mg(BTA-H)_2$ (а); III – молекулы ВТА и слой $Mg(BTA-H)_2$, ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $Mg(OH)_2$ (а); рыхлые продукты $Mg(OH)_2$ образуются в зоне дефекта базового ПЭО-покрытия (б).

локальных токов и уменьшение площади щелочной области внутри дефекта при выдержке образцов в коррозионной среде. В случае образца ПЭО-СДГ(ВТА) изменения (уменьшение) pH и локальной плотности тока более выражены в сравнении с ПЭО-СДГ-ВТА. Снижение электрохимической активности области с высокими локальными значениями pH и плотности анодного тока в зоне дефектов происходит через 8 ч выдержки.

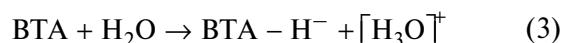
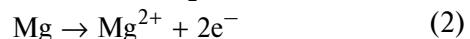
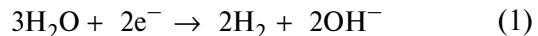
Полученные с помощью локальных сканирующих электрохимических методов результаты обобщены в виде гистограммы (рис. 7б), отражающей минимальные и максимальные локальные значения pH и плотности тока для каждого образца. Изменение во времени этих параметров свидетельствует о пассивации образцов с покрытиями, содержащими ингибитор. Для образцов, не содержащих ВТА, коррозионная активность возрастает со временем выдержки.

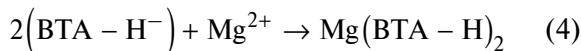
Механизм активной антикоррозионной защиты сплава с СДГ-содержащим покрытием, импрегнированным ВТА. На основе анализа полученных экспериментальных данных предложен механизм процесса восстановления защитных свойств по-

крытия, содержащего слоистые двойные гидроксиды, с ингибитором (ПЭО-СДГ(ВТА)). Для сравнения приведена модель коррозионной деградации сплава с базовым ПЭО-слоем.

Инициация коррозии происходит в области искусственного дефекта композиционного покрытия, состоящего из ПЭО-слоя и СДГ-слоя, импрегнированного бензотриазолом (рис. 8, Ia). При контакте зоны дефекта с агрессивной средой происходит локальное подщелачивание среды и растворение магния согласно реакциям (1) и (2) (рис. 8, IIa).

Во время коррозионного процесса анион бензотриазола ($C_6H_4N_3^-$) (обозначен как $(BTA-H)^-$) диффундирует и образует комплекс $Mg(C_6H_4N_3)_2$ (обозначен как $Mg(BTA-H)_2$) в зоне дефекта согласно реакциям (3, 4) (как показано на рис. 8, IIa). Молекулы ВТА и комплекс $Mg(BTA-H)_2$ образуют участки, на которых происходит активация образования $Mg(OH)_2$ (5) (рис. 8, IIIa).





Аналогичный процесс происходит в области дефекта в базовом ПЭО-покрытии без СДГ и ингибитора (рис. 8, Iб). В дефекте ПЭО-покрытия инициируется процесс деградации магниевого сплава (рис. 8, IIб), в результате чего формируется некристаллический и неплотный слой гидроксида магния (рис. 8, IIIб). В образце же ПЭО-СДГ(BTA) (рис. 8, IIIа) за счет формирования комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$, образуется более компактный и кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Следовательно, образование продуктов коррозии происходит с меньшей скоростью, что приводит к более эффективному заживлению дефектного участка поверхности [4, 27–29]. Образование комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$ (4) также будет препятствовать снижению коррозионной активности образца с ингибиторсодержащим покрытием. В отсутствии комплекса, снижающего скорость коррозии, скорость образования гидроксида магния выше. Более высокая скорость образования продуктов коррозии приводит к формированию крупных кристаллов, представляющих более рыхлый защитный слой.

Представленный в данной статье метод формирования СДГ может быть использован для улучшения защитных свойств других систем ПЭО-покрытий, разработанных для магниевых сплавов. Такой подход позволяет обеспечить длительную антакоррозионную защиту магния и его сплавов, что расширяет возможности применения этих материалов в различных областях промышленности и медицины. Следующим шагом в данном исследовании является разработка полимерсодержащих покрытий на основе интеркалированной системы ПЭО-СДГ или ПЭО-слоев, содержащих наноконтейнеры иного типа, импрегнированные ингибитором коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ направленной модификации сформированного в силикатно-фторидном электролите ПЭО-слоя, выступающего в роли пористой матрицы для дальнейшей функционализации с помощью синтезированных на его поверхности слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Представлено два метода интеркаляции СДГ ингибитором коррозии (бензотриазол, BTA): при синтезе СДГ (ПЭО-СДГ(BTA)) и после образования СДГ (ПЭО-СДГ-BTA) на поверхности, обработанной ПЭО. Анализ химического соста-

ва подтвердил формирование СДГ-структур и их интеркаляцию бензотриазолом.

Образец ПЭО-СДГ(BTA) продемонстрировал самые высокие защитные свойства среди исследуемых образцов при выдержке в 3.5% растворе NaCl. Анализ SVET/SIET-данных выявил на микроуровне снижение во времени коррозионной активности образцов, содержащих ингибитор коррозии. Показано уменьшение со временем выдержки в коррозионной среде площади щелочной зоны и локальных значений плотности тока в области искусственно созданного дефекта.

Установлен механизм деградации образцов с гибридными бензотриазолсодержащими слоями, и определено участие ингибитора коррозии в процессе самозалечивания. В результате активации коррозионного процесса и контролируемого выхода ингибитора из СДГ происходит снижение коррозионной активности материала за счет адсорбции BTA на поверхности магния и его сплавов в области дефекта и образования комплекса $\text{Mg}(\text{BTA}-\text{H})_2$. Такой пассивирующий слой препятствует проникновению агрессивных хлорид-ионов и обеспечивает формирование кристаллических продуктов коррозии, защищающих материал от деградации.

Локальные электрохимические испытания, формирование покрытия и моделирование механизма самовосстановления защитного слоя выполнены при поддержке Гранта РНФ (проект № 24-73-10008). Изучение структуры, состава и кинетики коррозионных процессов традиционными электрохимическими методами выполнено при поддержке Гранта РНФ (проект № 20-13-00130). Данные РФА получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWFN(0205)–2024–0001).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E	потенциал, В;
E_c	потенциал коррозии, В;
I	плотность тока, А см^{-2} ;
I_c	плотность тока коррозии, А см^{-2} ;
$ Z $	модуль импеданса, Ом см^2 ;
$ Z _{f=0.1\text{ Гц}}$	модуль импеданса, записанный на частоте 0.1 Гц, Ом см^2 ;
2θ	двойной брэговский угол при съемке РФА-спектра;
β_a	тафелевский угол наклона анодного участка поляризационной кривой, В;
β_c	тафелевский угол наклона катодного

участка поляризационной кривой, В;
 δ деформационные колебания связи;
 ν волновое число, см^{-1} ;
 υ валентные колебания связи.

ИНДЕКСЫ

а анодный участок поляризационной кривой;
 с катодный участок поляризационной кривой;
 С коррозия;
 f=0.1 Гц частота съемки импедансного спектра, равная 0.1 Гц

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen Q., Lu X., Serdechnova M., Wang C., Lamaka S., Blawert C., Zheludkevich M.L., Wang F. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container // Corros. Sci. 2022. V. 209. P. 110785.
- Li J., He N., Li J., Fu Q., Feng M., Jin W., Li W., Xiao Y., Yu Z., Chu P. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement // Surf. Coat. Tech. 2022. V. 439. P. 128442.
- Shulha T., Serdechnova M., Lamaka S. V., Lu X., Feiler C., Blawert C., Zheludkevich M.L. Corrosion Inhibitors Intercalated into Layered Double Hydroxides Prepared In Situ on AZ91 Magnesium Alloys: Structure and Protection Ability // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 4. P. 6098.
- Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // Corros. Sci. 2016. V. 111. P. 753.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hybrid Coatings for Active Protection against Corrosion of Mg and Its Alloys // Polymers. 2023. V. 15. № 14. P. 3035.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys // Polymers. 2023. V. 15. № 1. P. 202.
- Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding. B: Springer, 2005.
- Xu Z., Wu Y., Zhang Z., Wang Y., Hu J., Ma Y., Zhang Z., Huang H., Wei J., Yu Q., Shi C. A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete // J. Build. Eng. 2023. V. 70. P. 106303.
- Kasneryk V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L. LDH has been grown: What is next? Overview on methods of post-treatment of LDH conversion coatings // Appl. Clay Sci. 2023. V. 232. P. 106774.
- Pan S.-Q., Zhang F., Wen C., Zeng R.-C. Advances in Mg-Al-layered double hydroxide steam coatings on Mg alloys: A review // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 5. P. 1505.
- Pillado B., Mingo B., del Olmo R., Matykina E., Kooijman A.M., Gonzalez-Garcia Y., Arrabal R., Mohedano M. LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 1. P. 201.
- Li J., Luo M., Chen Z., Zhuang E., Yu B., Chen Y., Nong Y. Anti-corrosion mechanism of MgAl-LDHs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions // Constr. Build. Mater. 2023. V. 363. P. 129882.
- Wang D., Zhu Q., Su Y., Li J., Wang A., Xing Z. Preparation of MgAlFe-LDHs as a deicer corrosion inhibitor to reduce corrosion of chloride ions in deicing salts // Constr. Build. Mater. 2019. V. 174. P. 164.
- Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K. Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties // J. Colloid. Interface Sci. 2006. V. 298. № 2. P. 624.
- Shulha T., Serdechnova M., Iuzyuk M.H., Zobkalo I.A., Karlova P., Scharnagl N., Wieland D.C.F., Lamaka S.V., Yaremchenko A.A., Blawert C., Zheludkevich M. In situ formation of LDH-based nanocontainers on the surface of AZ91 magnesium alloy and detailed investigation of their crystal structure // J. Magnes. Alloy. 2022. V. 10. № 5. P. 1268.
- Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве MA8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестник ДВО РАН. Т. 5. № 153. С. 35.
- Гнеденков, С.В. Хрисанфова, О.А. Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 2. С. 20–25.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // J. Magnes. Alloy. 2023. V. 11. № 12. P. 4468.
- Li C.-Y., Gao L., Fan X.-L., Zeng R.-C., Chen D.-C., Zhi K.-Q. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31 // Bioact. Mater. 2020. V. 5. № 2. P. 364.
- Williams G.R., Khan A.I., O'Hare D. Mechanistic and Kinetic Studies of Guest Ion Intercalation into Layered Double Hydroxides Using Time-resolved, In-situ

- tu X-ray Powder Diffraction // Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding. B: Springer, 2005.
21. *Gnedekov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedekov S.V.* Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2023. V. 11. № 10. P. 3688.
 22. *Gnedekov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyalyi I.E., Egorkin V.S., Gnedekov S.V.* Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // *Materials.* 2018. V. 11. № 11. P. 2177.
 23. *Gnedekov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y., Gnedekov S.V.* Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *J. Magnes. Alloy.* 2024. V. 12. № 7. P. 2909.
 24. *Wieduwilt F., Lenth C., Ctistis G., Plachetka U., Möller M., Wackerbarth H.* Evaluation of an on-site surface enhanced Raman scattering sensor for benzotriazole // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 8260.
 25. *Chan H.Y.H., Weaver M.J.* Vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Langmuir.* 1999. V. 15. № 9. P. 3348.
 26. *Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., D'Cunha R., Mukherjee T.* Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: A molecular orientational study // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. V. 60. № 1–2. P. 25.
 27. *Rodriguez J., Mouanga M., Roobroeck A., Cossement D., Mirisola A., Olivier M.-G.* Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte // *Corros. Sci.* 2018. V. 132. P. 56.
 28. *Wang J.-L., Ke C., Pohl K., Birbilis N., Chen X.-B.* The Unexpected Role of Benzotriazole in Mitigating Magnesium Alloy Corrosion: A Nucleating Agent for Crystalline Nanostructured Magnesium Hydroxide Film // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 8. P. 403.
 29. *Rodriguez J., Bollen E., Nguyen T.D., Portier A., Paint Y., Olivier M.-G.* Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 149. P. 105894.

УДК 66.081:546.30=562=74:661.365.5:546.821

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОСФАТЕ ТИТАНА

© 2024 г. М. В. Маслова*, П. Е. Евстропова, Н. В. Мудрук, Ю. П. Семушина

Институт химии и технологий редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева –
Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
Апатиты, Мурманская обл., Россия

*e-mail: marmaslova@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.10.2024

После доработки 16.10.2024

Принята в печать 28.10.2024

Исследована кинетика десорбции двухвалентных ионов (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) на аморфном фосфате титана. Установлено, что десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана реализуются по смешанному механизму: внешнедиффузионному и внутридиффузионному. Рассчитаны коэффициенты диффузии, и показано, что диффузия в порах сорбента протекает без стерических затруднений. Для всех изученных ионов химическое взаимодействие адекватно описывается реакцией псевдовторого порядка. Доказано, что скорость и селективность десорбции во многом определяются эффективным радиусом гидратированных ионов.

Ключевые слова: сорбенты, фосфат титана, десорбция, катионы тяжелых металлов, кинетика

DOI: 10.31857/S0040357124060115 **EDN:** VHDIBZ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание уделяется экологическим проблемам, связанным с загрязнениями поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами. Риск токсичности этих металлов увеличивается за счет накопления в живых организмах с последующей биомагнификацией в пищевой цепи [1, 2], что может привести к долговременному токсическому воздействию на человека и животных даже в низких концентрациях. Основными источниками загрязнения окружающей среды и водных объектов являются предприятия горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности, а также текстильное, лакокрасочное и гальваническое производство [3–4].

Для удаления катионов тяжелых металлов из водных сред разработан ряд технологий, основанный на химическом осаждении, коагуляции, адсорбции, мембранным разделении [5–8]. Осаждение, флокуляция, коагуляция, несмотря на простоту применения, сопряжены с образованием вторичных отходов, требующих утилизации. Использование мембранных процессов для удаления тяжелых металлов демонстрирует более высокие показатели в отношении эффективности очистки воды. Однако короткий срок

службы мембранны и застарение являются серьезными недостатками этого метода [9]. Ионный обмен является хорошо управляемым процессом и может быть использован для удаления загрязняющих веществ различной концентрации до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) [10].

Анализ литературных данных показывает, что среди неорганических ионообменных материалов соли четырехвалентных металлов могут успешно использоваться для удаления катионов металлов из водных сред [11].

При использовании ионообменных сорбентов на практике функциональные свойства материала, такие как емкость, селективность, кинетика обмена и возможность регенерации, играют определяющую роль.

В данной работе в качестве ионообменного материала использовался фосфат титана, который проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к катионам тяжелых металлов [12]. Несмотря на то, что имеется достаточно много публикаций по синтезу фосфата титана и изучению его сорбционных свойств, информация по регенерации материала практически отсутствует, хотя кинетика десорбции ионов металлов оказывает большое влияние на весь

технологический процесс. Знание скорости контролирующей стадии десорбции является решающим фактором для выбора оптимальных условий проведения технологического процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Для синтеза фосфата титана (TiP) использовали сульфат оксититана $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СОТ). Это соединение хорошо известно как коммерческий реагент, а также может быть получено как побочный продукт переработки различных титансодержащих руд. В нашей работе СОТ был получен из титанита (CaTiSiO_5), который представляет собой техногенный отход переработки апатит-нефелиновых руд [13]. В качестве фосфорсодержащего агента использовали 10% фосфорную кислоту. Синтез TiP проводили в соответствии с методикой [14]. Для этого 10 г СОТ загружали в раствор H_3PO_4 при мольном отношении $\text{Ti} : \text{P} = 1 : 1$ и полученную суспензию выдерживали 5 ч при постоянном перемешивании и температуре 60°C. Полученный TiP отделяли фильтрованием и промывали H_2O при соотношении $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 20$.

В качестве исследуемых катионов тяжелых металлов были выбраны катионы марганца, меди, кобальта и никеля. Нитратные соли соответствующих металлов растворяли в воде и готовили растворы концентрации 10 моль·л⁻¹ по металлу. Сорбцию проводили в статических условиях при $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 200$ в течение 24 ч. Насыщенный сорбент отделяли фильтрованием и проводили десорбцию 0.1 М HCl при $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 50$. Концентрацию тяжелых металлов в фильтрате после сорбционных/десорбционных экспериментов определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии на спектрометре AAS 300 Perkin-Elmer.

Количество сорбированного иона металла определяли по разности концентраций ионов металлов в растворе до и после сорбции. Величину сорбции $q_{\text{ад}}$ (ммоль г⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V. \quad (1)$$

Величину десорбции $q_{\text{дес}}$ (ммоль г⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$q_{\text{дес}} = \frac{C_d \cdot V_d}{m}, \quad (2)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль л⁻¹; C_d – концентрация десорбата в растворе, ммоль·л⁻¹; V и V_d – объем раствора на сорбцию и десорбцию соответственно, мл; m – навеска сорбента, г.

Кинетику десорбции катионов металлов изучали при температуре 25°C методом ограниченного объема. Процесс десорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об·мин⁻¹. Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с ионитом до установления равновесия. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т.е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора. Данный метод подразумевает достаточно высокую скорость переноса вещества из раствора к поверхности сорбента.

Для моделирования кинетики десорбции катионов металлов на фосфате титана использовали диффузионные модели Бойда псевдопервого порядка Лагергрена, псевдовторого порядка Хо и Маккея и модель Еловича.

Диффузионное уравнение Бойда (3) целесообразно использовать для описания случаев внутридиффузионного лимитирования кинетики сорбции и расчета эффективных коэффициентов диффузии [15].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{D_i t \pi^2 n^2}{r^2}\right), \quad (3)$$

где $\frac{D_i t \pi^2 n^2}{r^2} = B$ – кинетический коэффициент;

F – степень достижения равновесия; t – время, с; r – средний радиус зерна сорбента, м; D – эффективный коэффициент диффузии, м² с⁻¹; t – время контакта сорбента с раствором адсорбата; n – натуральные числа от 1 до бесконечности.

Степень достижения равновесия в системе F рассчитывали по формуле (4)

$$F = \frac{C_t}{C_e}, \quad (4)$$

где C_t – количество сорбированного вещества в момент времени t , мг·г⁻¹; C_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, мг·г⁻¹.

Эффективный коэффициент диффузии D_i рассчитывали по формуле (5) [16]:

$$D_i = \frac{r^2}{\pi^2} B, \quad (5)$$

где r – средний радиус частиц сорбента, м.

Кинетический коэффициент B рассчитывали по уравнению (6) [17]:

$$Bt = -2F \lg(1 - F). \quad (6)$$

Для расчета пленочной диффузии использовали выражение (7) [18]:

$$-\ln(1-F) = \frac{3(D_i c t)}{(r \delta m)}, \quad (7)$$

где t – время контакта, мин; c и m – концентрации десорбата в сорбенте и растворе соответственно, мг г^{-1} .

Для выявления вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса десорбции использовали кинетические модели псевдопервого, псевдовторого порядка и модель Еловича. Кинетическое уравнение псевдопервого порядка Лагергрена можно представить в виде (8) [19]:

$$\lg(q_t - q_e) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.3}, \quad (8)$$

где q_e и q_t – количество металла, десорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени t , мг г^{-1} ; k_1 – константа скорости, мин^{-1} . Это уравнение описывает случаи пленочной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение нескольких первых минут в экспериментах с перемешиванием.

Уравнение псевдовторого порядка Хо и Маккея широко используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом [20]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (9)$$

где k_2 – константа скорости, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Реше-

ние уравнения в координатах $tq_t^{-1} - t$ позволяет найти значения k_2 и q_e .

Экспоненциальная модель Еловича описывает случаи гетерогенной хемосорбции на твердых поверхностях. Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [21], имеет следующий вид:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (10)$$

где α – начальная скорость десорбционного процесса, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β – константа адсорбции, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$. Линеаризация уравнения в координатах $q_t - \ln t$ позволяет определить α и β . Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные кинетические кривые десорбции исследуемых ионов с фосфата титана указывают на быстрое протекание процесса (рис. 1). Согласно полученным результатам, равновесие десорбции достигается в течение 7–15 мин ($F = 1$). Большая скорость десорбции может указывать как на быстрый массоперенос ионов десорбата из раствора к активным центрам насыщенного сорбента, так и на быстрое их химическое связывание с ионогенными группами на поверхности ионита из-за большой разни-

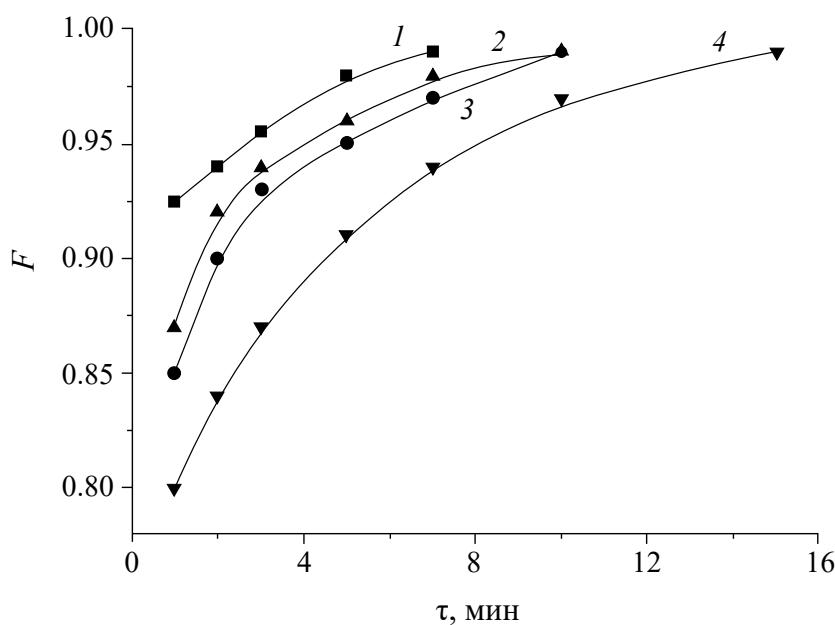


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана: 1 – Cu^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} , 4 – Mn^{2+} .

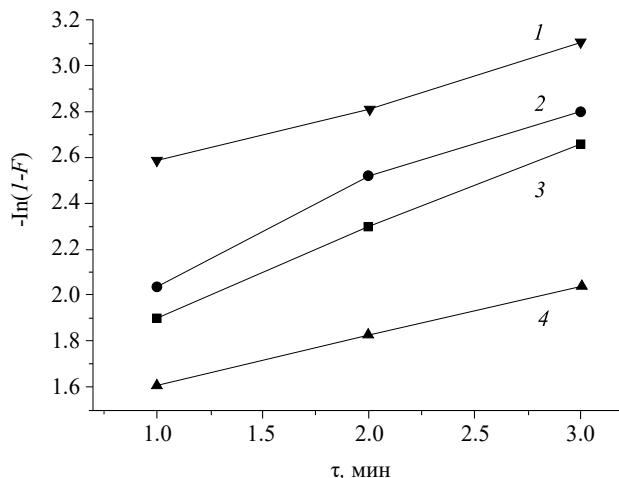


Рис. 2. Кинетика пленочной диффузии в координатах уравнения Бойда десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана: 1 – Cu²⁺, 2 – Ni²⁺, 3 – Co²⁺, 4 – Mn²⁺.

цы между концентрацией активных участков сорбента и десорбата в пограничном слое.

В рамках диффузионной модели Бойда использовали количественный подход для различения внешне- и внутридиффузионного лимитирования десорбции, предполагающий анализ кинетических данных в координатах $-\ln(1 - F) - t$ и $B_t - t$ соответственно. Установлено, что для экспериментальных данных, соответствующих сорбции в течение первых 3 минут, зависимость, построенная в координатах $-\ln(1 - F)$ от t , линейна (рис. 2). При внешнедиффузионном механизме кинетики процесса выравнивания концентрации в приповерхностном слое жидкости (диффузионном слое) осуществляется намного быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому градиенты концентрации появляются только в зерне. Высокие значения коэффициента корреляции R^2 (< 0.9) указывают на то, что диффузия в пленке может являться стадией, влияющей на скорость процесса в начальный период времени.

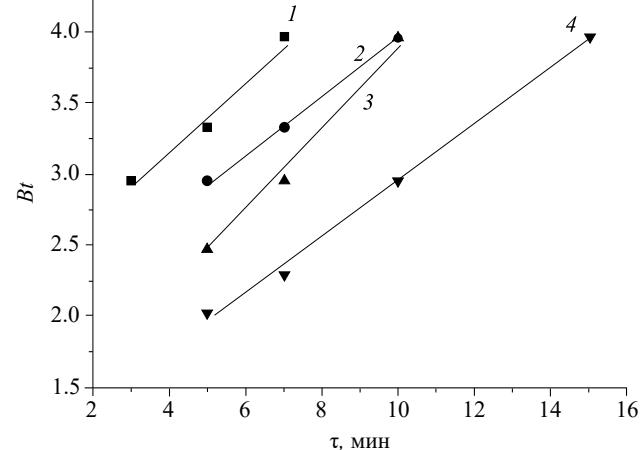


Рис. 3. Кинетика внутренней диффузии в координатах уравнения Бойда десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана: 1 – Cu²⁺, 2 – Ni²⁺, 3 – Co²⁺, 4 – Mn²⁺.

Константа скорости по модели внешней диффузии k может быть определена по наклону линейной зависимости (табл. 1). Близкие значения k для исследуемых катионов указывают на отсутствие существенных препятствий при переносе ионов для пленочной диффузии. Следует отметить, что все прямые не пересекают начало координат, что обусловлено влиянием внутридиффузионного процесса, когда диффузия в порах сорбента оказывает влияние на процесс десорбции.

Поскольку внешняя диффузия для исследуемых катионов происходит в течение первых 3 мин, принимается, что стадия внутренней диффузии длится все остальное время. При описании кинетики сорбции с учетом внутридиффузионного механизма использовали модели гелиевой диффузии. Зависимости $B_t = f(t)$ (рис. 3) представляют собой прямую линию, что подтверждает гелевую диффузию десорбции на фосфате титана. По тангенсу угла наклона рассчитали константу скорости внутренней

Таблица 1. Кинетические параметры внешней и внутренней диффузии десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана

Кинетическая модель	Параметры	Катионы металлов			
		Cu	Ni	Co	Mn
Внешняя диффузия	k , мин ⁻¹	0.345	0.382	0.380	0.199
	R^2	0.989	0.954	0.998	0.999
	B	0.292	0.262	0.301	0.195
Внутренняя диффузия	R^2	0.960	0.998	0.985	0.994
	$D_i \times 10^{-9}$, м ² ·с ⁻¹	0.329	0.265	0.275	0.204
	$D_{ia} \times 10^{-9}$, м ² ·с ⁻¹	0.753	0.718	0.702	0.592

Таблица 2. Кинетические параметры десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана

Кинетическая модель	Параметры	Cu	Ni	Co	Mn
Псевдопервый порядок	q_{exp} , ммоль г ⁻¹	0.009	0.010	0.011	0.015
	q_e , ммоль г ⁻¹	5.432	5.512	5.241	2.74
	k_1 , мин ⁻¹	1.07	0.893	0.70	0.55
Псевдовторой порядок	R^2	0.954	0.973	0.966	0.993
	q_e , ммоль г ⁻¹	0.009	0.010	0.011	0.015
	k_2 , г·моль ⁻¹ мин ⁻¹	48.67	44.43	38.64	21.93
Модель Еловича	R^2	0.830	0.826	0.823	0.850
	α , ммоль г ⁻¹ мин ⁻¹	0.51	0.59	0.75	1.72
	β , ммоль мг ⁻¹	18494	18232	15163	9395
	R^2	0.986	0.969	0.975	0.995

диффузии B (табл. 1). Рассчитанные значения эффективного коэффициента диффузии D_i отражают диффузионные особенности транспорта катионов металлов при десорбции. Учитывая рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии катионов металлов D_{io} , можно предположить, что для всех исследуемых катионов диффузия в порах протекает без стерических затруднений. Полученные результаты свидетельствуют, что процесс десорбции катионов тяжелых металлов на фосфате титана реализуется по двум механизмам: внешнедиффузионному и внутридиффузионному.

Для того чтобы определить вклад химического взаимодействия в общую скорость процесса, были применены модели реакций псевдопервого и псевдовторого порядка и модель Еловича.

Уравнение псевдопервого порядка адекватно описывает десорбцию, когда значительное влияние на процесс оказывает диффузия в пленке. Уравнение псевдовторого порядка позволяет учитывать взаимодействия сорбент–сорбат, а также межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц.

Результаты анализа выбранных моделей приведены в табл. 2. Очевидно, что для модели псевдопервого порядка значения сорбционной емкости q_e , найденные из уравнения зависимости $\lg(q_e - q_t)$ от t , не согласуются с данными, полученными из экспериментальных точек (q_{exp}). На основании этого можно сделать заключение, что реакция псевдопервого порядка не является адекватной для описания изучаемого процесса. Наблюдаемая линейность зависимости по модели реакции псевдопервого порядка обусловлена идентичностью математического описания с уравнением для пленочной диффузии.

Для модели реакции псевдовторого порядка значения десорбционной емкости при достижении равновесия q_e совпадают с экспериментально полученными значениями q_{exp} . Высокие значения кон-

станты скорости реакции указывают на неосложненный отрыв ионов с поверхности сорбента.

В то же время, исходя из значений коэффициента детерминации, полученные экспериментальные данные лучше всего описываются моделью Еловича, которая используется для описания процессов сорбции/десорбции веществ в гетерогенной системе. Поскольку исследуемый фосфат титана является аморфным материалом, структура сорбента неоднородна и возможно экспоненциальное изменение скорости десорбции во времени. Согласно полученным результатам, начальная скорость десорбции α на несколько порядков меньше, чем константа десорбции β , что свидетельствует о быстрой десорбции исследуемых катионов. Самое меньшее значение константы десорбции у катионов марганца, что может быть связано с прочностью связи катионов марганца с функциональными группами.

Проводя анализ десорбции в зависимости от природы катионов металлов и сопоставление их кристаллохимических ионных радиусов, можно полагать, что высокие значения константы десорбции катионов кобальта и никеля могут быть обусловлены большими гидратными оболочками, и, следовательно, эти ионы занимают в основном поверхностные сорбционные центры.

По величине удельной поверхности и предельной сорбции катионов металла оценивали посадочную площадку (S) и радиус (r) сорбированного катиона:

$$S = \frac{S_{\text{уд}}}{\Gamma \cdot N_a}, \quad (11)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность сорбента, м²·г⁻¹; Γ – максимальная сорбционная емкость по катиону металла, ммоль г⁻¹; N_a – число Авогадро, моль⁻¹.

При оценке радиуса сорбированного катиона исходили из следующих предположений:

$$S_{sq} = (2r)^2 = 4r_{\text{sorb}}^2, \quad (12)$$

Таблица 3. Размер ионного и сорбированного радиуса ионов металла при 298 К

Ме ион	Ионный радиус r_{cr} , Å	Радиус сорбированного иона r_s , Å	$\frac{r_s}{r_{cr}}$
Co ²⁺	0.78	2.17	2.78
Ni ²⁺	0.74	2.21	2.98
Cu ²⁺	0.80	1.86	2.32
Mn ²⁺	0.91	1.91	2.09

$$r_{sorb} = \frac{1}{2} S^{0.5}. \quad (13)$$

Для расчета радиуса катионов в фазе сорбента рассчитаны посадочные площадки катионов, исходя из данных удельной поверхности сорбента 127.9 м²·г⁻¹ и предельного значения сорбционной способности фосфата титана по данному катиону. Полученные значения приведены в табл. 3.

Очевидно, что катионы Co²⁺ и Ni²⁺ сорбируются в более гидратированном состоянии, при этом более короткодействующее ион-дипольное взаимодействие иона и молекул гидратной оболочки деполяризует сорбируемый катион, и действующие на большие расстояния ион-ионные взаимодействия становятся более слабыми. Это объясняет высокую селективность данных ионов к десорбции. Катионы марганца, имеющие самое низкое значение $\frac{r_s}{r_{cr}}$, а следовательно, самую прочную связь с функциональными группами, наименее селективны к десорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обработки кинетических кривых показано, что механизм процесса десорбции имеет сложный характер, при этом влияние оказывают как пористая структура сорбента, так и взаимодействия сорбент–сорбат. Равновесие в системе десорбирующий раствор–сорбент устанавливается в течение 10–15 мин, в то время как при использовании классических сорбентов равновесие может устанавливаться от нескольких десятков часов до нескольких дней. Значения эффективных коэффициентов диффузии достаточно высоки ($2\text{--}3 \times 10^{-8}$ м²·с⁻¹). В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции, что показано применением модели Еловича. Разделить вклад диффузии и химической стадии на основании формальных кинетических уравнений достаточно сложно.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 23-23-00187.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lata S., Singh P.K., Samadder S.R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. // Int. J. Sci. Technol. 2015. V. 12, P. 1461.
2. Renge V.C., Khedkar S.V., Pandey Shraddha V. Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review // Sci. Rev. Chem. Commun. J. 2012. № 2(4). P. 580.
3. Bazrafshan E., Mohammadi L., Ansari–Moghaddam A., Mahvi A.H. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process – a systematic review // Journal of Environmental Health Science & Engineering. 2015. № 13. P. 74.
4. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. № 4. P. 361.
5. Maftouh A., El Fatni O., El Hajjaji S., Jawish M.W., Sil-lanpää M. Comparative review of different adsorption techniques used in heavy metals removal in water // Bio-interface Research in applied Chemistry. 2023. V. 13. № 4. P. 387.
6. Naga B.A., Raja S.T., Srinivasa R.D., Suresh K.G., Krishna M.G.V. Experimental and statistical analysis of As(III) adsorption from contaminated water using activated red mud doped calcium-alginate beads // Environmental Technology. 2021. № 42(12). P. 1810.
7. Chang Q., Wang G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals // Chem Eng Sci. 2007. № 62. P. 4636.
8. Korus I., Loska K. Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration // Desalination. 2009. № 5. P. 247.
9. Shrestha R., Ban S., Devkota S., Sharma S., Joshi R., Tiwari A.P., Kim H.Y., Joshi M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. № 9. P. 105688.
10. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., Gupta V.K. Adsorp-

- tion of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. № 148. P. 702.
11. *Jia K., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Jiang P., Hong Ch., Pan B., Zhang Q.* Adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} from waters by amorphous titanium phosphate // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. № 318. P. 160.
 12. *Maslova M., Ivanenko V., Yanicheva N., Gerasimova L.* The effect of heavy metal ions hydration on their sorption by a mesoporous titanium phosphate ion-exchanger // *J. Water Process Eng.* 2020. № 35. P. 101233.
 13. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* The technology of sphene concentrate treatment to obtain titanium salts // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. № 43. P. 464.
 14. *Maslova M., Mudruk N., Ivanenko V., Gerasimova L.* Highly efficient synthesis of titanium phosphate precursor for electroactive materials // *Ceramic International*. 2022. № 48. P. 2257.
 15. *Viegas R.M.C., Campinas M., Costa H., Rosa M.J.* How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes // *Adsorption*. 2014. № 20.
 16. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. № 69. P. 2836.
 17. *Znamensky Y.P.* Appreciating expression for solving Boyd's diffusion equation // *Russ. J. Phys. Chem.* 1993. № 679. P. 1924.
 18. *Rieman W., Walton H.F.* Ion Exchange in Analytical Chemistry. V. 38. Oxford.: Pergamon Press. 1970.
 19. *Sparks D.L., Suarez D.L., Aharoni C., Sparks D.L.* Kinetics of soil chemical reactions – A theoretical treatment. In. 1991.
 20. *Douven S., Paez C.A., Gommes, C.J.* The range of validity of sorption kinetic models // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 448. P. 437.
 21. *Liu Ch., Zhao X., Zhu H., Yue X.* Adsorption and desorption of Cu / Zn ions with triethylenetetramine-functionalized adsorbents: kinetics study // *Applied Mechanics and Materials*. 2012. V. 209–211. P. 1999.

УДК 66.023.2 : 66.091

О ВЛИЯНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ДИССИПАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В АППАРАТАХ С ЖИДКОФАЗНЫМИ СРЕДАМИ

©2024 г. Р. Ш. Абиеv

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Поступила в редакцию 03.07.2024
После доработки 06.09.2024
Принята в печать 16.09.2024

Выполнен теоретический анализ влияния распределения локальной удельной скорости диссипации энергии на удельную поверхность контакта фаз, поверхностный и объемный коэффициенты массоотдачи в аппаратах с гетерофазными процессами и жидкой сплошной фазой, а также на качество смешения в аппаратах с гомофазными реакциями в жидкой фазе. Показано, что среднее по объему аппарата значение удельной скорости диссипации энергии не является полноценным критерием для оценки полезного эффекта, поскольку не учитывает, с одной стороны, локальный уровень диссипации энергии в активных зонах, с другой стороны, особенности структуры потоков и локальное время пребывания в активных зонах, в зависимости от геометрии аппарата и способа ввода в него энергии. Обсуждаются предельные случаи: неравномерное распределение энергии при наличии небольшой зоны объема с высокой скоростью диссипации; идеально равномерное распределение энергии по всему объему аппарата. В первом случае существенная часть объема используется неэффективно, во втором случае затрачивается чрезмерное количество энергии. В связи с этим рассматриваются концепции дозированного распределенного ввода энергии для длительных процессов и максимальной концентрации энергии в микрообъеме для быстропротекающих процессов.

Ключевые слова: удельная скорость диссипации энергии, гетерофазные процессы, гомофазные реакции, качество смешения, коэффициент массоотдачи, удельная поверхность контакта фаз, индекс сегрегации

DOI: 10.31857/S0040357124060126 **EDN:** VHACLF

ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям удельная скорость диссипации энергии ϵ (Вт/кг) является определяющей характеристикой химико-технологической или биотехнологической аппаратуры как для традиционной крупномасштабной аппаратуры (в том числе абсорберов, используемых в биотехнологических процессах и для очистки сточных вод), для которой ключевыми уровнями смешения являются макро- и мезосмешение [1, 2], так и для микромасштабных аппаратов, где ключевым фактором является микросмешение [1, 3].

Удельная скорость диссипации энергии определяется как отношение мощности N , диссирируемой в единице массы m обрабатываемой среды (одно- или многофазной):

$$\epsilon = \frac{N}{m} = \frac{N}{\rho V}, \quad (1)$$

где ρ – плотность обрабатываемой среды, кг/м³; V – объем обрабатываемой среды, м³.

Локальное значение ϵ_{loc} отражает скорость диссипации энергии в фиксированном элементарном объеме, которое формально можно определить в точке:

$$\epsilon_{loc} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\rho \Delta V}, \quad (2)$$

где ΔN – элементарная энергия, выделяемая в единицу времени в объеме ΔV обрабатываемой среды, Вт; ΔV – элементарный объем обрабатываемой среды, м³.

Среднее значение удельной скорости диссипации энергии ϵ_{av}

$$\epsilon_{av} = \frac{1}{\rho_{av} V} \int_V \epsilon_{loc} \rho dV = \frac{N_{tot}}{\rho_{av} V}, \quad (3)$$

где ρ_{av} – средняя по объему аппарата плотность обрабатываемой среды, кг/м³; N_{tot} – общие затраты мощности в объеме V обрабатываемой среды, Вт.

$$N_{\text{tot}} = \int_V \rho \varepsilon_{\text{loc}} dV. \quad (4)$$

Цель данной работы – продемонстрировать неоднозначное влияние средней удельной скорости диссипации энергии ε_{av} на гидродинамические и массообменные характеристики химических и биохимических реакторов и сформулировать пути повышения эффективности аппаратов за счет рационального распределения энергии по их объему. В частности, при анализе литературы показано, что при одинаковых значениях ε_{av} разброс значений показателей эффекта может достигать двух десятичных порядков. Кроме того, показано, что средняя удельная скорость диссипации энергии как усредненный показатель не отражает специфику воздействия на гетерофазные системы как с недеформируемой (твердой), так и с деформируемой (жидкой или газовой) дисперсной фазой, с учетом необходимости формирования межфазной поверхности. Разработана классификация процессов по трем признакам: временному; по числу фаз, участвующих в процессе; по уровню удельной скорости диссипации энергии (локальной и средней). В результате выполненного анализа разработаны конкретные предложения по рациональному распределению вводимой в аппарат энергии по их объему.

В одной статье затруднительно рассмотреть широкий спектр систем и процессов, в которых распределение энергии по объему аппарата играет ключевую роль, поэтому были выбраны два процесса: гомофазный, используемый, например, в процессах соосаждения в микрореакторах; гетерофазный, рассмотренный на примере газожидкостных реакций, используемых в химических и биохимических реакторах.

Рассмотрим несколько довольно широко распространенных примеров, в которых среднее значение удельной скорости диссипации энергии ε_{av} используется как единственная характеристика интенсивности вводимой энергии.

Пример 1. Мини- и микрореакторы для синтеза наноразмерных и субмикронных частиц.

Мини- и микрореакторы в последние 20–25 лет все шире используются для синтеза различных неорганических [4–9], металлоорганических каркасов [10–12] и органических веществ и материалов [13]. Различие между мини- и микрореакторами довольно условное и привязано к формальной границе – порядка 1 мм, в действительности преобладание вязких и поверхностных сил над силами инерции и тяжести для систем со свойствами воды имеет

место до диаметра ~ 4.5 мм. Повышенный интерес к мини- и микрореакторам для решения этих задач обусловлен тем, что в микроканалах достигается высокое качество микросмешения [14–15], что и обеспечивает формирование частиц с заданной стехиометрией (т.е. без примесных фаз), а краткое время пребывания в зоне смешения препятствует образованию агломератов и агрегатов.

Оттого с сотрудниками [16] предложили многослойную модель системы жидкость–жидкость, а для анализа энергетической эффективности смешения ввели показатель, определяемый по формуле

$$\eta = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{\text{av}}} = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{\varepsilon_{\text{av}}/(2v)}}, \quad (5)$$

где $\dot{\gamma}$ – часть скорости сдвига, которая затрачивается на смешение, с^{-1} ; $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ – средняя скорость сдвига, возникающая в потоке жидкости, с^{-1} ; v – кинематическая вязкость жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$. В работе Балдыги с соавторами для двухвинтового экструдера [17] найдено, что показатель эффективности смешения η не превышает 1%.

Одно из средств интенсификации процессов – миниатюризация оборудования [9]; микрореакторы особенно хорошо зарекомендовали себя для быстропротекающих реакций благодаря высокому качеству микросмешения, высокой равномерности распределения полей концентраций и температуры. В работе [18] выполнено сравнение восьми типов микросмесителей (рис. 1): Т-образного круглого сечения (T-mixer); Т-образного планарного (T-mixer); с тангенциальным вводом растворов (Tangential IMTEK); с извилистым каналом (caterpillar IMM); с щелевыми каналами (slit interdigital IMM); с радиальной сегментацией потоков (K-M micromixer); с продольной сегментацией потоков (Triangular interdigital Microglas); с радиальным движением в плоских слоях (Stralam IMM).

Фальк и Комменж [18] констатируют невозможность теоретического расчета энергетической эффективности смешения, поскольку практически невозможно определить долю энергии, которая затрачивается на смешение. Они получили формулу для экспериментального определения времени микросмешения, обусловленного диффузией и сдвигом (приводящими к уменьшению диффузионного пути в вихревом элементе жидкости) для цилиндрического канала при ламинарном режиме течения:

$$t_{\text{diff+shear}} = \sqrt{\frac{v}{2\varepsilon_{\text{av}}}} \ln(1.52Pe). \quad (6)$$

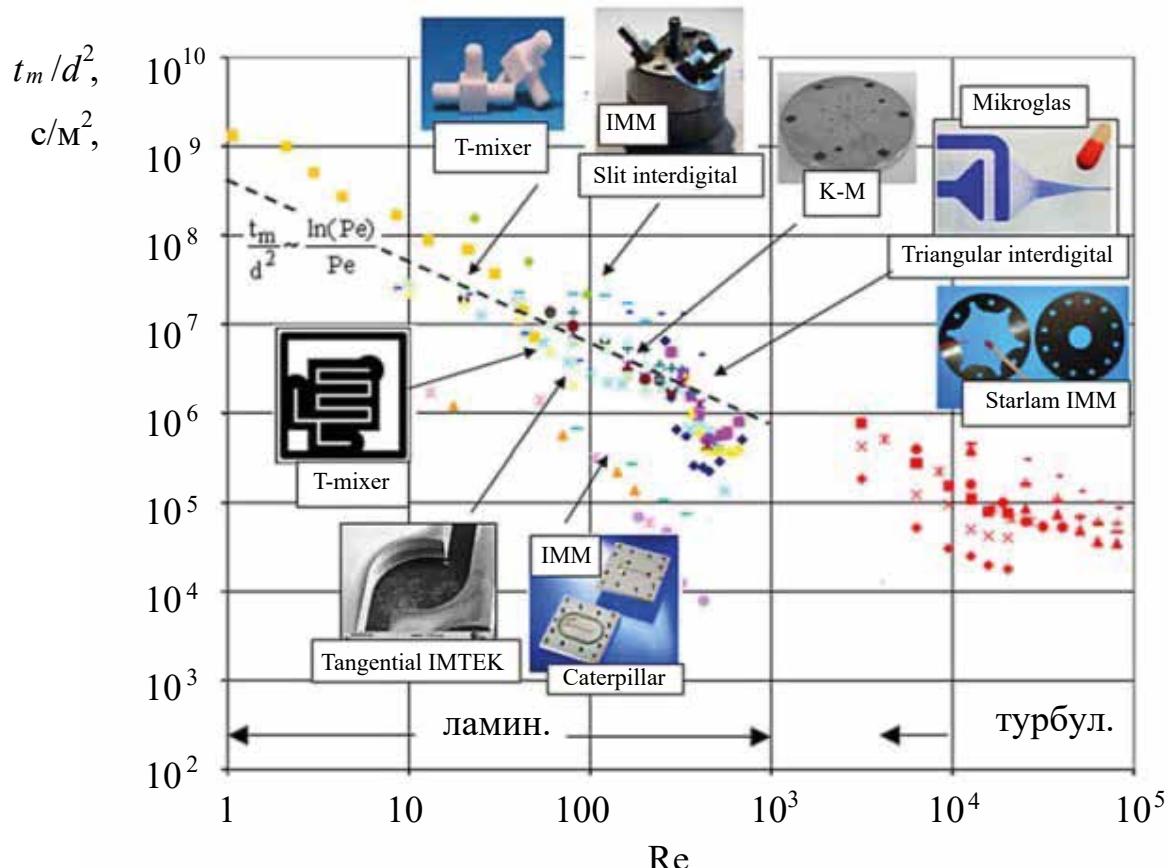


Рис. 1. Зависимость отношения времени микросмешения к квадрату характеристического размера (t_m/d^2) от числа Рейнольдса для восьми типов микросмесителей [18]. Штриховая линия соответствует формуле (7).

С учетом определения показателя (5) формула (6) для ламинарного режима течения была скорректирована в работе [18] и приобрела вид:

$$t_{diff+shear} = \frac{d}{8U\eta} \ln(1.52Pe\eta), \quad (7)$$

где U – средняя скорость в микроканале, м/с; с учетом того, что число Пекле Pe находится в пределах от 10^3 до 10^6 , а η составляет несколько процентов, окончательно получено [18]:

$$t_{diff+shear} \sim \frac{d}{8U} Pe^{0.15} \eta^{-0.85}. \quad (8)$$

Выражение (8) показывает, что время микросмешения практически обратно пропорционально показателю эффективности смешения η . Таким образом, для заданного размера микроканала и скорости жидкости конструкция микросмесителя (микрореактора) является определяющей в максимизации эффективности смешения, т.е. минимизации времени смешения [18].

В указанной работе признается решающая роль геометрии аппарата в эффективной трансформации энергии в микрореакторах.

Штриховая линия на рис. 1 соответствует формуле (7), которая справедлива при $Re < 1000$ для случая очень больших чисел Шмидта $Sc \gg 1$ при диффузионно-сдвиговом механизме переноса. Такой механизм переноса предполагает деформацию элементов жидкости сдвиговыми напряжениями в ламинарном потоке, приводящую к вытягиванию элементов жидкости и к уменьшению диффузионного пути. Следует отметить, что представленные на рис. 1 экспериментальные результаты отклоняются от теоретической линии ($t_m/d^2 = f(Re)$) до одного десятичного порядка в область больших значений и до двух порядков в область меньших значений. Такое значительное отклонение может быть связано с тем, что число Рейнольдса в устройствах различной геометрии не является однозначно определяющим безразмерным параметром; кроме того, в устройствах различной геометрии при равных числах Рейнольдса (и даже при равной удельной скорости диссипации энергии) условия смешения существенно различаются.

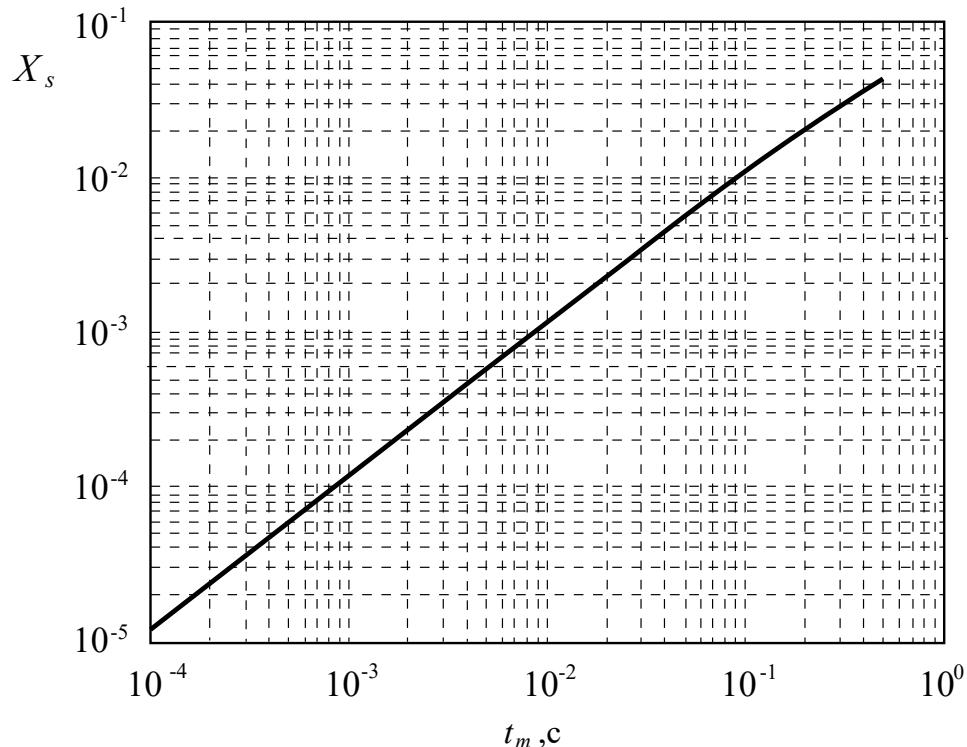


Рис. 2. Связь между индексом сегрегации X_s и временем смешения t_m в микрореакторах при использовании йодид-иодатной методики [18].

При анализе качества микросмешения информацию, приведенную на рис. 1, полезно сопоставить с данными (рис. 2), полученными в той же работе [18] с использованием йодид-иодатной методики [19–22].

Сопоставление указанных данных демонстрирует связь между числом Рейнольдса Re , временем микросмешения t_m и индексом сегрегации X_s . Например, при $Re = 1000$ и диаметрах микроканала $d = 1$ мм и $d = 0.1$ мм по линии, представленной в работе [18], находим $t_m \approx 1$ с и $t_m \approx 0.01$ с соответственно. По кривой в работе [18] при этих значениях времени микросмешения индекс сегрегации равен $X_s \approx 0.08$ и $X_s \approx 0.001$.

Для сравнения: в микрореакторах со сталкивающимися струями MRFIJ с диаметром струй 0.5–2 мм нами получены значения $X_s \approx 0.001$ [23], а в микрореакторах с интенсивно закрученными потоками MRISF-1, MRISF-2 с характерным диаметром (диаметром горловины) 2.4 мм достигнуты значения $X_s \approx 0.002$ [24], способствовавшие синтезу наночастиц различных неорганических веществ [15], а в микрореакторе с встречными закрученными потоками MRISF-CC $X_s \approx 0.0047$ (при других концентрациях серной кислоты) [24]. Высокое качество микросмешения, достигаемое в микрореакторах новых типов, под-

тверждено в ряде синтезов [9, 24]. Сравнение потоков с однократной закруткой и встречных закрученных потоков показало, что в последнем случае при сопоставимых условиях индекс сегрегации примерно в 10 раз ниже [25].

Таким образом, микрореакторы MRFIJ, MRISF-1, MRISF-2 и MRISF-CC позволяют достичь высокого качества микросмешения даже при поперечном размере узкой части аппарата (горловины) порядка 2–3 мм.

Пример 2. Газожидкостные реакторы.

Удельная поверхность контакта фаз при массовом барботаже (на основе теории локально изотропной однородной турбулентности) [26]:

$$a = \frac{S}{V_{app}} = 0.5 \left(\frac{\rho_L^3 \epsilon_{av}^2}{\sigma^3} \right)^{0.2} \phi^{0.35} \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0.25}. \quad (9)$$

Коэффициент массоотдачи поверхностный при барботаже может определяться по соотношению [26]:

$$k_L = 0.24 \sqrt{D_L \left(\frac{\rho_L \epsilon_{av}}{\mu_L} \right)^{0.5}}. \quad (10)$$

Хотя в литературе представлено довольно большое количество соотношений, связывающих удельную поверхность a и коэффициенты

массоотдачи $k_L, k_L a$ (или число Шервуда Sh) с другими числами подобия – Рейнольдса, Вебера, Шмидта, формулы (9), (10) напрямую отражают связь между удельной скоростью диссипации энергии, удельной поверхностью и поверхностным коэффициентом массоотдачи.

В работе [1] представлен обзор трех уровней смещения – макро (масштаб аппарата в целом), мезо (масштаб промежуточных вихрей) и микро (уровень минимальных вихрей, определяемых по теории Колмогорова). Показано, что на всех трех уровнях удельная скорость диссипации энергии оказывает непосредственное влияние на характеристики смещения.

Отметим, что в эрлифтных аппаратах средний диаметр пузырей составляет $d_{32} = 14-18$ мм, а в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами – турбинными мешалками $d_{32} = 4.5$ мм [27], что в соответствии с формулой (9) характеризует энергетические характеристики этих аппаратов.

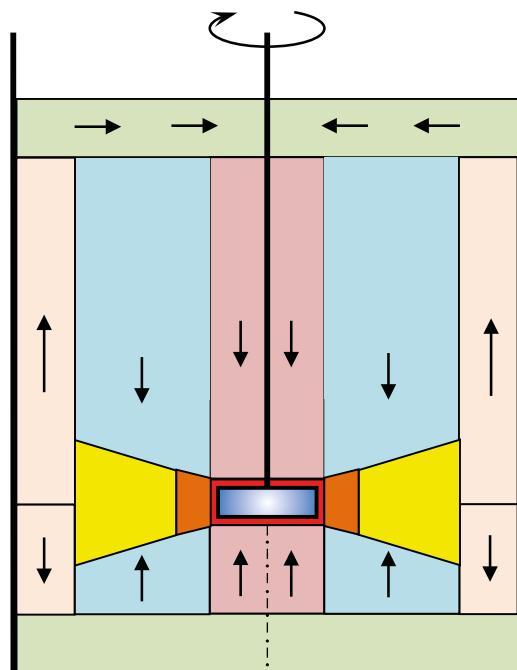
С другой стороны, для аппарата с турбинной мешалкой – одной из наиболее частой применяемых для диспергирования газа в жидкости – в работе [28] показано, что распределение удельной скорости диссипации энергии по объему крайне неравномерное (рис. 3): максимальное значение ε_{loc} (ε_i на рис. 3), отнесенное к среднему $\Phi_i = \varepsilon_{loc}/\varepsilon_{av} = \varepsilon_i/\varepsilon_{av}$, достигает $\Phi_i = 34$ для зоны непосредственно вокруг мешалки, при этом

доля объема этой зоны составляет всего 0.0073, т.е. меньше 1%. При этом в трех периферийных зонах с долей объема 0.29, 0.343 и 0.195 получено $\Phi_i = 0.56, 0.092$ и 0.073 соответственно. В зонах вокруг мешалки и рядом с ней (красная, оранжевая и желтая зоны на рис. 3) с общим относительным объемом 0.092 (9.2%) выделяется 70.7% от общего количества энергии (в Вт).

Высокая неравномерность распределения энергии по объему аппарата с мешалкой обуславливает и неравномерное распределение размеров пузырей по объему аппарата: пузыри, попадающие в зоны мощного воздействия, наиболее интенсивно диспергируются, но вне этих зон происходит их коалесценция. То же самое относится и к коэффициенту массоотдачи, как следует из формулы (10).

Таким образом, даже в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами, в которых гидродинамическую обстановку принято считать достаточно интенсивной, высокая неравномерность распределения энергии является причиной недостаточно высоких значений объемных коэффициентов массопереноса.

В связи с растущей потребностью интенсивного растворения газов в жидкостях, например, в биотехнологических процессах, где бактериальная масса потребляет растворенные газы (в частности, кислород), процесс массообмена между газом и жидкостью является ключевой задачей.



Φ_i – скорость диссипации энергии, отнесенная к среднему значению

$V_{rel,i}$ – относительный объем зоны

$\Phi_i = \varepsilon_i/\varepsilon_{av}$	$V_{rel,i} = V_i/V_{tot}$
$\Phi_i = 0.073$	$V_{rel,i} = 0.1950$
$\Phi_i = 0.092$	$V_{rel,i} = 0.3428$
$\Phi_i = 0.56$	$V_{rel,i} = 0.2898$
$\Phi_i = 1.1$	$V_{rel,i} = 0.0803$
$\Phi_i = 4.6$	$V_{rel,i} = 0.0755$
$\Phi_i = 12$	$V_{rel,i} = 0.0093$
$\Phi_i = 34$	$V_{rel,i} = 0.0073$

Рис. 3. Распределение по зонам реактора с турбинной мешалкой относительной скорости диссипации энергии ($\Phi_i = \varepsilon_i/\varepsilon_{av}$) и относительного объема зон $V_{rel,i}$ (использованы данные из работы [28]).

Другими словами, скорость растворения газов лимитирует интенсивность роста микроорганизмов.

В связи с этим разработка эффективных методов интенсификации процессов диспергирования пузырей и растворения газа в жидкости является актуальной задачей, равно как и обеспечение высококачественного микромешения в микрореакторах.

В данной статье рассматриваются общие подходы к интенсификации смешения и рационального распределения энергии для двух указанных процессов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В результате выполненного во вводной части данной статьи анализа для достижения высокой эффективности аппаратуры, где смешение играет существенную роль, по нашему мнению, необходимо обеспечить учет, по крайней мере, трех ключевых параметров, присущих, с одной стороны, конкретному процессу, с другой — характерных для аппаратуры, используемой для проведения данного процесса. Эти три фактора можно условно назвать следующим образом: временной; фазовый; энергетический. В соответствии с указанными факторами нами предложена следующая классификация массообменных процессов.

I. По соотношению времен:

сопоставимость трех временных масштабов химико-технологических процессов (самого широкого спектра — как массообменные процессы без протекания химической реакции — абсорбция, адсорбция, экстракция, экстрагирование и

т.д., так и с протеканием химической реакции — гомофазные или гетерофазные):

время реакции τ_r или процесса в целом τ_{proc} ;

время пребывания в аппарате τ_{res} ;

время пребывания в зоне интенсивного воздействия τ_{act} (для гомофазных процессов — время интенсивного смешения τ_{mix}).

В табл. 1 представлена классификация некоторых типичных процессов по соотношению между их продолжительностью и временем интенсивного смешения.

Данный признак позволяет соотносить временные масштабы процессов. В литературе обычно принято сопоставлять два параметра — τ_r и τ_{res} , но τ_{res} является лишь среднеинтегральной характеристикой и не отражает характер воздействия на обрабатываемую среду с достаточной полнотой. В данной работе особое внимание уделяется локальным показателям, в том числе параметру τ_{act} (или τ_{mix}).

II. По числу фаз, участвующих в процессе:

гомофазные (число фаз $\Phi = 1$);

гетерофазные (число фаз $\Phi > 1$).

Для гомофазных процессов в большинстве случаев необходимо создавать высокое качество перемешивания на всех уровнях (макро-, мезо- и микроуровни [1]). Для гетерофазных процессов возникает необходимость в создании развитой межфазной поверхности и интенсификации межфазного массопереноса. С точки зрения организации процесса требования к аппаратурному оформлению в этих двух случаях довольно существенно различаются.

При работе с дисперсной твердой фазой во многих случаях необходимо обеспечить ее су-

Таблица 1. Классификация процессов по соотношению между их продолжительностью и временем интенсивного смешения

Группа процессов	Желательное соотношение между τ_{proc} и τ_{act}	Примеры процессов	Нежелательные явления при нарушении соотношения между τ_{proc} и τ_{act}
I	$\tau_{proc} \approx \tau_{act}$	Процессы с умеренной скоростью: растворение твердых частиц, жидкостная экстракция, абсорбция хорошо растворимых газов, в том числе процессы, совмещенные с химическими реакциями	Чрезмерные затраты энергии при $\tau_{proc} \gg \tau_{act}$. Неполное протекание процесса при $\tau_{proc} \ll \tau_{act}$.
II	$\tau_{proc} \ll \tau_{act}$	Быстропротекающие реакции, например, формирование наночастиц при изменении pH раствора (коосаждение)	Агломерация и агрегация наночастиц, образование побочных продуктов. Чрезмерные затраты энергии при $\tau_{proc} \geq \tau_{act}$
III	$\tau_{proc} \gg \tau_{act}$	“Медленные” процессы, включая реакции по синтезу органических продуктов, биохимические, экстрагирование	Неполное протекание процесса при $\tau_{proc} \leq \tau_{act}$

спендирование, а иногда — и относительно высокую равномерность распределения по высоте аппарата. Если речь идет о внутридиффузационных процессах (пропитке, экстрагировании), необходимо дополнительно учесть динамику жидкости в поровом пространстве капиллярно-пористых частиц.

III. По необходимому для данного процесса уровню удельной скорости диссипации энергии (локальной ε_{loc} и средней по объему ε_{av}) (табл. 2):

низкий уровень ε_{loc} или ε_{av} ,
средний уровень ε_{loc} или ε_{av} ,
высокий уровень ε_{loc} или ε_{av} .

Сразу отметим, что в общем случае три фактора можно считать независимыми, хотя временной фактор (а именно τ_{act}) может в некоторой степени коррелировать с энергетическим фактором (ε_{loc}), см. обсуждение ниже.

Величины τ_{proc} и τ_r можно условно назвать “внутренним” временем процесса, поскольку они относятся к процессу, исходя из требований к степени превращения, степени извлечения или поглощения либо аналогичных показателей. Эти величины по определению не связаны с аппаратом, в котором проводится данный процесс.

Время τ_{res} и τ_{act} — две разновидности “внешнего” для процесса времени, т.е. времени, связанного с воздействием на обрабатываемую среду в аппарате. Первое из них τ_{res} — полное время воздействия, второе τ_{act} (или τ_{mix}) — продолжительность эффективного воздействия.

Многие гомофазные процессы не нуждаются в особых мерах по повышению эффективности; например, смешение газов происходит довольно быстро в силу высоких коэффициентов диффузии газов и больших скоростей, обуслав-

ливающих конвективное смешение. Тем не менее существуют гомофазные процессы, требующие повышенной интенсивности смешения, в том числе на микроуровне [29]. К ним можно отнести растворные методы синтеза, в том числе: золь-гель метод, метод химического соосаждения, гидротермальный метод, метод замены растворителя. В ряде работ показано, что в методе химического соосаждения улучшение качества микросмешения является ключевым фактором, определяющим чистоту получаемых продуктов (т.е. отсутствие примесных фаз), размер получаемых частиц [1, 9, 24].

Для гетерофазных процессов к требованиям по высокому качеству смешения в сплошной фазе добавляется необходимость интенсивного смешения в дисперсной фазе (для систем Ж-Ж и Ж-Г), супендирования (для систем Ж-Т), а также интенсивный межфазный массоперенос (рис. 4).

Отметим, что уровни локальной ε_{loc} и средней по объему ε_{av} удельной скорости диссипации энергии могут существенно (на несколько порядков) отличаться в объеме одного и того же аппарата при фиксированных условиях [9, 19, 23, 29–31].

Обычно в литературе в качестве “внешнего” времени используется среднее время пребывания в аппарате τ_{res} . Вместе с тем хорошо известно [32], что кривые распределения времени пребывания могут иметь очень большую дисперсию, особенно при наличии интенсивных возвратных течений в объеме аппарата. Это означает, что среднее время пребывания не является полной и адекватной характеристикой аппарата.

В общем случае на τ_{proc} влияют как диффузионная составляющая, так и кинетика реакций. На практике эти два фактора — диффузионный

Таблица 2. Примеры процессов при различных сочетаниях уровней локальной ε_{loc} и средней по объему ε_{av} удельной скорости диссипации энергии

		Уровень ε_{av}		
		низкий	средний	высокий
Уровень ε_{loc}	низкий	процессы в кинетической области (пример — барботажные колонны)	вспомогательные процессы (подготовка растворов солей и т.п.)	процессы с однократным диспергированием капель и пузырей (низкие требования к $k_L a$)
	средний	процессы с умеренной кинетикой (пример — тарельчатые колонны)	процессы с супендированием твердой фазы	процессы с диспергированием и редиспергированием капель и пузырей (умеренные требования к $k_L a$)
	высокий	быстрые и сверхбыстрые реакции (пример — соосаждение при синтезе субмикронных частиц)	экстрагирование из твердой фазы (пример — пульсационные экстракторы)	процессы с диспергированием и редиспергированием капель и пузырей (высокие требования к $k_L a$)



Рис. 4. Диаграмма преобразования энергии, вводимой в системы со сплошной жидкой фазой (жидкость-жидкость, жидкость-газ, жидкость-твердое) с учетом необходимости формирования межфазной поверхности.

и кинетический – должны быть одного порядка. Иначе, при недостаточной скорости диффузионных процессов скорость подвода веществ к зоне реакции будет недостаточной, что не только ограничивает общую скорость процесса, но может также привести к образованию побочных продуктов (в результате отличающихся скоростей диффузии для различных реагентов). Если же скорость диффузионных процессов будет существенно выше скорости химической реакции (так называемая кинетическая область), то это означает как минимум избыточную скорость конвективного переноса, на создание которого затрачивается излишняя энергия.

Это означает, что сопоставление τ_{proc} и τ_{res} имеет довольно поверхностный характер, и для таких процессов, к которым предъявляются высокие требования по выходу, селективности, энергозатратам и другим показателям, не очень подходит.

По этой причине, по нашему мнению, наряду со средним временем пребывания τ_{res} при оценке характеристик аппаратуры необходимо использовать другой временной масштаб – продолжи-

тельность интенсивного воздействия τ_{act} (для гомофазных процессов – время интенсивного смешения τ_{mix}). Этот показатель, в свою очередь, связан со скоростью диссипации энергии, и эта связь будет обсуждаться ниже.

В табл. 2 приведены примеры сочетания уровней локальной ε_{loc} и средней по объему ε_{av} удельной скорости диссипации энергии при наличии трех уровней каждого из параметров ε_{loc} и ε_{av} : низкого, среднего и высокого.

При низком уровне ϵ_{av} целесообразно проводить процессы, не требующие поддержания интенсивного воздействия на жидкую фазу во всем объеме:

а) в кинетической области, тогда уровень ϵ_{loc} тоже может быть невысоким:

б) с умеренной кинетикой (протекающие в диффузионно-кинетической области), при этом уровень ε_{loc} должен быть повышенным;

в) быстропротекающие, т.е. с высокими скоростями процессов (например, быстрые и сверхбыстрые реакции), в этом случае уровень ε_{loc} должен быть наиболее высоким.

При среднем уровне ε_{av} целесообразно проводить процессы, когда объем оборудования не

очень большой (иначе пришлось бы затрачивать избыточную энергию), по уровням локальной скорости диссипации энергии:

а) при низком уровне ϵ_{loc} — вспомогательные операции, например подготовка растворов;

б) при среднем уровне ϵ_{loc} — операции, требующие повышенной концентрации энергии в локальном объеме, например суспенсирование твердой фазы;

в) при высоком уровне ϵ_{loc} — процессы, в которых необходимо преодолеть высокий потенциальный барьер, например процессы экстрагирования или диспергирования высоковязких жидкостей.

При высоком уровне ϵ_{av} целесообразно проводить процессы, когда речь идет о мини- и микромасштабном оборудовании (объем активной зоны в интервале от 10^{-1} до 10^1 мл):

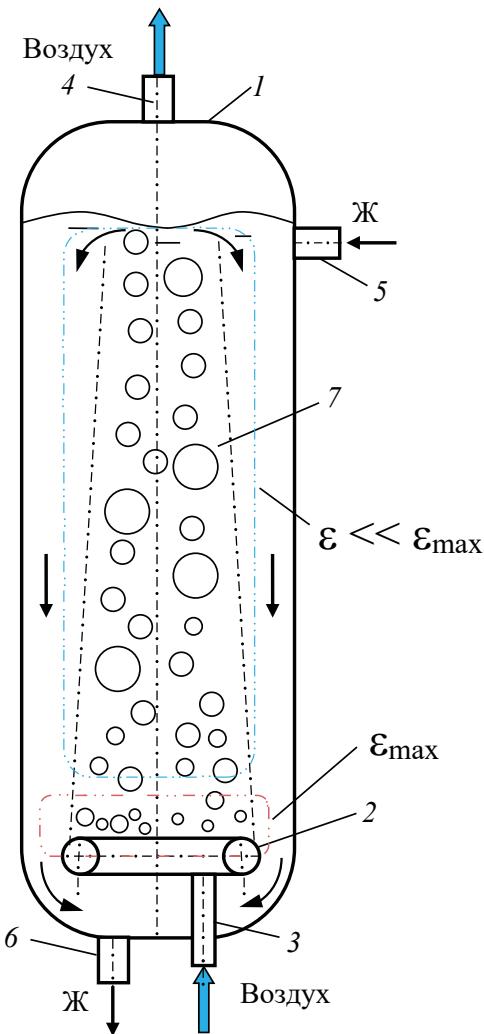


Рис. 5. Ферментатор барботажный колонный (ФГБК) $2 < H_0/D < 10$: 1 — корпус 2 — воздухораспределитель (барботер), 3, 4 — ввод и вывод воздуха, 5, 6 — ввод и вывод жидкости, 7 — зона с высоким газосодержанием.

а) при низком уровне ϵ_{loc} — операции, в которых не предъявляются требования к $k_L a$ (например, газожидкостные процессы с однократным диспергированием газа или жидкости);

б) при среднем уровне ϵ_{loc} — операции, в которых предъявляются умеренные требования к $k_L a$, например химические и биохимические реакции, сопровождающиеся диспергированием и редиспергированием капель и пузырей;

в) при высоком уровне ϵ_{loc} — процессы, в которых предъявляются высокие требования к $k_L a$, например быстропротекающие химические и биохимические реакции, в том числе гетерофазные, сопряженные с жидкостной экстракцией.

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИССИПИРУЕМОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АППАРАТОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим характер распределения диссилируемой энергии и его влияние на эффективность аппаратов трех видов: типового (на примере барботажной колонны); “идеального” с равномерно высоким распределением энергии по всему объему; улучшенного по признаку энергосбережения и повышения эффективности.

Типовой газожидкостной реактор (на примере барботажной колонны).

На рис. 5 представлена схема ферментатора барботажного колонного [31], на рис. 6 — схема ферментатора тарельчатого колонного, на рис. 7 — схема ферментатора газлифтного петлевого колонного.

Основное отличие газлифтного ферментатора — в наличии циркуляционного стакана (трубы), за счет которой организовано стабильное циркуляционное течение в аппарате.

С точки зрения распределения удельной диссипации энергии ϵ_{loc} все три аппарата, представленные на рис. 5–7, характеризуются крайне высокой неравномерностью ϵ_{loc} , что показано на всех схемах в виде двух типичных зон — зоны интенсивного диспергирования газа с ϵ_{max} и зоны со свободным движением газожидкостного потока с $\epsilon \ll \epsilon_{max}$. Следствием этого является и неравномерность распределения коэффициента массоотдачи от газа к жидкости: в зоне интенсивного диспергирования газа $(k_L a)_{loc}$ может быть на порядок и более превышать среднее по объему значение $(k_L a)_{av}$.

На рис. 8а представлен характер зависимости удельной скорости диссипации энергии ϵ от

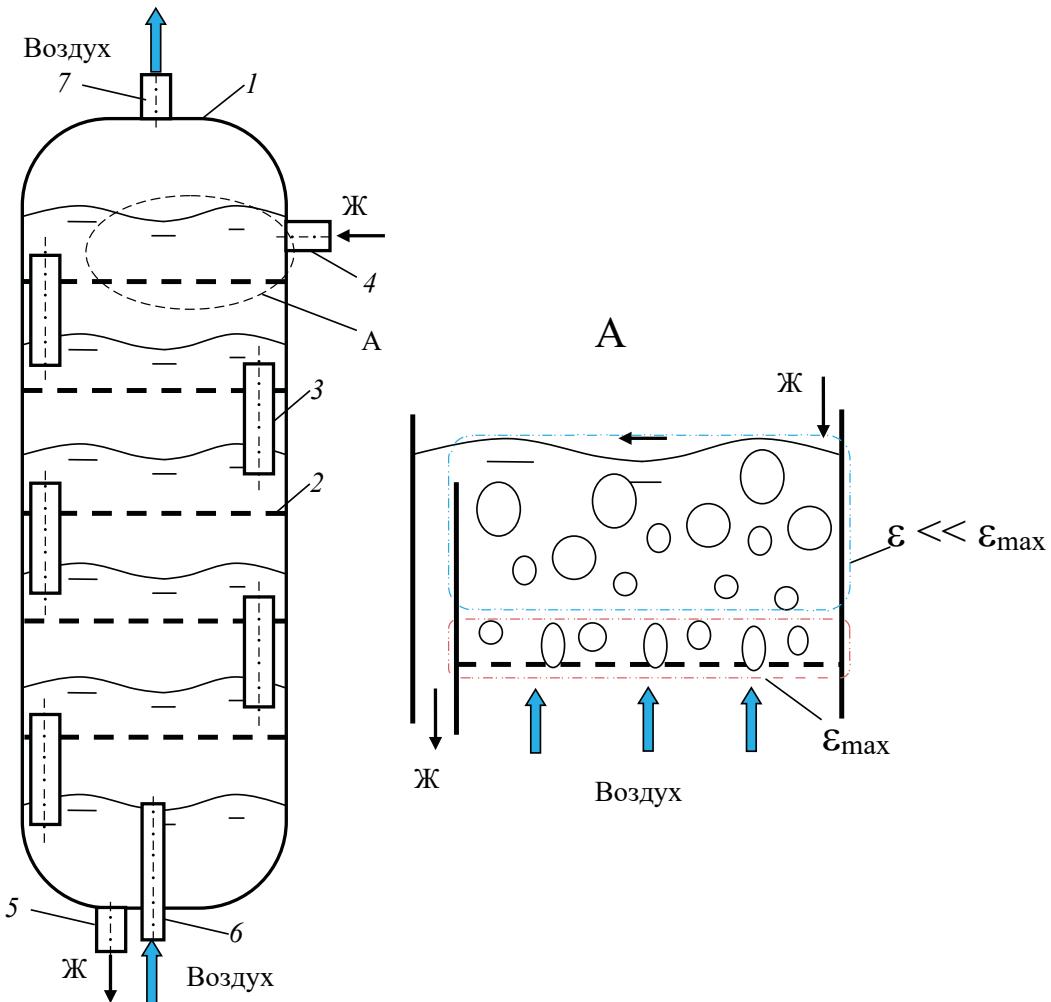


Рис. 6. Ферментатор тарельчатый колонный (ФГТК): 1 – корпус, 2 – тарелка, 3 – переливная труба, 4, 5 – ввод и вывод жидкости, 6, 7 – ввод и вывод воздуха. Красной штрихпунктирной линией обведена зона максимальных касательных напряжений, возникающих вблизи отверстий в тарелке. Выше этой зоны – диссипация энергии за счет работы выталкивающей силы при движении пузырей.

времени пребывания в аппарате τ , типичный для реальных аппаратов. Зона τ_{act} соответствует наиболее интенсивной локальной диссипации энергии $\varepsilon_{loc,max}$, например, в зоне непосредственно над барботером в момент формирования пузырей, в непосредственной близости от механического перемешивающего устройства, инжектора, струи, отверстий в решетке тарельчатого контактного элемента.

Газ попадает в зону наиболее высоких значений удельной скорости диссипации энергии $\varepsilon_{loc,max}$ (активную зону), где происходит его интенсивное дробление, а также и наиболее интенсивный массоперенос. По данным работы [32], в зоне формирования и на некотором расстоянии от нее происходит перенос 70–90% от общего количества перенесенного вещества. Эти значения подтверждают тот факт, что активная зона

играет наиболее значимую роль в массопереносе, а остальной объем аппарата оказывает слабое влияние на процесс.

Количество энергии, диссирируемой в активной зоне типичного реактора на единицу массы обрабатываемой среды (Дж/кг):

$$E_{max0} = \varepsilon_{loc,max0} \cdot \tau_{act}, \quad (11)$$

где $\varepsilon_{loc,max0}$ – локальное (максимальное) значение удельной скорости диссипации энергии в активной зоне, Вт/кг, τ_{act} – время пребывания в активной зоне, с.

В среднем по объему реактора количество диссирируемой энергии на единицу массы (Дж/кг):

$$E_{tot0} = \varepsilon_{av0} \cdot \tau_{res}. \quad (12)$$

Удельная мощность (удельная скорость диссипации энергии) на единицу объема (Вт/м³),

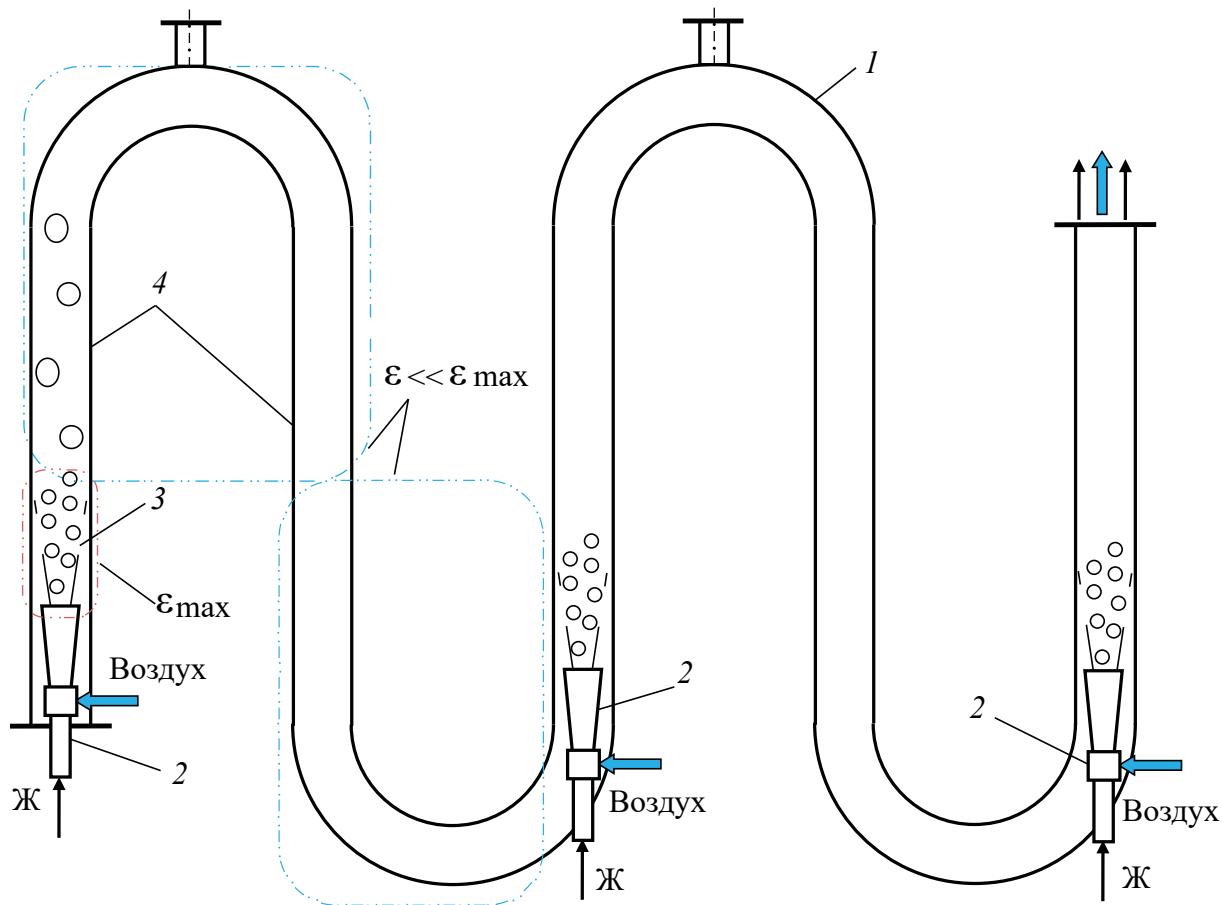


Рис. 7. Ферментатор газлифтный петлевой колонный (ФГПК): 1 – корпус, 2 – блок эжектирования воздуха, 3 – зоны интенсивного диспергирования газа, 4 – зоны со свободным движением газожидкостного потока.

рассеиваемая на единицу объема, определяется соотношениями:

– для активной зоны:

$$N_{\text{vmax0}} = \rho \epsilon_{\text{loc,max0}}, \quad (13)$$

– в среднем по объему реактора:

$$N_{\text{tot0}} = \rho \epsilon_{\text{av0}} \cdot \ll N_{\text{vmax0}}. \quad (14)$$

Удельная объемная мощность N_{vmax0} в активной зоне существенно выше, чем в среднем по объему N_{tot0} .

Рассмотрим несколько показателей, характеризующих неравномерность распределения диссирируемой энергии по объему аппарата.

1) Доля объема активной зоны

$$\gamma_{\text{act}} = V_{\text{act}} / V_{\text{tot}}. \quad (15)$$

При $\gamma_{\text{act}} \rightarrow 1$ практически во всем объеме аппарата энергия диссирируется с высокой скоростью (рис. 8б), при $\gamma_{\text{act}} \rightarrow 0$ активная зона занимает крайне незначительную часть объема.

2) Степень (индекс) неравномерности распределения энергии – отношение максимально-

го значения удельной диссириации энергии E_{max} к среднему по объему аппарата значению E_{tot} :

$$IRE1 = E_{\text{max}} / E_{\text{tot}}. \quad (16)$$

Чем выше значение $IRE1$, тем существенней отличается уровень энергии в активной (энергонасыщенной) зоне от среднего значения (рис. 8а). С точки зрения организации процессов в многофазных средах чрезмерно высокие значения $IRE1$, очевидно, означают снижение локальной интенсивности массопереноса.

3) Альтернативно может использоваться второй показатель неравномерности распределения энергии – отношение максимального значения удельной диссириации энергии E_{max} к минимальному, т.е. к удельной диссириации энергии в пассивной зоне E_{pas} :

$$IRE2 = E_{\text{max}} / E_{\text{pas}}. \quad (17)$$

Отношение энергии, введенной в активную зону аппарата, к общим затратам энергии в аппарате, определяемое по формуле:

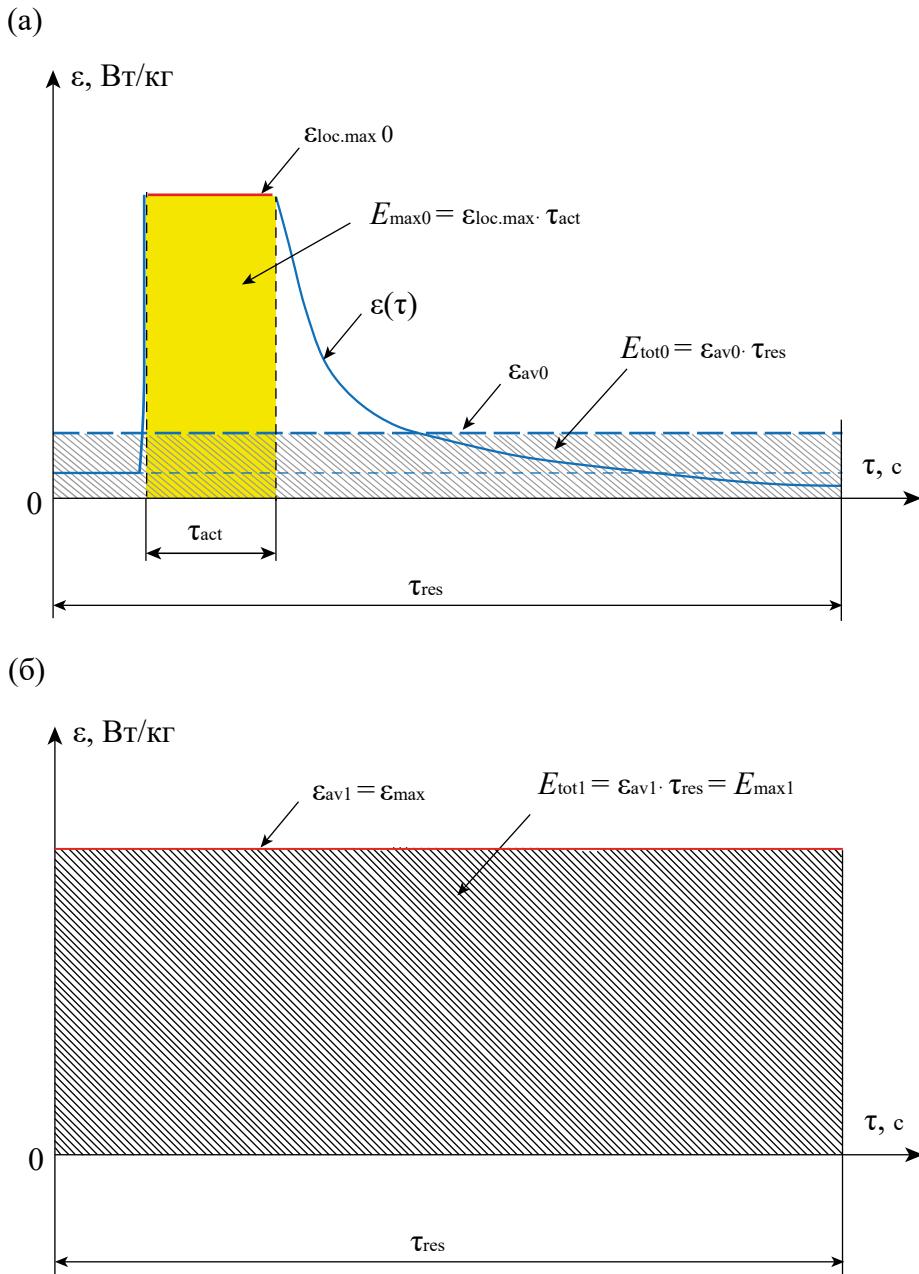


Рис. 8. Типичный характер зависимости удельной скорости диссипации энергии ε от времени пребывания в аппарате τ в реальных аппаратах (а) и в аппарате с равномерно высокой удельной скорости диссипации энергии ε (б). Зона τ_{act} соответствует наиболее интенсивной локальной диссипации энергии $\varepsilon_{loc,max}$.

$$\eta_E = \frac{E_{max} \rho_{act} V_{act}}{E_{tot} \rho_{av} V_{tot}} \approx \frac{E_{max} V_{act}}{E_{tot} V_{tot}} = \gamma_{act} \frac{E_{max}}{E_{tot}} = \gamma_{act} IRE1. \quad (18)$$

Финальная формулировка в соотношении (18) записана в предположении о том, что плотность в активной зоне и в среднем по объему аппарата примерно одинаковы. В знаменателе формулы (18) – количество энергии, диссириру-

емой в среднем по объему, т.е. сумма удельных энергий, диссирированных в активной и в других (пассивных) зонах аппарата. Отметим, что значение η_E является недостаточно информативным индикатором, поскольку представляет собой произведение показателей, определяемых по формулам (15) и (16), первый из которых может быть существенно меньше единицы ($\gamma_{act} \ll 1$), а второй – напротив, существенно выше единицы ($IRE1 \gg 1$). Произведение таких значений γ_{act}

и $IRE1$ приводит к $\eta_E \approx 1$, что неудобно для количественного сопоставления двух аппаратов.

Расчет для барботажного аппарата с высотой жидкости 10 м при средней скорости пузырей 0.23 м/с дает значение времени пребывания $\tau_{res} = 43.5$ с, а время $\tau_{act} = 0.122$ с, т.е. $\tau_{res}/\tau_{act} = 357$. При этом $E_{pas0} = 1.785 \cdot 10^{-5}$ Дж/кг, а $E_{max0} = 138, 327$ и 638 Дж/кг при скорости газа в отверстиях барботера соответственно 15, 20 и 25 м/с (табл. 3).

Значение средней по объему аппарата удельной энергии рассчитывали по формуле:

$$E_{tot0} = \gamma_{pas} E_{pas0} + \gamma_{act} E_{max0}. \quad (19)$$

Для барботажного аппарата доля объема активной зоны γ_{act} чрезвычайно мала (по нашей оценке 1.26×10^{-5}), значение $E_{tot0} = 1.75, 4.13$ и 8.05 мДж/кг.

Таким образом, для барботажного аппарата уровень затрат энергии в основном объеме (E_{tot0}) существенно, почти на 5 порядков, ниже затрат энергии в зоне барботера (E_{max0}) ($IRE1 \approx 7.9 \cdot 10^4$). Это означает, что значительная часть объема аппарата (более 99.99 %) не используется для совершения полезной работы, а процессы массопереноса в ней существенно замедляются, т.е. основной объем барботажной колонны используется крайне неэффективно. Как следует из формул (9) и (10), удельная поверхность пропорциональна $a \sim \varepsilon_{av}^{0.4}$, а поверхностный коэффициент массоотдачи $k_L \sim \varepsilon_{av}^{0.25}$, следовательно, $k_L a \sim \varepsilon_{av}^{0.65}$. Отметим, что аналогичные соотношения могут быть записаны и для локальных значений $a, k_L, k_L a$ в соответствующих зонах аппарата – активной и пассивной.

Значения $k_L a$, представленные в последней строке табл. 3, найдены по формуле (10) и соответствуют данным, опубликованным в работе [33].

Аналогичная ситуация наблюдается и для других типовых аппаратов, где максимум диссирируемой энергии сосредоточен в зоне ввода газа – эрлифтных, тарельчатых, с механическими перемешивающими устройствами, с использованием эжекторов.

“Идеальный” газожидкостной реактор с равномерно высоким распределением энергии по всему объему.

Схема “идеального” газожидкостного реактора, в котором вводимая энергия распределена равномерно по всему объему, представлена на рис. 8б.

“Идеальным” такой аппарат назван условно, поскольку высокий уровень вводимой энергии предполагает и высокий уровень массопереноса в нем, распределенный по всему объему.

В этом случае удельная мощность на единицу объема (Вт/м³), рассеиваемая в объеме всего аппарата, определяется соотношением:

$$N_{tot1} = N_{max1} = \varepsilon_{av1} \cdot \rho = \varepsilon_{max} \cdot \rho. \quad (20)$$

Количество энергии, диссирируемой в активной зоне “идеального” реактора на единицу массы обрабатываемой среды (Дж/кг):

$$E_{tot1} = \varepsilon_{av1} \cdot \tau_{res} = \varepsilon_{max} \cdot \tau_{res} = E_{max1}. \quad (21)$$

Это означает, что такой аппарат будет потреблять существенно больше энергии, чем “типовий” реактор (например, барботажный, эрлифтный или с механической мешалкой). Поскольку, как следует из значений $IRE1$ в табл. 3, основная часть энергии приходится на зону с максимальной диссипацией ε_{max} по сравнению с барботажным аппаратом, увеличение потребляемой энергии для такого реактора определяется увеличением среднего по объему аппарата значения E_{tot} до уровня E_{max} ($E_{tot} = E_{max}$), т.е. $IRE1 = 1$. Это означает, что общий рост удельной энергии составит примерно $7.9 \cdot 10^4$ раз по сравнению с барботажным аппаратом.

Таким образом, вместо значений в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг, найденных для барботажного аппарата (значения E_{tot0} в табл. 3), в идеальном аппарате будет расходоваться порядка 140-638 кДж/кг (значения E_{max0} в табл. 3). При массе жидкости 7854 кг получим потребляемую энер-

Таблица 3. Результаты расчета параметров распределения энергии по объему для барботажной колонны при трех значениях скорости газа в отверстиях барботера

w_{barb} , м/с	15	20	25
E_{max0} , Дж/кг	138	327	638
E_{tot0} , Дж/кг	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$4.13 \cdot 10^{-5}$	$8.05 \cdot 10^{-5}$
$IRE1$	$7.856 \cdot 10^4$	$7.902 \cdot 10^4$	$7.919 \cdot 10^4$
$IRE2$	$7.716 \cdot 10^6$	$1.829 \cdot 10^7$	$3.572 \cdot 10^7$
η_E	0.990	0.996	0.998
$k_L a$, с ⁻¹	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$

гию 1–5 МДж (порядка 0.3–1.4 кВт·ч) за один цикл τ_{res} движения газа по объему аппарата.

Разумеется, такой высокий уровень затрат в пересчете на единицу получаемого продукта не-приемлем для промышленного оборудования. В связи с этим возникает вопрос о синтезе аппарата, обеспечивающего снижение затрат энергии на единицу получаемого продукта практически без снижения качества, т.е. достижения высокого уровня массопереноса.

Газожидкостные реакторы с улучшенными характеристиками энергосбережения и повышенной эффективностью.

Одним из эффективных подходов к решению этой задачи, по нашему мнению, является использование принципа дискретизации вводимой в аппарат энергии: вместо непрерывной диссипации энергии с высоким уровнем (рис. 8б) создать импульсный ввод энергии в потоке многофазной среды (рис. 9), с локализацией высокого уровня энергии $\epsilon_{\text{loc,max}}$ в небольших по объему зонах, где будет происходить диссипация энергии, а в промежутках между ними поддерживать минимальный уровень затрат энергии ϵ_{pas} .

Для процессов с формированием межфазной границы (системы жидкость–газ и жидкость–жидкость) наряду с распределением удельной скорости диссипации энергии по объему аппарата существенное влияние на процессы диспергирования и массопереноса оказывает время пребывания дисперсной фазы (пузырей, капель) между активными зонами, которое можно назвать временем “релаксации” τ_{rel} . Ниже по-

казано, что при периодическом (импульсном) воздействии на гетерогенную систему время релаксации τ_{rel} , т.е. время на коалесценцию пузырей или капель, определяет время и расстояние между двумя контактными устройствами. Расчет этого времени определяется физико-химическими свойствами сред, спецификой аппарата и условиями воздействия на газожидкостную систему и в задачу данной работы не входит.

На первый взгляд может показаться, что условия, изображенные на рис. 9, воспроизводятся в тарельчатых колонных аппаратах (рис. 6). В действительности в таких аппаратах гидродинамическая обстановка существенно лучше, чем в барботажном аппарате, поскольку на каждой тарелке происходит повторение процесса диспергирования пузырей (зона ϵ_{max}). Вместе с тем в силу того, что диссирируемая энергия представляет долю от кинетической энергии вводимого газа, уровень ϵ_{max} в барботажном аппарате, как и в тарельчатом, довольно низок, что приводит к формированию крупных пузырей ($d_{32} = 14–18$ мм) с невысокой удельной поверхностью ($a = 27–34$ м⁻¹); то же относится и к k_L . В связи с этим ожидаемый эффект массообмена от замены барботажного аппарата на тарельчатый пропорционален числу тарелок и недостаточно значителен по абсолютной величине, с учетом низких значений $k_L a$ при барботаже.

Существенно лучше гидродинамическая обстановка в газлифтном петлевом колонном аппарате (рис. 7), поскольку качество диспергирования пузырей определяется высо-

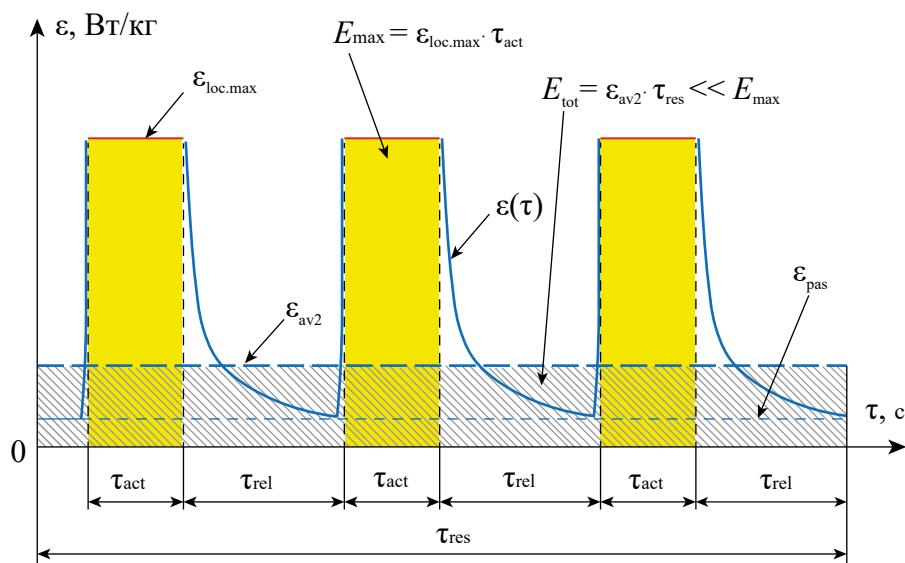


Рис. 9. Характер зависимости удельной скорости диссипации энергии ϵ от времени пребывания в аппарате τ в аппарате с повторяющимися (импульсными) воздействиями на обрабатываемую среду. Зоны τ_{act} соответствуют наиболее интенсивной локальной диссипации энергии $\epsilon_{\text{loc,max}}$.

кой кинетической энергией потока жидкости, подаваемого в блок эжектирования газа. Существенным обстоятельством для данного типа аппарата является интенсивная коалесценция пузырей в секциях 4 (зонах со свободным движением газожидкостного потока на рис. 7) между эжекторами, что требует более частого их расположения по длине аппарата. Кроме того, рассредоточенный ввод жидкости по эжекторам приводит к скачкообразному изменению приведенной скорости потока в секциях 4 за каждым эжектором, а значит и к изменению условий дробления пузырей и массообмена по секциям 4. Возможным решением здесь является ступенчатое увеличение поперечного сечения аппарата в каждой последующей секции, но

чрезмерный рост диаметра аппарата приведет к неравномерности распределения фаз по поперечному сечению.

По нашему мнению, одним из доступных решений задачи интенсификации массообмена является использование пульсационного аппарата проточного типа (ПАПТ) в системах жидкость-газ [34] и жидкость-жидкость [35]. В частности, продемонстрирован эффект удвоения удельной поверхности контакта фаз в эмульсии при вводе в нее небольшого количества инертного газа [36].

На рис. 10 представлена схема пульсационного аппарата проточного типа. Аппарат состоит из питающей емкости 1, патрубков подачи исходных компонентов 2, 3 и 4, насоса 5, трубы с пере-

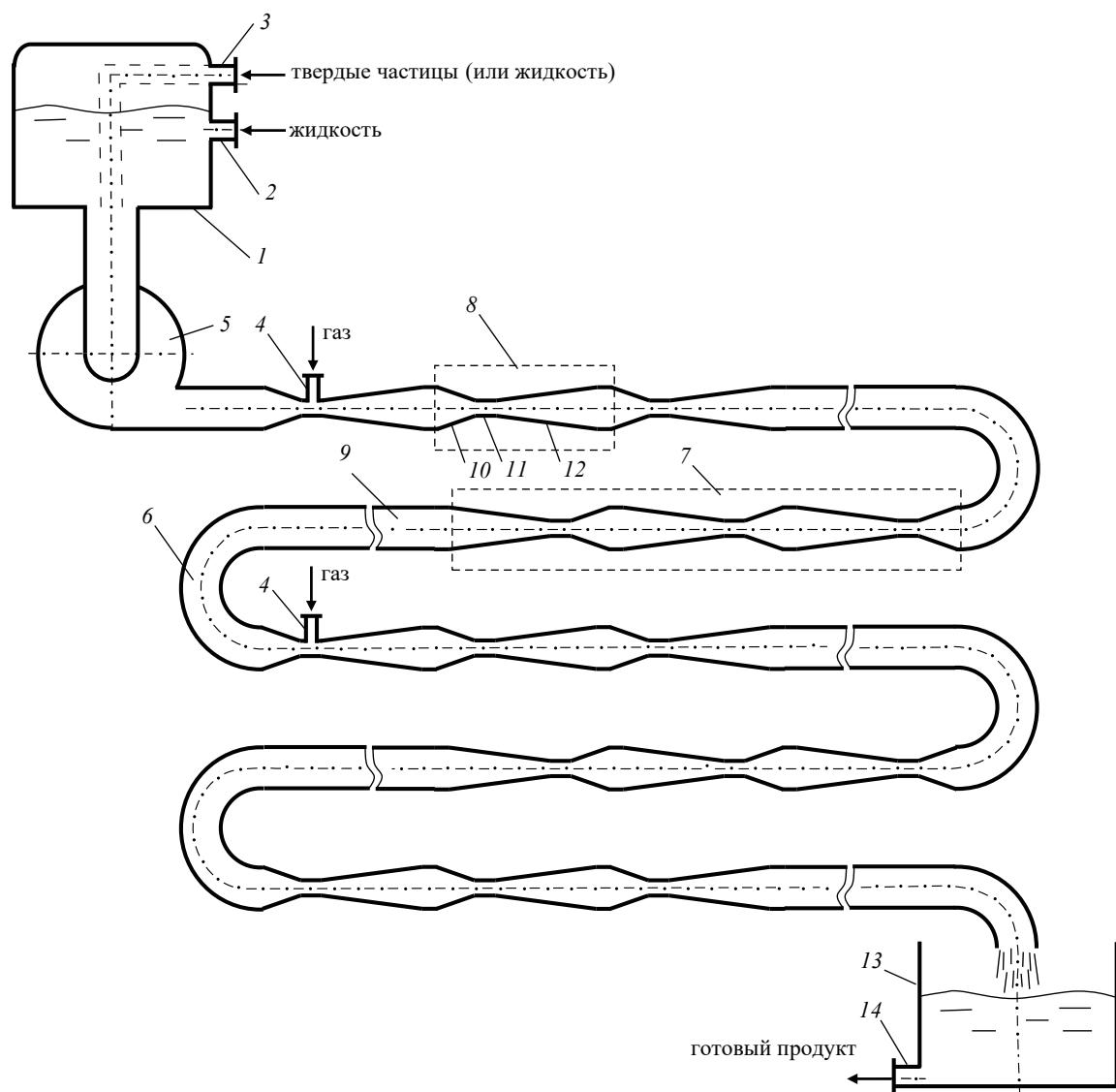


Рис. 10. Схема пульсационного аппарата проточного типа [34, 35].

менным сечением 6, которая, в свою очередь, состоит из последовательно соединенных участков 7 с периодически изменяющимся поперечным сечением, включающих несколько элементов 8 типа трубы Вентури, и чередующихся с ними участков 9 с постоянным поперечным сечением. К насосу 5 может быть параллельно подключено несколько труб 6. Элементы 8 типа трубы Вентури состоят из конфузора 10, горловины 11 и диффузора 12. Предпочтительными являются углы раскрытия конфузоров 10 в пределах от 10 до 40°, а диффузоров 12 — от 4 до 20°. Конец трубы 6 подключен к сборнику 13 готового продукта, снабженного сливным патрубком 14.

Пульсационный аппарат проточного типа обеспечивает периодический ввод энергии по схеме, показанной на рис. 9.

Как следует из графиков, представленных на рис. 11–13, благодаря импульсному вводу энергии в пульсационный аппарат проточного типа удается достичь следующих результатов:

сконцентрировать энергию в малом объеме горловин, т.е. обеспечить значения до ~ 1 кВт/кг

(на порядок выше, чем в статических смесителях Lightnin, и на два порядка выше, чем в аппаратах с мешалками, см. рис. 11 и рис. 13);

создать развитую межфазную поверхность с $d_{32} \approx 0.55$ мм, при этом удельная поверхность $a = 6\varphi/d_{32} = 654 \text{ м}^{-1}$ (при $\varphi = 6\%$), т.е. почти на порядок выше, чем в аппаратах с мешалками и в ~ 3 раза выше, чем в статических смесителях Lightnin (где средний размер пузырей составлял 1.5 мм), см. рис. 11 и рис. 13;

достичь значения объемного коэффициента массоотдачи $k_L a$ в 3–12 раз выше, чем в статических смесителях Lightnin (см. линии 1–3 и 4 на рис. 12).

При этом в пульсационном аппарате проточного типа диспергирование повторяется в каждом из элементов (редиспергирование), реализуется периодический процесс для экономии энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проанализировано влияние способа распределения вводимой в аппарат

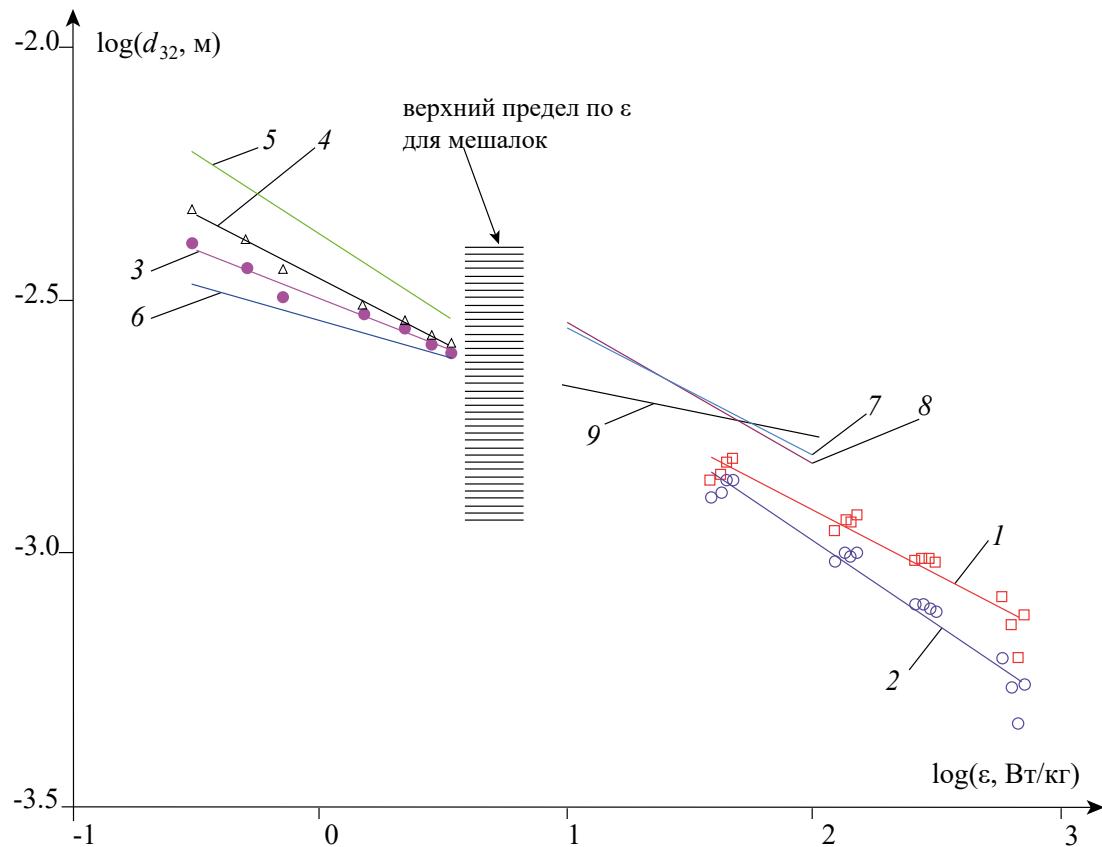


Рис. 11. Зависимости саутеровского диаметра пузырьков (d_{32} , м) от удельной скорости диссипации энергии (ϵ , Вт/кг) для пульсационного аппарата проточного типа (1–8-я секция, 2 – в среднем по ПАПТ) [35], аппарата с турбинной мешалкой (3–6), статических смесителей Lightnin (7–9) [33], 3 – данные Laakkonen и др. [37], 4 – данные Calderbank [32], 5 – корреляция Неуони при $\varphi = 6\%$ [33]; 6 – данные Alves et al. [38] для коалесцирующих систем; 7–9 – Структуры Lightnin 1–3 соответственно [33].

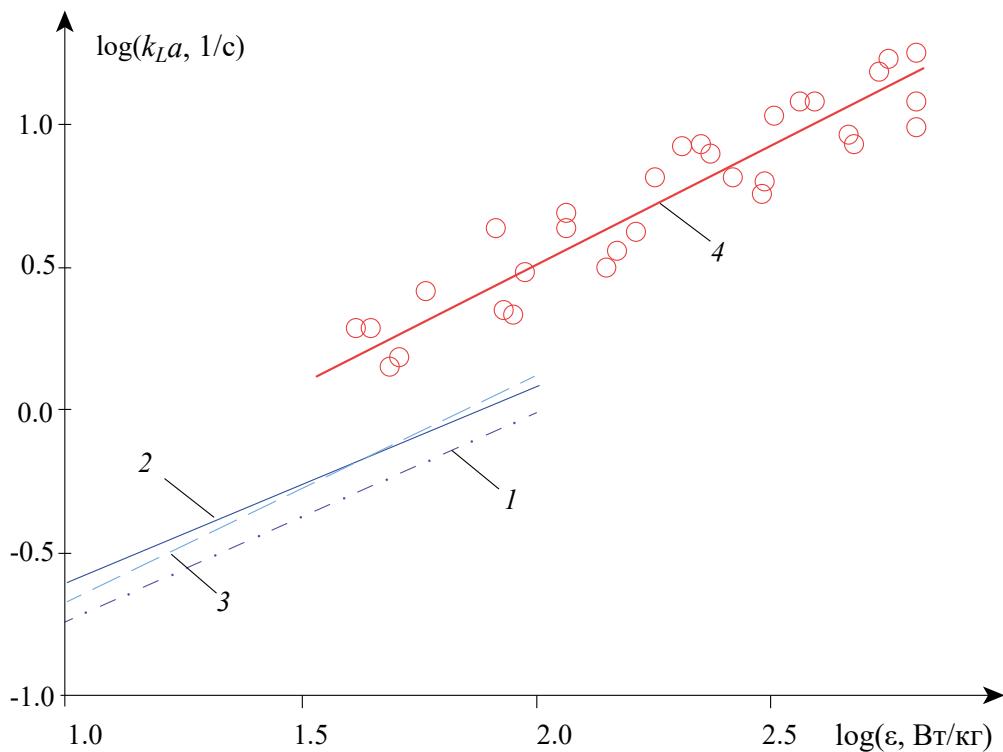


Рис. 12. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи от удельной скорости диссипации энергии (ϵ , Вт/кг): линии 1–3 – в аппарате со статическими смесителями Lightnin (структуры 1–3 соответственно) и в пульсационном аппарате пропорционального типа (линия 4) при $\varphi = 6\%$.

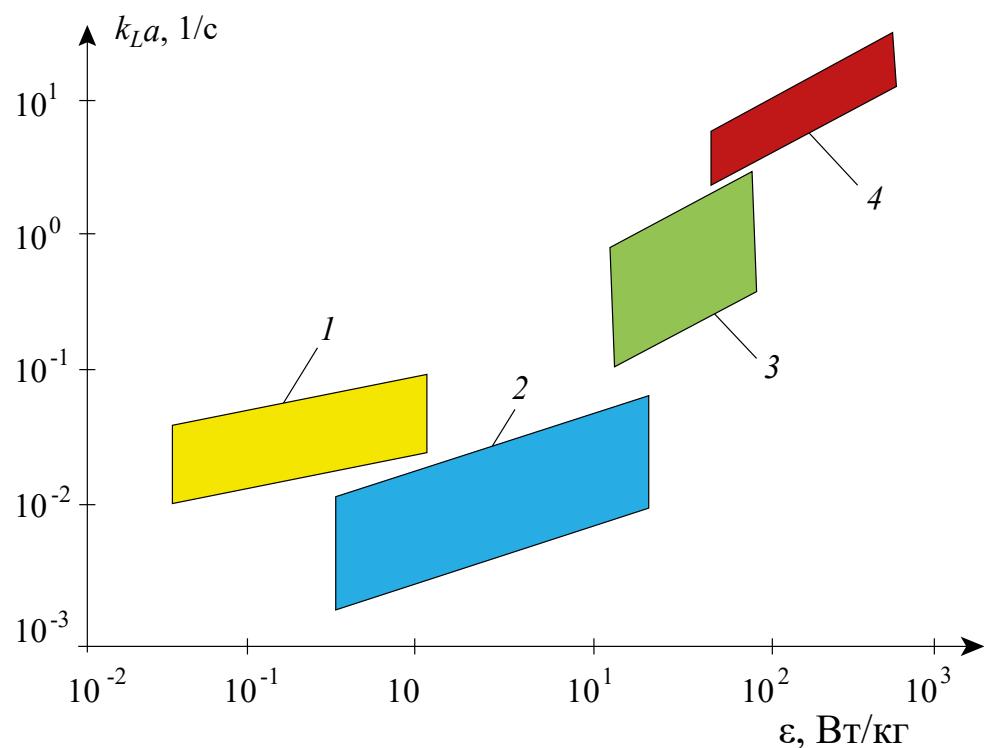


Рис. 13. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи k_La (1/c) от средней удельной скорости диссипации энергии ϵ (Вт/кг) для газожидкостных реакторов: барботажные колонны (1), аппараты с мешалками (2), статические смесители (3) и ПАПТ (4) (области 1–3 построены по данным [33], область 4 – по данным [35]).

энергии на показатели эффективности его работы. Для удобства анализа эффективности аппаратов введены несколько критериев: доля объема активной зоны γ_{act} , два индекса неравномерности распределения энергии – $IRE1$ и $IRE2$, доля энергозатрат в активной зоне аппарата в общих затратах энергии в аппарате η_E .

Анализ указанных показателей продемонстрировал, что в барботажной колонне уровень затрат энергии в основном объеме крайне низкий (почти на 5 порядков ниже затрат энергии в зоне барботера), т.е. значительная часть объема аппарата (более 99.99 %) не используется для совершения полезной работы, а процессы массо-переноса в ней существенно замедляются. Расчетные значения коэффициента массоотдачи составили $k_L a \sim 2-3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты расчета $k_L a$ согласуются с данными, опубликованными в работе [33].

Анализ “идеального” газожидкостного реактора, в котором вводимая энергия распределена равномерно по всему объему (рис. 8б), показал чрезмерный уровень затрат энергии – общий рост удельной энергии составил до $\sim 10^5$ раз по сравнению с барботажным аппаратом. При массе жидкости 7854 кг потребляемая энергия составляет 1–5 МДж (порядка 0.3–1.4 кВт·ч) за один цикл движения газа по объему аппарата.

В качестве альтернативы предлагается использовать газожидкостные реакторы с дискретным вводом энергии, к примеру, реактор, изображенный на рис. 7, которому присущи два недостатка: накопление газа по длине аппарата, интенсивная коалесценция пузырей в зонах между эжекторами.

Одним из наиболее перспективных для систем жидкость–жидкость и жидкость–газ, по мнению автора, является пульсационный аппарат проточного типа (рис. 10).

В этом аппарате осуществляется многократный, повторяющийся импульсный ввод энергии в двухфазную систему в зоне горловин (удельная скорость диссипации энергии в этой зоне может достигать около 1 кВт/кг). Периодическая диссипация энергии приводит к снижению общих энергозатрат (по сравнению с “идеальным” аппаратом с равномерным распределением энергии).

Как следует из рис. 11–12, применение ПАПТ позволяет более тонко диспергировать пузыри, поддерживать развитую удельную поверхность контакта фаз во всем объеме аппарата [35], а также увеличить объемный коэффициент массоотдачи от 3 до 12 раз по сравнению со статическими смесителями типа *Lightnin*.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Номер гранта BR18574143 “Разработка и внедрение технологии очистки подземных вод и обеспечение населения и животных аграрного предприятия питьевой водой”.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	удельная поверхность контакта фаз, 1/м;
D_L	коэффициент диффузии в жидкости, м ² /с;
E_{max}	удельное количество энергии, диссирируемой в активной зоне, Дж/кг;
E_{pas}	удельное количество энергии, диссирируемой в пассивной зоне, Дж/кг;
E_{tot}	удельное количество энергии, диссирируемой в среднем по объему реактора, Дж/кг;
$IRE1, IRE2$	коэффициенты неравномерности распределения энергии по объему аппарата (irregularity coefficient);
k_L	коэффициент массоотдачи поверхностный, м/с;
$k_L a$	коэффициент массоотдачи объемный, 1/с;
S	поверхность контакта фаз, м ² ;
V_{act}	объем активной зоны, м ³ ;
V_{pas}	объем пассивной зоны, м ³ ;
V_{app}	объем аппарата, м ³ ;
w_{barb}	скорость газа в отверстиях барботера, м/с;
γ_{act}	доля объема активной зоны, $\gamma_{act} = V_{act}/V_{tot}$;
γ_{pas}	доля объема пассивной зоны, $\gamma_{pas} = V_{pas}/V_{tot}$;
$\varepsilon_{loc,max}$	локальное (максимальное) значение удельной скорости диссипации энергии в активной зоне, Вт/кг;
ε_{av}	среднее значение удельной скорости диссипации энергии в аппарате, Вт/кг;
η_E	условный энергетический КПД аппарата;
μ	коэффициент вязкости динамический, Па·с;
ρ	плотность, кг/м ³ ;
σ	поверхностное натяжение, Н/м;
φ	объемная доля газа (газосодержание);
τ_{act}	время пребывания в активной зоне, с;
τ_{mix}	время смешения, с;
τ_{proc}	продолжительность процесса, с;
τ_{res}	время пребывания, с.

ИНДЕКСЫ

0	аппарат “базового” уровня, для сравнения;
act	активная зона;

av	среднее значение;
i	номер зоны (на рис. 3);
loc	локальное значение;
L	жидкость;
max	максимальное значение;
pas	пассивная зона;
tot	общее значение, рассчитанное по объему аппарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K.* Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives// *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. V. 46. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.003>;
2. *Bałdyga J.* Mixing and fluid dynamics effects in particle precipitation processes. *KONA Powder Part J* 2016, 33:127.
3. *Villermaux J.* Micromixing phenomena in stirred reactors. *Encyclopedia of fluid mechanics*. Houston: Gulf Publishing Company. 1986
4. *Patil S., Kate P.R., Deshpande J.B., Kulkarni A.A.* Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires// *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. I. 128711. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128711>
5. *Tanimu A., Jaenick S., Alhooshani K.* Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications// *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 792. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.161>
6. *Vacassy R., Lemaitre J., Hofmann H., Gerlings J.H.* Calcium carbonate precipitation using new segmented flow tubular reactor// *AIChE J.* 2000. V. 46. P. 1241.
7. *Zhao C.-X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J.* Nanoparticle synthesis in microreactors // *Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 66. P. 1463. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>
8. *Nightingale A.M., deMello J.C.* Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis // *Advanced Materials*. 2013. V. 25. № 13. P. 1813. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203252>
9. *Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y.* Micromixing and Co-Precipitation in Continuous Microreactors with Swirled Flows and Microreactors with Impinging Swirled Flows // *Inorganics*. 2023. V. 11. Paper 49. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020049>
10. *Paseta L., Seoane B., Julve D. et al.* Accelerating the Controlled Synthesis of Metal–Organic Frameworks by a Microfluidic Approach: A Nanoliter Continuous Reactor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V. 5 (19). P. 9405.
11. *Mu Z., Zhu Y., Li B. et al.* Covalent Organic Frameworks with Record Pore Apertures // *Journal of the American Chemical Society*. 2022. V. 144 (11). P. 5145.
12. *Stock N., Biswas S.* Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*. 2012. V. 112 (2). P. 933.
13. *Klapötke Th.M., Sabaté C.M., Stierstorfer J.* Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution // *New J. Chem.* 2009. V. 33. P. 136. <https://doi.org/10.1039/b812529e>
14. *Abiev R.Sh., Makusheva I.V.* Effect of Macro- and Micromixing on Processes Involved in Solution Synthesis of Oxide Particles in High-Swirl Microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 141. <https://doi.org/10.1134/S0040579522020014>
15. *Abiev R.Sh., Makusheva I.V., Mironova A.I.* Comparison of hydrodynamics and micromixing quality in a two-stage microreactor with intensely swirled flows and in a T-mixer // *Chem. Eng. & Proc.: Proc. Intens.* 2024. CEP 109829 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109829>
16. *Ottino J.M., Ranz W.E., Macosko C.W.* A lamellar model for analysis of liquid-liquid mixing// *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 877.
17. *Bałdyga J., Rozen A., Mostert F.* A model of laminar micromixing with application to parallel chemical reactions// *Chem. Eng. J.* 1998. V. 69. P. 7.
18. *Falk L., Commenge J.-M.* Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 405. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.045>
19. *Fournier M.-C., Falk L., Villermaux J.* A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Determination of micromixing time by a simple mixing model // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. № 23. P. 5187. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00340-5)
20. *Commenge J.-M., Falk L.* Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers // *Chem. Eng. and Proc.: Proc. Intens.* 2011. V. 50. № 10. P. 979. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.06.006>.
21. *Jasińska M.* Test reactions to study efficiency of mixing // *Chem. Process Eng.* 2015. № 36 (2). P. 171.
22. *Guichardon P., Falk L.* Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part I: experimental procedure// *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. P. 4233. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00068-3
23. *Abiev R. Sh., Sirotnik A.A.* Influence of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Microreactors with Free Impinging Jets// *Fluids*. 2020. V. 5. Iss. 4. P. 179 doi:10.3390/fluids5040179;
24. *Abiev R. Sh., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S., Gorshkova Yu.E., Tsvigun N.V., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Shilova O.A.* One step synthesis of FeOx magnetic nanoparticles in the microreactor with intensively swirling flows// *Chem. Eng. Res. and Des.* 2024. V. 205 P. 335. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.03.031>

25. *Abiev R.S., Kudryashova A.K.* Study of micromixing in a microreactor with countering intensively swirled flows. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2024. 59 (2). [Абиеv Р.Ш., Кудряшова А.К. Исследование микросмешения в микрореакторе с встречными интенсивно закрученными потоками// Теор. осн. хим. технол. 2024. Т. 59. № 2. С. 141].
26. *Соколов В.Н., Доманский И.В.* Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение, 1976.
27. *Barabash V.M., Abiev R.S., Kulov N.N.* Theory and Practice of Mixing: A Review. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52 № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S004057951804036X> [Барабаш В.М., Абиеv Р.Ш., Кулов Н.Н. Обзор работ по теории и практике перемешивания// Теор. основы хим. технол., 2018. Т. 52. № 4. С. 367. DOI: 10.1134/S0040357118040024]
28. *Alopaeus V., Koskinen J., Keskinen K.I.* Simulation of the Population Balances for Liquid-Liquid Systems in a Nonideal Stirred Tank, Part 1. Description and Qualitative Validation of the Model// *Chem. Eng. Sci.* 1999. № 54. P. 5887.
29. *Albadi Y., Abiev R.S., Sirotnik A.A., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Nevedomskyi V.N., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Popkov V.I.* Physicochemical and hydrodynamic aspects of GdFeO_3 production using a free impinging-jets methods// *Chem. Eng. and Proc.- Proc. Intens.* 2021. № 166. P. 108473. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108473>
30. *Левенштиль О.* Инженерное оформление химических процессов М.: Химия, 1969. [Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, Third Edition. Wiley. 1999]
31. *Viesstur Y.Э., Кузнецов А.М., Савенков В.В.* Системы ферментации. Рига: Зинатне, 1986. [Viesturs U.E., Kuznetsov A.M., Savenkov V.V. Fermentation Systems, Riga: Zinatne Press, 1986.].
32. *Александров И.А.* Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия, 1975 . [Aleksandrov I.A. Mass transfer at distillation and absorption of multicomponent mixtures. Leningrad, Khimia. 1975.].
33. *Heyouni A., Roustan M., Do-Quang Z.* Hydrodynamics and mass transfer in gas–liquid flow through static mixers// *Chem. Eng. Sci.* 2002. № 57. P. 3325.
34. *Abiev R.Sh., Galushko A.S.* Hydrodynamics of pulsating flow type apparatus: simulation and experiments// *Chem. Eng. J.* 2013. V. 229. P. 285. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.105
35. *Abiev R.Sh., Galushko A.S.* Bubbles size and mass transfer in a pulsating flow type apparatus with gas-liquid mixture// *Journal of Flow Chemistry*. 2021. № 11. P. 369. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00177-y>
36. *Vasilev M.P., Abiev R.Sh.* Intensification of Droplet Disintegration for Liquid–Liquid Systems in a Pulsating Flow Type Apparatus by Adding an Inert Gas // *Fluids*. 2023. № 8. P. 38. <https://doi.org/10.3390/fluids8020038>.
37. *Laakkonen M., Moilanen P., Alopaeus V., Aittamaa J.* Modelling local bubble size distributions in agitated vessels // *Chem. Eng. Sci.* 2007. № 62. P. 721. DOI: 10.1016/j.ces.2006.10.006m
38. *Alves S.S., Maia C.I., Vasconcelos J.M.T., Serralheiro A.J.* Bubble size in aerated stirred tanks// *Chem. Eng. J.* 2002. № 89. P. 109.

УДК 544.021

БЫСТРАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. Н. А. Глазов*, А. Н. Загоруйко

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: glazov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024

После доработки 26.10.2024

Принята в печать 30.10.2024

Предложен новый эвристический подход для проведения стохастической молекулярной реконструкции значительно быстрее. За основу взят двухступенчатый метод, объединяющий стохастическую реконструкцию и реконструкцию максимизацией энтропии. В предложенном методе поиск оптимальных параметров распределений осуществляется при решении нескольких сравнительно простых оптимизационных задач. Предложенный метод позволил реконструировать состав образца вакуумного газоляя как минимум в 100 раз быстрее классического подхода с генетическими алгоритмами.

Ключевые слова: молекулярная реконструкция, стохастическая реконструкция, моделирование состава, тяжелые нефтяные фракции, максимизация энтропии

DOI: 10.31857/S0040357124060137 **EDN:** VGYEMI

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является важной и неотъемлемой частью во многих сферах, включая нефтепереработку. Адекватные кинетические модели помогают в создании и совершенствовании процессов переработки. Создание кинетической модели для процессов с тяжелыми нефтяными фракциями является особенно сложной задачей из-за ограниченной информации. Очень часто данные сводятся к весьма общим свойствам смеси.

Методы псевдокомпонентов и агрегирования использовались и продолжают использоваться для решения этой задачи на протяжении долгого времени, а также входят во многие пакеты программного обеспечения [1]. Однако такие подходы не лишены недостатков, поскольку они сильно полагаются на предположение, что вещества, объединенные в единый групповой компонент, реагируют с одинаковой скоростью, что выполняется далеко не всегда.

Ряд альтернативных подходов был разработан за последние несколько десятилетий [2]. Многие из них часто называют методами “молекулярной реконструкции”. Центральная идея заключается в том, чтобы представить состав сырья с помощью хорошо изученных суб-

станций (индивидуальных веществ или смесей).

Стохастическая реконструкция [3] сама по себе или в комбинации [4] с методом реконструкции максимизацией энтропии [5] является часто используемым подходом для описания состава сложных углеводородных смесей. Одним из существенных недостатков этого метода является длительность вычислений. Для представления сырья необходимо найти оптимальный набор параметров распределений структурных атрибутов. Из-за стохастической природы метода набор методов оптимизации весьма ограничен. Наиболее часто используемыми подходами являются генетические алгоритмы [6] и имитация отжига [4, 7].

Попытки обойти [8] и решить [9] эту проблему были сделаны ранее, включая использование искусственных нейронных сетей [10]. В этой работе предложен новый эвристический подход.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ

Поскольку предложенная эвристика основывается на методах стохастической реконструкции и реконструкции максимизацией энтропии, имеет смысл кратко описать основные идеи этих методов.

Стохастическая реконструкция. Несмотря на то, что количество индивидуальных компонентов в тяжелых нефтяных фракциях велико, зачастую возможно найти достаточно небольшой перечень структурных атрибутов (длина цепи, количество ароматических колец и т.д.), которых достаточно для описания большой доли веществ. С помощью метода Монте-Карло возможно “собирать” молекулы из структурных атрибутов.

Для реконструкции этим методом выбирается набор структурных атрибутов, позволяющий описать строение молекул, вызывающих интерес при моделировании кинетики. Каждому атрибуту присваивается определенный тип распределения. Дискретное и гамма-распределения наиболее популярны из-за их гибкости. Конкретные значения параметров распределений определяются в дальнейшем в ходе оптимизации. Изучальные параметры выбираются зачастую случайно.

Определившись с набором распределений, можно генерировать наборы чисел из них, и интерпретируя эти значения как структурные атрибуты, получать “молекулы”. Сгенерировав достаточно много молекул (как минимум 5000-50000), можно воспринимать этот набор молекул как эквимолярную смесь (т.е. при генерации N молекул каждой из них присваивается мольная доля $1/N$).

Свойства получаемых молекул зачастую неизвестны достоверно, и для описания свойств индивидуальных веществ прибегают к методам групповых вкладов. Зная свойства каждой из молекул и какое количество раз она была сгенерирована, можно оценить свойства всей смеси.

Таким образом, имея набор параметров распределений, можно сгенерировать смесь и оценить любые ее свойства, которые возможно оценить, зная детальный состав. После чего возможно сопоставить измеренные свойства реального образца и расчетные свойства сгенерированного состава. Методы оптимизации позволяют найти такой набор параметров, при котором свойства сгенерированного состава будут неотличимы от реального.

Поскольку целевая функция стохастична по своей природе, не удается эффективно использовать методы оптимизации, основывающиеся на производной, из-за чего чаще всего для такой задачи применяются генетические алгоритмы или метод имитации отжига.

Реконструкция максимизацией энтропии. Другой подход к реконструкции основывается на применении принципа максимума энтропии. Такой подход предполагает, что качественный состав образца уже известен (поэтому он

редко применяется в чистом виде для тяжелых нефтяных фракций). Решая задачу условной оптимизации, можно найти набор концентраций, удовлетворяющих наложенным условиям. В наиболее общей форме задача записывается следующим образом:

$$E(x, \sigma, v, \lambda) = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \mu \left(1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{\left(f_k - \sum_{i=1}^N x_i f_{i,k} \right)^2}{\sigma_k^2} + \sum_{m=1}^M v_m \left(\sigma_m^2 - \sum_{i=1}^N x_i (f_m - f_{i,m})^2 \right) + \sum_{j=1}^J \lambda_j \left(f_j - \sum_{i=1}^N x_i f_{i,j} \right), \quad (1)$$

где λ , v и μ – множители Лагранжа, x_i – концентрация i -го компонента, f – свойства смеси, f_i – свойства i -го компонента. Первое слагаемое представляет собой информационную энтропию. Второе слагаемое обеспечивает выполнение материального баланса (сумма концентраций равна 1). Третье слагаемое вводит “не жесткие” ограничения на известные свойства, что помогает при реконструкции добиться того, чтобы расчетные значения смеси были близки к заданным с известным среднеквадратичным отклонением. Четвертое слагаемое позволяет задать дисперсию и сделать распределение концентраций более близким к нормальному. Пятое слагаемое позволяет задать “жесткие” ограничения на свойства, т.е. после реконструкции расчетное свойство будет в точности совпадать с заданным.

Представленная задача может показаться сложной, поскольку неизвестных не меньше, чем количество компонентов смеси. Если говорить о тяжелых нефтяных фракциях это число может превышать десятки тысяч. Однако если правила смешения линейны (т.е. свойства всей смеси представимы как взвешенная сумма свойств индивидуальных компонентов), то существует полуаналитическое решение, позволяющее заметно упростить задачу.

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = -\ln x_i - 1 - \mu + \sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \frac{\left(f_k - \sum_{i=1}^N x_i f_{i,k} \right)}{\sigma_k} - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j}. \quad (2)$$

Выражение в четвертом слагаемом принимают за еще одну переменную, и после этого довольно легко получить выражение для концентрации i -го компонента, приравняв производную нулю

$$\ln x_i = -1 - \mu + \sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \varepsilon_k - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j}, \quad (3)$$

$$x_i e^{1+\mu} = \exp \left(\sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \varepsilon_k - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j} \right). \quad (4)$$

Зная, что сумма всех концентраций равна единице, можно найти выражение для $\exp(1+\mu)$

$$e^{1+\mu} \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \exp \left(\sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \varepsilon_k - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j} \right). \quad (5)$$

Таким образом, финальное выражение для концентрации i -го компонента

$$x_i = \frac{\exp \left(\sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \varepsilon_k - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j} \right)}{\sum_{i=1}^N \exp \left(\sum_{k=1}^K \frac{f_{i,k}}{\sigma_k} \varepsilon_k - \sum_{m=1}^M v_m (f_m - f_{i,m})^2 - \sum_{j=1}^J \lambda_j f_{i,j} \right)}. \quad (6)$$

Если подставить такое выражение в исходную задачу, удастся полностью избавиться от концентраций.

$$E(\varepsilon, v, \lambda) = \ln Z + \sum_{k=1}^K \left(\frac{1}{2} \varepsilon_k^2 - \frac{f_i}{\sigma_k} \varepsilon_k \right) + \sum_{m=1}^M v_m \sigma_m^2 + \sum_{j=1}^J \lambda_j f_j, \quad (7)$$

где Z – это знаменатель из выражения для концентрации i -го компонента.

Такая задача является сравнительно простой, поскольку количество неизвестных в ней равно количеству накладываемых ограничений, и решается с применением распространенных методов оптимизации (например, методом сопряженных градиентов). Стоит еще раз подчеркнуть, что такое упрощение возможно исключительно из-за линейности ограничений. Любое усложнение правил смешения значительно усложнит поставленную задачу.

Стохастическая реконструкция с максимизацией энтропии. Этот метод заключается в последовательном использовании вышеописанных методов. Такая комбинация решает некоторые проблемы индивидуальных методов. Стохастическая реконструкция предоставляет качественный состав, необходимый для работы метода на основе максимизации энтропии, а он, в свою очередь, позволяет сколько угодно точно приближать расчетные свойства к экспериментально измеренным.

Стоит, однако, заметить, что в таком виде методы сохраняют свою индивидуальность. Скорость реконструкции во многом лимитируется скоростью стохастической реконструкции.

Предлагаемая эвристика. Как понятно из описания метода реконструкции максимизацией энтропии, он позволяет подстроить концентрации веществ таким образом, чтобы они удовлетворяли заданным ограничениям. В связи с этим возникает соблазн использовать этот метод как можно раньше.

Применение максимизации энтропии с плохим начальным приближением может привести к ситуации с преобладанием малой группы веществ в смеси из-за экспоненциальной зависимости от лагранжевых множителей (если не вводятся ограничения на среднеквадратичное отклонение). Чаще всего этого пытаются избежать. Кроме того, даже если начальное приближение не так далеко от решения, метод максимизации энтропии вызывает искажения в сравнительно гладких распределениях, получаемых в стохастической реконструкции, что зачастую невозможно адекватно интерпретировать.

Свойства полученного состава, даже если начальное приближение достаточно далеко от решения, обычно ближе к реальному образцу, чем состав со стадии стохастической реконструкции. Этот состав может быть использован для оценки параметров распределений со стадии стохастической реконструкции. Повторяя эту процедуру несколько раз, можно найти набор параметров распределений, который хорошо описывает экспериментальные данные.

Оценка параметров. При оценке параметров распределений важно учитывать дискретность используемых данных. Гамма-распределение и его вариации являются непрерывными распределениями, в то время как структурные атрибуты обычно дискретны. Поэтому генерированные случайные значения часто округляются до ближайших/меньших/больших целых. В связи с этим используемые распределения в строгом смысле уже не являются вариациями гамма-распределения, а значит, и привычные процедуры для оценки параметров не работают корректно.

Для корректной оценки параметров стоит применять методы оптимизации. Кумулятивные распределения позволяют вычислять вероятность попадания случайной величины в заданный интервал значений. Зная вероятности появления всех возможных значений для структурного атрибута как функции от параметров модели, можно сформулировать задачу оптимизации, например таким образом:

$$\min_{\mathbf{p}} \sum_{i=1}^M (g_i(\mathbf{p}) - w_i)^2, \quad (8)$$

где w_i — наблюдаемая частота появления атрибута, g_i — расчетная вероятность появления указанного значения как функция от параметра. Суммирование происходит по всем возможным значениям атрибута.

Возможные сложности в применении эвристики. Предложенная эвристика может давать сбой, если начальное приближение слишком далеко от решения, особенно когда большое количество условий используются единовременно на стадии максимизации энтропии.

Для решения этой проблемы можно перебрать другие случайные начальные приближения. При небольшом количестве ограничений это может быть самым быстрым решением.

Более надежным решением может служить постепенное добавление налагаемых ограничений. На каждой последующей итерации метода вводятся новые ограничения, что позволяет решать задачу максимизации энтропии, даже если

начальное приближение слишком далеко от решения. Другая альтернатива связана с применением “не жестких” ограничений с постепенным уменьшением среднеквадратичных отклонений.

Четвертый подход является самым кардинальным из предлагаемых и заключается в полном уходе от стохастичности. Такое изменение открывает доступ к применению более широкого набора методов оптимизации. При игнорировании расположения заместителей (эффект которого на свойства зачастую и так потерян из-за грубоści методов групповых вкладов) количество соединений, которые могут получаться на стадии стохастической реконструкции, зачастую ограничивается несколькими десятками тысяч уникальных соединений. Концентрациями в этом случае могут служить вероятности появления молекул. Такой подход позволяет однозначно определить функцию свойств реконструированной смеси от параметров модели, что позволяет оценивать производные и впоследствии находить хорошие начальные приближения для использования эвристики.

Такой подход в теории можно использовать и самостоятельно, что может быть полезно, если решаемая задача требует нелинейных правил смешения, которые не удается эффективно включить в задачу максимизации энтропии.

Стоит так же заметить, что метод максимизации энтропии сравнительно легко интегрировать с “нестохастической” процедурой.

$$\begin{aligned} E(x, \sigma, v, \lambda) = & -\sum_{i=1}^{N^*} n_i x_i \ln x_i + \mu \left(1 - \sum_{i=1}^{N^*} n_i x_i \right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{\left(f_k - \sum_{i=1}^{N^*} n_i x_i f_{i,k} \right)^2}{\sigma^2} + \\ & + \sum_{m=1}^M v_m \left(\sigma_m^2 - \sum_{i=1}^{N^*} n_i x_i (f - f_i)^2 \right) + \\ & + \sum_{j=1}^J \lambda_j \left(f_j - \sum_{i=1}^{N^*} n_i x_i f_{i,j} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

В выражении (1) для вычисления информационной энтропии учитывались отдельно все молекулы в базе данных. Однако, очевидно, что при росте N количество дубликатов в базе молекул будет значительным. Если учесть количество раз, когда каждая молекула появилась в базе данных (n_i), можно превратить суммирование

N слагаемых в суммирование по уникальным компонентам (N^*). Дальнейший вывод остается неизменным. При этом при устремлении N к бесконечности финальное выражение для концентрации имеет такую же форму, как и (6), за исключением того, что экспоненты доминируют на вероятность появления молекулы.

ПРИМЕР РАБОТЫ МЕТОДА

Продемонстрируем предложенную эвристику на примере реконструкции образца вакуумного газоля.

Основные сведения об используемой схеме распределений, во многом повторяющей схему из [11], приведены в табл. 1.

Стоит заметить, что распределения 5 и 11 имеют плавающий верхний предел допустимых значений. Это связано с тем, что количество заместителей не может быть больше суммарной длины всех заместителей. Это делает оценку параметров распределений более сложной. Параметры распределения 4 и 5 (10 и 11) находятся совместно при решении одной оптимизационной задачи.

Можно убедиться, что предложенная схема генерирует сравнительно небольшое количество соединений, если не учитывать взаимное расположение заместителей.

Распределение 2 создает 30 вариантов основной цепи парафинов. Помимо нормального строения, каждая из 30 основных цепей порождает 9 изопарафинов (4 варианта длины цепи, 3 варианта количества заместителей за вычетом 3 невозможных комбинаций). Суммарно 300 разных парафинов.

Распределение 6 порождает 6 возможных нафтеновых структур (из-за пренебрежения взаимным расположением). Каждая из таких структур может принимать одну из $36 \times 4 - 6 = 138$ вариантов заместителей. Суммарно 828 нафтеновых структур.

Распределение 7 дает 5 вариантов ароматического ядра. Распределение 9 утверждает это значение. Распределение 8 утраивает суммарное количество структур. И каждая из $5 \times 4 \times 3 = 60$ структур может иметь каждый из 138 вариантов заместителей, генерируя 8280 уникальных ароматических структур.

Суммарно распределения 1-11 генерируют 9408 возможных структур. Распределения 12 и 13 применяются к каждой из этих структур, порождая 3 новых структуры, доводя суммарное количество соединений до 37632 молекул.

Финальное количество молекул может показаться внушительным, но, если вспомнить что при применении Монте-Карло число генерируемых молекул часто берется порядка 50000, становится понятно, что количество уникальных соединений сравнительно мало.

Для оценки физических свойств индивидуальных соединений использовались два метода групповых вкладов: [6] для соединений с серой и азотом и [12] для углеводородов без гетероатомов.

Правила смешения были выбраны линейными, поскольку стадия максимизация энтропии в любом случае будет требовать линейных правил смешения.

Экспериментально измеренные свойства приведены в табл. 2. Данные из кривой имитированной дистилляции приведены на рис. 1.

Таблица 1. Схема распределений

№ п/п	Структурный атрибут	Цель	Значения	Распределение
1	Тип молекулы	все	Парафин, нафтен, ароматика	Дискретное
2	Длина цепи	парафины	10-40	Гамма
3	Изопарафин	парафины	Да, нет	Дискретное
4	Суммарная длина заместителей	изопараф.	1-4	Показательное
5	Число заместителей	изопараф.	1-min(3, длина)	Дискретное
6	Нафтеновые кольца	нафтены	1-6	Гамма
7	Ароматические кольца	ароматика	1-5	Гамма
8	Нафтеновые кольца	ароматика	0-2	Дискретное
9	Тип гетероцикла	ароматика	Нет, тиофен, пиррол, пиридин	Дискретное
10	Суммарная длина заместителей	ароматика, нафтены	1-36	Гамма
11	Количество заместителей	ароматика, нафтены	1-min(4, длина)	Дискретное
12	Амин	все	Да, нет	Дискретное
13	Тиол	все	Да, нет	Дискретное

Таблица 2. Свойства образца

Свойство	Метод	Значение
Плотность(d), кг/м ³	ASTM D7042-11a	879.1
Массовая доля серы ($\omega(S)$), ppm	ASTM D4294-10	35
Массовая доля азота ($\omega(N)$), ppm	ASTM D5762-10	24
Массовая доля ароматических углеводородов (Ar), масс. %	ASTM D7419-07	32.2

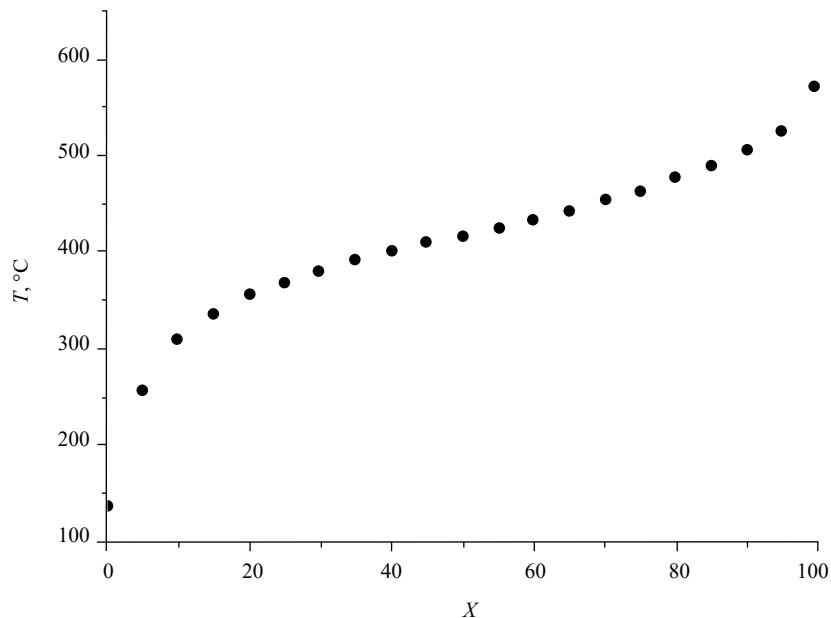


Рис. 1. Имитированная дистилляция (ASTM D2887-97a) образца.

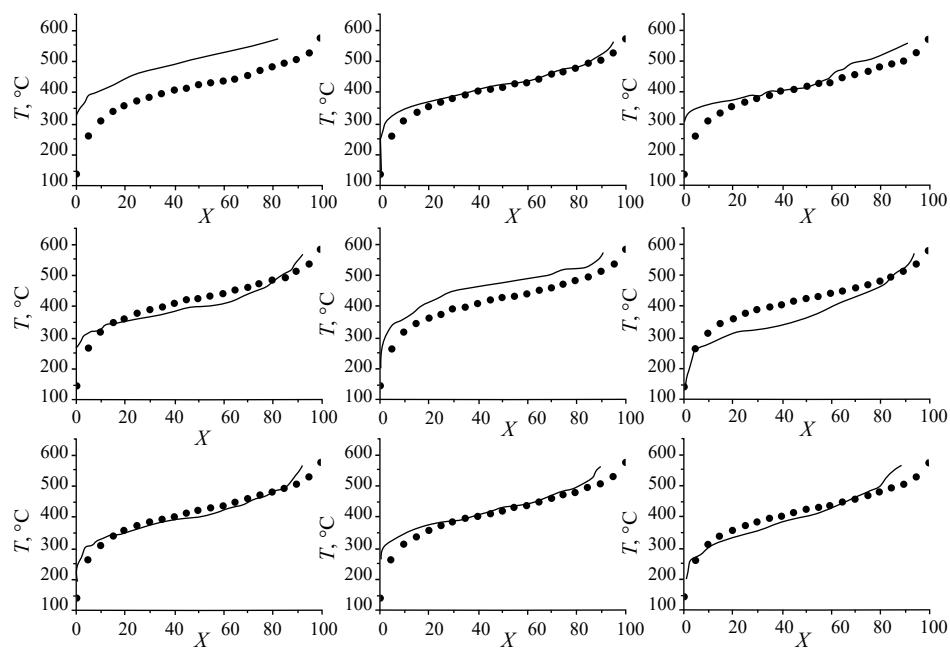


Рис. 2. Примеры получаемых кривых имитированной дистилляции для реконструированных составов на основе “нестохастического” метода. Точки — эксперимент, линия — расчет. Каждый график соответствует разному начальному приближению.

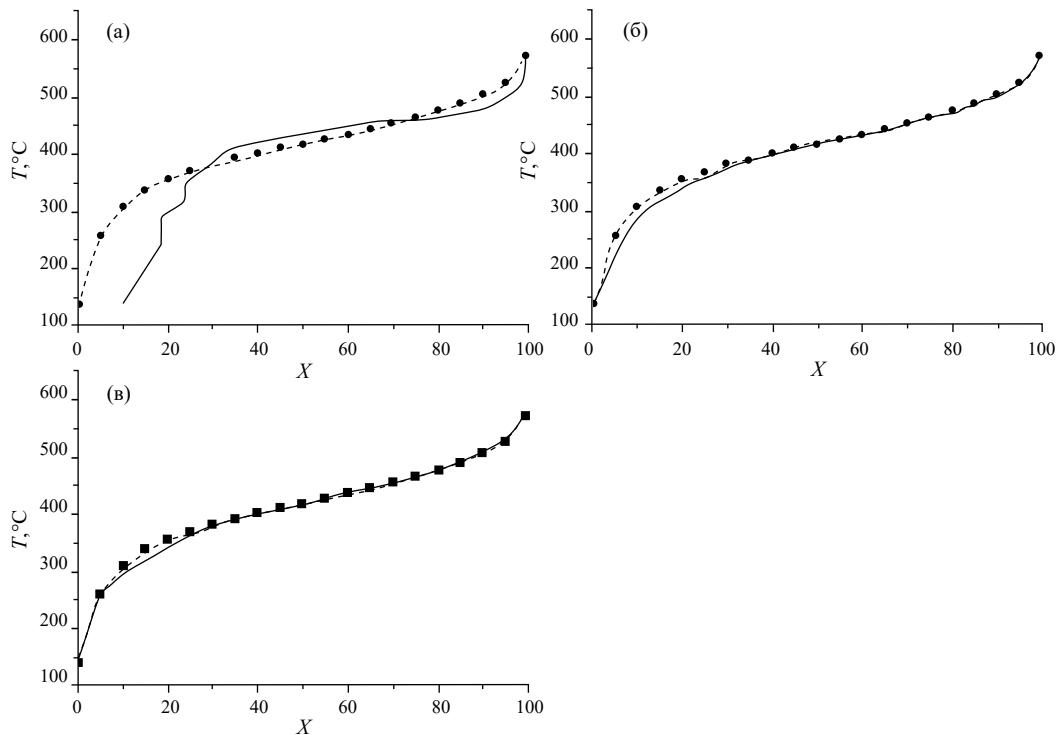


Рис. 3. Расчетные кривые имитированной дистилляции. а – исходное начальное приближение, б – после первой итерации, в – после пятой итерации. Точки – эксперимент, линия – расчет с помощью стохастической реконструкции, пунктир – результат расчета после максимизации энтропии.

Используя “нестохастический” вариант молекулярной реконструкции, удается получить начальные приближения, пригодные для применения предлагаемой эвристики за не более чем 2 итерации (порядка 10 секунд на домашнем компьютере с процессором AMD Ryzen 5 3600 6-Core Processor 3,59 ГГц) метода Ньютона. На рис. 2 можно видеть пример 9 начальных приближений, полученных таким способом.

На рис. 3 демонстрируется применение эвристики. Значительных изменений после 5-й итерации не наблюдается.

Можно видеть, что полученные кривые довольно хорошо описывают имеющиеся данные. Остальные свойства (плотность, содержание серы, азота и ароматических соединений) после максимизации энтропии фактически совпадают с экспериментально измеренными.

Реконструированная смесь на 32.2 мас. % состоит из ароматических соединений, доля нафтенов составила 30.4 мас. %, все остальное (37.4%) приходится на парафины. Стоит отметить, что экспериментальные данные о содержании нафтенов и парафинов отсутствуют, в связи с чем мы не можем говорить о том, насколько хорошо модель может экстраполировать за пределы имеющихся данных. В данном

случае представляется, что остальных данных недостаточно, чтобы однозначно определить содержание парафинов и нафтенов в смеси с большой точностью.

Суммарное время работы программы не превысило 1 минуты на используемом оборудовании, тогда как результаты классической процедуры гораздо менее стабильны по времени (в силу сильной зависимости от начального приближения), но даже в лучшем времени обычно требуется несколько часов, а в худшем оптимизация может не закончиться и за неделю.

И классический, и предлагаемый вариант были изначально реализованы автором статьи в виде программ на языке Python. Предлагаемый вариант затем был переписан на языке Julia для еще большего повышения производительности. Утверждение о как минимум 100-кратном ускорении было сделано без учета ускорения, вызванного использованием другого языка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена эвристика, позволяющая проводить молекулярную реконструкцию составов сложных углеводородных смесей в сжатые сроки.

Предлагаемый метод позволяет описывать составы образцов с точки зрения реально существующих молекул, а не псевдокомпонентов. Он способен принимать любые аналитические данные, которые хоть в какой-то степени возможно предсказать на основании детального химического состава.

Предлагаемый метод может быть использован для построения детальных кинетических моделей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ar	массовая доля ароматических углеводородов в смеси, масс. %;
E	информационная энтропия Шеннона;
M	количество возможных исходов у распределения;
N	количество компонентов (с повторениями) в базе молекул;
N*	количество уникальных компонентов в базе молекул;
X	доля отгона, масс. %;
Z	знаменатель из выражения (6);
d	плотность, кг/м ³ ;
f _j	свойство смеси в j-м ограничении, разные;
f _{ij}	свойство i-го индивидуального компонента, участвующего в расчете j-го свойства смеси, разные;
g _i	вероятность появления i-го исхода как функция параметров модели;
n _i	количество раз i-й компонент оказался в базе молекул;
p	вектор параметров распределения
w _i	наблюданная взвешенная частота появления i-го исхода;
x	мольная доля;
ε _k	отношение разницы между экспериментально измеренным значением и экспериментом и среднеквадратичным отклонением в “нежестких” условиях;
λ	лагранжев множитель, отвечающий за среднее значение;
μ	лагранжев множитель, отвечающий за материальный баланс;
ν	лагранжев множитель, отвечающий за дисперсию;
σ _k	среднеквадратичные отклонения, разные;
ω	массовая доля, ppm.

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента;
j	номер “жесткого” ограничения на среднее значение;
m	номер “жесткого” ограничения на дисперсию;
k	номер “не жесткого” ограничения на среднее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Oliveria L., Hudebine D., Guillaume D.* A review of kinetic modeling methodologies for Complex Process- es // Oil Gas Sci. Technol. 2016. V. 71. P. 45.
2. *Ren Y., Liao Z., Sun J.* Molecular reconstruction: Recent progress toward composition modeling of petroleum fractions // J. Chem. Eng. 2019. P. 761.
3. *Neurock M., Nigam A., Trauth D.* Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 24A. P. 4153.
4. *Hudebine D., Verstrate J.* Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses// Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. P. 4755.
5. *Hudebine D., Verstraete J.* Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines // Oil Gas Sci. Technol. 2011. V. 66. P. 437.
6. *De Oliveria L., Vazquez Trujillo A., Verstrate J.* Molecular Reconstruction of Petroleum Fraction: Application to Vacuum Residues from Different Origins // Energy & Fuels. 2013. V. 27. P. 3622.
7. *Alvarez-Majmutov A., Chen J., Gieleciak R.* Molecular-Level Modeling and Simulation of Vacuum Gas Oil Hydrocracking // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 138.
8. *Zhao G., Yang M., Du W.* A stochastic reconstruction strategy based on a stratified library of structural descriptors and its application in the molecular reconstruction of naphtha // Chin. J. Chem. Eng. 2022. V. 51. P. 153.
9. *Dantas T., Noriler D., Huziwar K.* A multi-populating particle swarm optimization algorithm with adaptive patterns of movement for the stochastic reconstruction of petroleum fractions // Comput. Chem. Eng. 2023. P. 174.
10. *Deniz C.U., Yasar M., Klein M.T.* Stochastic Reconstruction of Complex Heavy Oil Molecules using an Artificial Neural Network// Energy & Fuels 2017. V. 31. № 11. P. 11932.
11. *Alvarez-Majmutov A., Gieleciak R., Chen Jinwen.* Deriving the Molecular Composition of Vacuum Distillates by Integrating Statistical Modeling and Detailed Hydrocarbon Characterization// Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 12. P. 7931.
12. *Skander N., Chitour C.E.* A new Group-contribution method for the estimation of Physical properties of Hydrocarbons// Oil Gas Sci. Technol. 2002. V. 57. № 4. P. 369.

УДК 622.276.7.05

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНОЛА

© 2024 г. Д. М. Федулов^a, *; Т. С. Цацулина^a, А. Н. Кубанов^a, А. Г. Дедов^b

^aООО “Газпром ВНИИГАЗ”, Москва, Россия

^bРГУ(НИУ) нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*e-mail: D_Fedulov@vniiigaz.gazprom.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023

После доработки 16.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

При добыче и низкотемпературной подготовке природного газа к транспорту образуются водно-метанольные растворы в концентрациях 30...60 мас. %. Высокая эффективность извлечения из них метанола и, таким образом, снижение эксплуатационных затрат на обработку промышленных стоков могут быть достигнуты применением процессов десорбции. В настоящей работе рассмотрены физико-химические основы технологического процесса десорбции метанола из водно-метанольных растворов при подготовке природного газа к транспорту. Для этого было изучено фазовое поведение трехкомпонентной смеси, состоящей из метана, метанола и воды. Исследовано влияние основных факторов, оказывающих влияние на процесс десорбции метанола из водно-метанольного раствора газом первичной сепарации: температура, давление, расход и концентрация метанола в потоке орошения, а также конфигурация блока низкотемпературной сепарации. Показано, что десорбция в составе установок подготовки газа к транспорту проводится в области условий, являющихся неоптимальными с точки зрения технологического процесса. Это вызвано тем, что рассматриваемый процесс является вспомогательным по отношению к низкотемпературной подготовке добываемой пластовой продукции. Приведены рекомендации по оптимизации работы действующих установок подготовки газа и по конфигурации перспективных объектов подготовки газа.

Ключевые слова: природный газ, низкотемпературная подготовка газа к транспорту, метанол, десорбция

DOI: 10.31857/S0040357124060148 **EDN:** VGVKLG

ВВЕДЕНИЕ

Подготовка добываемого природного газа (ПГ) для его подачи в магистральный газопровод является ключевой задачей по обеспечению транспортировки в однофазном состоянии без образования водной и углеводородной жидких фаз и газовых гидратов. Это позволяет получать товарный газ в соответствии с требованиями СТО Газпром 089-2010 для холодных и умеренных макроклиматических зон. Для этого применяются, в частности, низкотемпературные методы, предполагающие охлаждение пластовой продукции до отрицательных температур (минус 20°C и ниже) [1]. При этом в процессе подготовки ПГ к транспорту возникают термобарические условия, соответствующие условиям образования газовых гидратов. В газовой промышленности Российской Федерации основным ингибитором гидратообразования является метанол, потребление которого для этих целей оценивается в несколько сотен тыс. т в год [2]. В зару-

бежной практике наряду с метанолом широкое применение для этих целей получил также этиленгликоль [3, 4]. Помимо термодинамических ингибиторов (метанол и этиленгликоль, этанол, электролиты и др.), снижающих температуру гидратообразования, в последнее время начинают находить применение альтернативные реагенты. В первую очередь это кинетические ингибиторы, снижающие скорость гидратообразования – водорастворимые полимерные композиции, например, на основе поливинилпирролидона. Также, по-видимому, свою нишу займут антиагломераты (поверхностно-активные вещества), предотвращающие укрупнение ранее сформировавшихся мелких кристаллогидратов [3, 4].

Одна из основных технологических задач, возникающих при подготовке добываемого ПГ к транспорту – сокращение потребления и потеря метанола. Вклад в суммарное потребление метанола при подготовке ПГ вносят несколько составляющих. Основные из них – это равно-

весное содержание в подготовленном (товарном) газе (**ТГ**), растворимость в углеводородном конденсате и остаточное содержание в кубовой воде установки регенерации метанола. Последняя – одна из значимых статей технологических потерь метанола, так как остаточные концентрации могут достигать 4 мас. % и выше [3]. Учитывая объемы добываемого газа, это весьма существенная величина. Так, при суточной добыче газа на уровне 50 млн м³, количество поступающей воды превышает 60 т/сут. Потери метанола только по этой статье затрат составляют более 2. т/сут или более 830 т/год. В денежном выражении в средних ценах 2019 г. (16.4 тыс. руб./т [2]) это составляет 12 млн руб./год. При увеличении количества воды, поступающей с пластовой продукцией, а также с учетом логистических затрат эти издержки будут только увеличиваться.

Одним из эффективных способов, позволяющих существенно снизить данную статью эксплуатационных затрат, является применение колонн десорбции в составе установок подготовки газа. Это позволяет отказаться от строительства ректификационной установки регенерации. При этом также снижается остаточное количество метанола в воде более чем на порядок: до 0.1 мас. % и ниже. Таким образом, применение десорбции в составе установок комплексной подготовки газа (**УКПГ**) минимизирует воздействие на окружающую среду, снижает эксплуатационные и капитальные затраты. Такая схема подготовки газа используется на ряде действующих и некоторых перспективных объектах как в РФ, так и за рубежом [5–9].

В публикациях, посвященных эксплуатации таких установок [8–9], отмечается, что фактические остаточные содержания метанола в воде на порядок и более превышают ожидаемые расчетные значения и достигают несколько процентов. Это соответствует, а в некоторых случаях и пре-восходит концентрации метанола в кубовой воде на установках регенерации.

Ввиду высокой токсичности метанола устанавливаются повышенные требования к технологиям обработки стоков при их поступлении в поверхностные воды. Поэтому при проведении технологических операций необходимо минимизировать возможности его поступления в окружающую среду, а также количество единиц технологического оборудования, контактирующего с метанолом.

Разработка, оптимизация и применение технологий с минимальным потреблением метанола позволяет решать задачи ресурсосбережения и минимизации негативного воздействия на окружающую среду. Целью настоящей работы было

расчетное исследование влияния основных технологических параметров на остаточное содержание метанола в воде и ТГ. Для этого в работе был проведен анализ технологических параметров процесса десорбции метанола из водно-метанольных растворов (**ВМР**), образующихся при подготовке ПГ к транспорту. Это позволило выявить основные причины повышенных потерь метанола с водой и разработать рекомендации по их снижению.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения количественной оценки рассматриваемых технологических процессов в качестве инструмента исследования использовалось математическое моделирование технологических процессов. Оно основано на расчетах фазового поведения смесей и технологических процессов массообмена (десорбции), сепарации и теплообмена.

Обобщенный вариант рассматриваемой технологической схемы для газа, не содержащего конденсирующиеся углеводороды, приведен на рис. 1.

Пластовый газ поступает во входной сепаратор (или входные сепарационные устройства) С-1, где происходит отделение воды. Газ первичной сепарации направляется в колонну десорбции К-1. Как правило, аппарат содержит несколько теоретических тарелок. Давление в колонне поддерживается на уровне 9...11 МПа. На средней и поздней стадиях разработки месторождений этот поток проходит предварительное компримирование на дожимной компрессорной станции (**ДКС**) и последующее охлаждение на аппарате воздушного охлаждения (**АВО**) (выделено пунктирной линией). В газ десорбции на выходе колонны К-1 подается необходимое количество метанола, и далее газ направляется на установку низкотемпературной сепарации (**НТС**). Последняя состоит из промежуточного и низкотемпературного сепараторов, рекуперативного теплообменника (или теплообменников) и системы охлаждения ПГ. Для получения низких температур на практике для таких схем часто используется дроссель, эжектор или турбодетандер. В низкотемпературном сепараторе поддерживается температура около минус 30°C и давление 4...6 МПа. Это позволяет обеспечить наиболее строгие требования СТО Газпром 089-2010, предъявляемые к газу, транспортируемому в условиях Крайнего Севера России в зимний период. Выделенный ВМР поступает в промежуточную емкость, нагнетается насосом и подает-

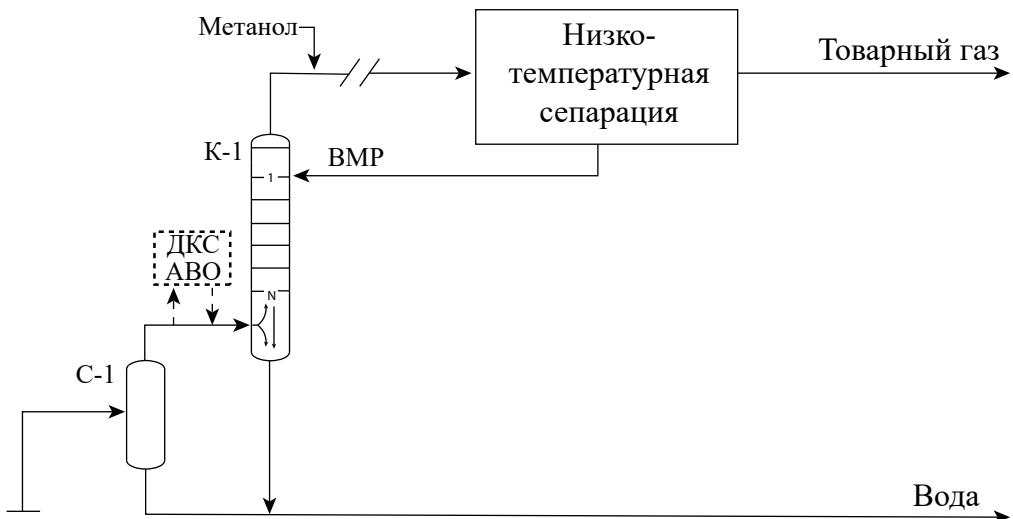


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема низкотемпературной установки подготовки природного газа с десорбцией для смеси метан-метанол-вода: С-1 – сепаратор, К-1 – десорбционная колонна, ВМР – водно-метанольный раствор, АВО – аппарат воздушного охлаждения, ДКС – дожимная компрессорная станция.

Таблица 1. Условия работы технологического оборудования (принципиальная технологическая схема приведена на рис. 1)

Показатель	Входной сепаратор	Десорбер	Промежуточный сепаратор	Низкотемпературный сепаратор
P , МПа	10	10	9.8	5.0
T , °С	30	30	0	-30
$T_{\text{г.м.}}$, °С	13.5	13.5	13.4	7.2
Смин. м., мас. %	0*	0*	28	56

* При данных термобарических условиях подача метанола не требуется.

ся в качестве орошения в десорбер К-1. Влияние конфигурации низкотемпературного блока отдельно рассмотрено в настоящей работе.

Термобарические условия, характерные для низкотемпературных установок подготовки газа и использованные в расчетах, приведены в табл. 1.

В табл. 1 также приведены минимально необходимые концентрации метанола по сепараторам, обеспечивающие безгидратные режимы работы установки НТС. Термобарические условия, соответствующие гидратообразованию, образуются в промежуточном и низкотемпературном сепараторах. Принятые в расчетах перепады давления: по десорберу К-1 – 30 кПа, на участке между десорбером и промежуточным сепаратором – 50 кПа. Расчеты материальных балансов проводились на расход газа сепарации 5 млн м³/сут (8 661 кмоль/ч). Все удельные величины приведены к 1 м³ газа при 101.325 кПа и 20°С.

Поток орошения колонны десорбции формируется в блоке НТС, а его количество и концентрация определяются влагосодержанием газа де-

сорбции, а также термобарическими условиями работы десорбера, промежуточного и низкотемпературного сепараторов С-2 и С-3.

Основные технологические параметры, определяющие эффективность процесса десорбции: температура, давление, состав поступающего газа, состав потока орошения, число теоретических тарелок, соотношение между расходами орошения и газа (удельный расход орошения, выражаемый в г потока орошения на 1 м³ обрабатываемого газа (или кг/1000 м³)). В настоящей работе исследовано влияние данных параметров на основной, с точки зрения решаемой задачи, показатель – суммарные потери метанола по установке подготовки газа, включая остаточное содержание метанола в кубовой воде колонн десорбции.

Следует отметить, что десорбера, работающие на входе УКПГ, характеризуются рядом особенностей:

– относительно небольшие значения удельного расхода орошения (0.5...3 г/м³), определяемые влагосодержанием газа первичной сепарации;

концентрация метанола в потоке орошения составляет 30...60 мас. %, определяется режимом работы и конфигурацией установки НТС;

небольшое количество теоретических тарелок (1–3), вызванное большими движущими силами процесса десорбции.

Условием эффективного применения данной технологии является отсутствие метанола во входном потоке.

Анализ литературных источников [10] показал, что для расчета фазовых равновесий в рамках решаемой задачи наиболее подходят модифицированные кубические и многопараметрические уравнения состояния, учитывающие ассоциацию компонентов обрабатываемого потока. Для этой цели наиболее широко применяются уравнения Патела-Тея [11], Cubic Plus Association (CPA) [12] и модифицированные уравнения Пенга-Робинсона [10]. Кроме того, широкое распространение получил ряд инженерных методик, включая использованный в настоящей работе нормативный документ СТО Газпром 2-3.3-1242-2021 (разработчик ООО “Газпром ВНИИГАЗ”). С целью выбора подходящего способа расчета фазовых равновесий было проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Для этого сравнивали содержание воды и метанола в газовой фазе для двухкомпонентных смесей “метан-метанол” и “метан-вода” при термобарических условиях, характерных для работы таких установок (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные по содержанию метанола и воды в газовой фазе для двухкомпонентных смесей “метан-метанол” и “метан-вода”

P, МПа	T, °C	Расчет			Эксперимент		Источник эксп. данных
		Патела-Тея	CPA	СТО Газпром 2-3.3-1242-2021	Содержание метанола/воды в газовой фазе		
Метан-метанол							
10	25	0.003370	0.003998	0.004083	0.004180		[14]
9.65	36.9	0.005780	0.006358	0.006611	0.005957		[15]
11.72	36.9	0.005746	0.005746	0.006367	0.006357		[15]
10.321	0	0.000913	0.001140	0.001377	0.001128		[15]
5.171	-23.15	0.000323	0.000299	0.000364	0.000324		[15]
4.0	-30	0.000219	0.000181	0.000239	0.000226		[16]
5.04	-30	0.000210	0.000166	0.000230	0.000281		[17]
6.0	-30	0.000211	0.000161	0.000231	0.000220		[16]
Метан-вода							
6.06	30.0	0.000881	0.000850	0.000866	0.000889		[18]
9.84	30.0	0.000625	0.000592	0.000609	0.000625		[18]
5.99	35.0	0.001165	0.001128	0.001147	0.001114		[18]
9.84	35.0	0.000813	0.000774	0.000794	0.000807		[18]
6.056	40.0	0.001504	0.001455	0.001481	0.001516		[18]
9.98	40.0	0.001043	0.000993	0.001018	0.001045		[18]

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что рассмотренные методы позволяют получать значения равновесного содержания воды и метанола в газовой фазе, близкие к экспериментальным данным. Применение уравнения состояния CPA [12] для условий низкотемпературного сепаратора в области малых содержаний метанола дает заниженные значения. В дальнейшей работе было использовано уравнение Патела-Тея [11].

Температура в десорбере. Распределение температур по высоте десорбера определяется, главным образом, температурами потоков газа и жидкости (орошения), количеством метанола, перешедшего в паровую фазу, а также перепадом давления по высоте колонны.

Температура газа на входе в десорбера обусловливается устьевой температурой, способом прокладки, а также загрузкой и режимом работы газосборной системы (ГСС) и меняется в зависимости от сезона. После ввода ДКС термобарические параметры этого потока становятся регулируемыми.

Минимальная допустимая температура процесса десорбции ограничена условиями гидрообразования обрабатываемого потока. При давлении 10 МПа для метана – это 14°C [3]. При более низкой температуре потребуется подача метанола в газосборную систему и повышение содержания метанола в водной фазе. Работа в этой области означает необходимость ввода

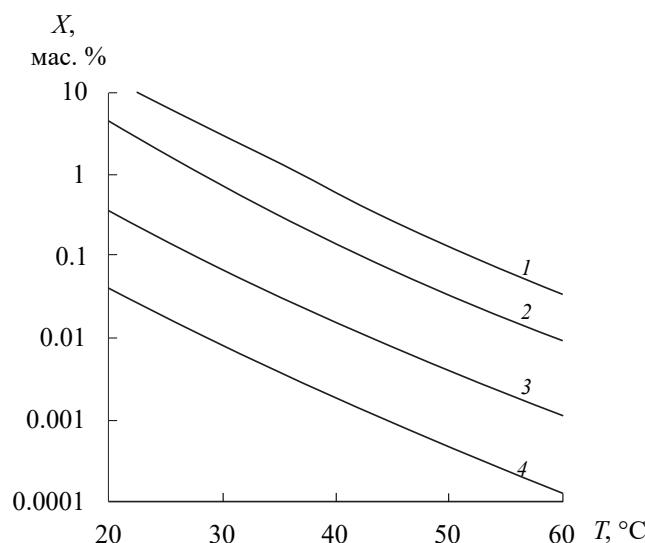


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации метанола в кубовой воде колонны десорбции К-1 (принципиальная технологическая схема приведена на рис. 1) от температуры процесса десорбции и величины удельного расхода орошения: 1 – 3 г/м³, 2 – 2 г/м³, 3 – 1 г/м³, 4 – 0,5 г/м³. Постоянные величины: давление в К-1 10 МПа, число теоретических тарелок 3, концентрация метанола в потоке орошения 60 мас. %.

установки регенерации метанола либо организации других способов предотвращения гидратообразования в ГСС.

В докомпрессорный период эксплуатации УКПГ по мере снижения пластового давления возрастает влагосодержание газа первичной сепарации. После ввода ДКС влагосодержание газа определяется температурой скомпримированного газа. Так, при снижении температуры с 30 до 20°C равновесное влагосодержание метана снижается с 586 до 334 ppm (с 0.439 до 0.186 г/м³). Поскольку эта величина определяет расход потока орошения, можно говорить о том, что работа АВО ДКС в этом случае позволяет регулировать режим работы десорбера.

Наличие максимальной температуры процесса связано с тем, что с ростом температуры возрастает влагосодержание газа десорбции. Это требует увеличения подачи метанола на УКПГ, что, в свою очередь, вызовет рост расхода потока орошения. При ограничении остаточного содержания метанола в воде на уровне 0.1 мас. %, давлении в десорбере 10 МПа и концентрации метанола в потоке орошения 60 мас. % допустимый удельный расход орошения составляет 3 г/м³ и соответствует температуре 52°C (рис. 2). При снижении давления в десорбере эта температура будет снижаться в связи с ростом равновесного влагосодержания.

Таким образом, рабочий диапазон температур данной технологии определяется температурами гидратообразования и влагосодержанием газа десорбции. В рассматриваемом случае рабочий диапазон составляет от 14 до 52°C. Заметим, что при обработке газа другого состава диапазон температур сужается в связи с возрастанием температуры гидратообразования.

В процессе десорбции в паровую фазу переходит практически весь метанол. При удельном расходе орошения 3 г/м³ и концентрации метанола 60 мас. % испарение 1.8 г/м³ метанола снижает температуру в десорбере на 0.6°C. Если газ первичной сепарации, поступающий в колонну К-1, будет недонасыщенным по воде, то в паровую фазу также будет переходить часть воды и температура десорбции будет снижаться. Это имеет место, если на компрессорной стадии температура газа после АВО будет выше температуры точки росы газа, направляемого в десорбер.

Изменение температуры за счет смешения газа с потоком орошения ввиду его малого удельного расхода мало влияет на температуру процесса (на уровне 0.1...0.2°C).

При принятой величине гидравлического сопротивления в колонне (30 кПа) величина удельного охлаждения газа при изоэнталпийном расширении с 10 до 9.97 МПа составляет 0.1°C.

Зависимость остаточного содержания метанола от температуры десорбции приведена на рис. 2. Из рисунка следует, что эффективность десорбции возрастает с увеличением температуры и снижением расхода орошения. При величине остаточного содержания метанола не более 0.1 мас. % и удельном расходе орошения 3 г/м³ допустимая максимальная температура составляет 52°C.

Таким образом, температура процесса десорбции определяется главным образом, температурой поступающего газа. Снижение температуры в результате испарения метанола, наличия перепада давления и теплообмена с поступающим орошением не превышает один градус и можно говорить о том, что рассматриваемый технологический процесс десорбции происходит в режиме, близком к изотермическому.

Удельный расход орошения. На рис. 3 приведены зависимости остаточного содержания метанола в воде от величины удельного расхода орошения и концентрации метанола в потоке орошения.

Зависимость имеет три участка и носит S-образный характер. При расходах до 3 г/м³ остаточное содержание метанола в воде мало зависит

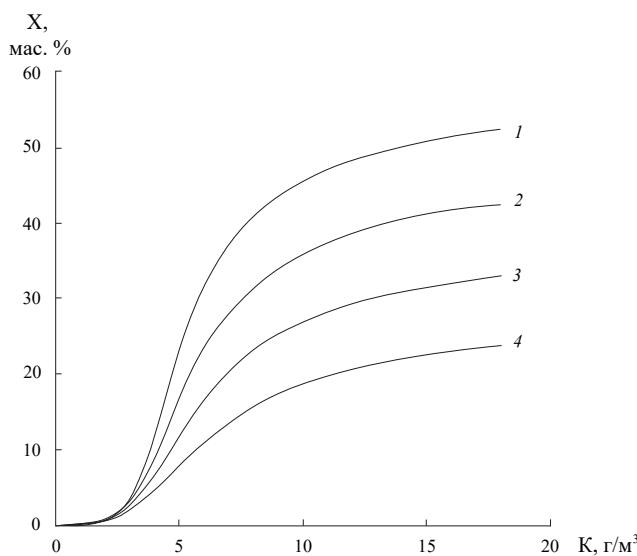


Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации метанола от удельного расхода орошения и концентрации метанола в орошении при 3 ТТ, 10 МПа, 30°C. Значения концентрации метанола в орошении: 1 – 60 мас. %, 2 – 50 мас. %, 3 – 40 мас. % и 4 – 30 мас. %.

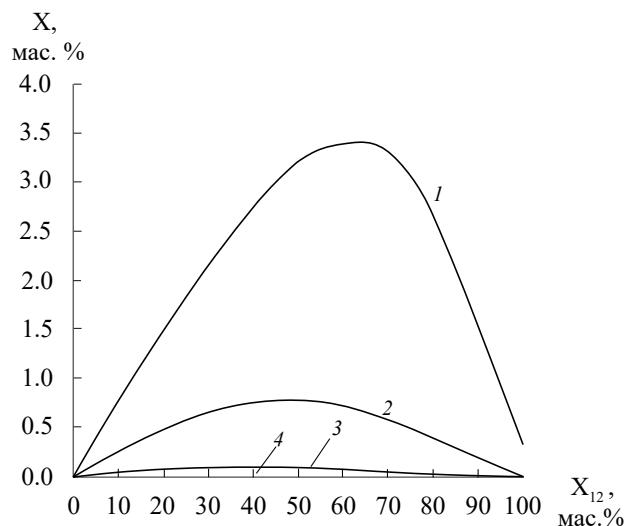


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации метанола в воде от концентрации метанола в потоке орошения (3 ТТ, 30°C) и удельного расхода орошения: 1 – 3 г/м³, 2 – 2 г/м³, 3 – 1 г/м³, 4 – 0,5 г/м³.

от концентрации метанола в потоке орошения в связи с большими разностями между рабочими и равновесными концентрациями метанола. Другими словами, эта разница вызвана большими движущими силами процесса десорбции. При значениях удельного расхода 3...8 г/м³ зависимость близка к линейной и вызвана пропорциональным ростом концентрации до достижения

равновесных значений. При дальнейшем увеличении расхода потока орошения концентрация метанола в воде приближается к концентрации метанола в подаваемом потоке орошения, при этом роль массобмена нивелируется. Допустимый удельный расход орошения, позволяющий получать воду с остаточным содержанием метанола не более 0.1 мас. %, составляет 3 г/м³, что соответствует влагосодержанию газа десорбции более 1.5 г/м³.

Концентрация метанола в потоке орошения. Зависимость остаточного содержания метанола от концентрации метанола в потоке орошения приведена на рис. 4.

При минимальной концентрации метанола в потоке орошения его содержание в кубовой воде также будет минимальным. При увеличении концентрации метанола зависимость проходит через максимум, расположенный в диапазоне 40–70 мас. % (36–46 мольн. %). При концентрациях более 70 мас. % данная зависимость начинает снижаться. Одновременно снижается выход кубовой воды пропорционально ее содержанию в потоке орошения. Эффект, приведенный на рис. 4, не описан ранее в литературе. На объектах добычи диапазон концентраций метанола в потоках орошения, соответствующий максимальным остаточным содержаниям метанола (40...70 мас. %), соответствует максимальному содержанию метанола в кубовой воде.

Проведенные расчеты показывают, что рассматриваемая технология работоспособна при температурах от 14 до 52°C, удельном расходе орошения менее 3 г/м³. С целью оптимизации работы десорбера необходимо минимизировать концентрацию метанола в потоке орошения и его расход. Это может быть достигнуто изменением конфигурации блока НТС. Данный фактор рассмотрен далее в работе.

Давление в десорбере определяется требованиями технологического процесса НТС. В рассматриваемом случае предполагается, что при НТС используется оборудование, требующее наличия перепада давления для обеспечения низких температур. Для принятых термобарических условий (табл. 1) необходимое давление на входе составляет 10 МПа. Это давление поддерживается в течение всего жизненного цикла УКПГ путем своевременного ввода и увеличения мощностей ДКС.

Давление газа первичной сепарации постепенно снижается по годам разработки по мере отбора пластового газа, при этом влагосодержание газа возрастает. Поскольку газ первичной сепарации насыщен по воде, то дополнитель-

тельное количество воды, вносимое в колонну с орошением, будет отводиться с кубовым продуктом.

Так как давление и температура по колонне меняются мало, а газ приходит в насыщенном по воде состоянии, то удельное количество воды в жидкой фазе по тарелкам также будет приблизительно одинаковым. При фиксированных значениях температуры, давления и концентрации метанола в потоке орошения содержание метанола в газовой фазе будет также фиксированным.

Дополнительные факторы, позволяющие оказывать влияние на процесс десорбции, – число теоретических тарелок (ТТ) и конфигурация установки НТС.

Число теоретических тарелок. По данным [7], увеличение числа ТТ приводит к снижению остаточного количества метанола в кубовой воде приблизительно на порядок на одну тарелку. На практике реализуется от двух до четырех теоретических степеней контакта [6, 8, 9]. Расчетные данные (рис. 5) коррелируют с ранее опубликованными [7].

При температуре 20°C потребуется 9 ТТ, при 30°C – 6, при 40°C – 4. В этой связи эффективная работа десорбера определяется также значением КПД применяемых тарелок.

Состав газа, поступающего в колонну десорбции К-1. В десорбционную колонну К-1 поступает газ первичной сепарации. В рассматриваемом модельном составе – это двухкомпонентная смесь, состоящая из метана и воды. Газ в десор-

бер поступает в насыщенном по воде состоянии и, кроме этого, содержит некоторое количество воды, находящееся в капельном виде. Равновесное содержание воды в газе определяется термобарическими условиями во входных сепарационных устройствах С-1. В соответствии с данными табл. 1 это 30°C и 10 МПа. Расчетное равновесное содержание воды в газе первичной сепарации при заданных термобарических параметрах составляет 0.000615 моль/н. долей или 0.461 г/м³. Величина уноса определяется конструктивными особенностями входных сепарационных устройств С-1 и может находиться в широком диапазоне: от нескольких мг/м³ до нескольких сотен мг/м³.

Газ на выходе десорбера К-1 – трехкомпонентная смесь, состоящая из метана, воды и метанола. Равновесное содержание метанола в газе десорбции примерно на порядок выше, чем равновесное содержание воды. При изобарическом увеличении температуры процесса возрастает движущая сила процесса десорбции, вызванная возрастанием равновесного содержания метанола в метане. Вместе с тем возрастает и влагосодержание газа, что, в свою очередь, приводит к росту удельного расхода орошения.

Конфигурация установки низкотемпературной сепарации. Концентрация метанола в потоке орошения и концентрация ВМР могут регулироваться конфигурацией блока НТС. Возможны несколько вариантов формирования потока орошения колонны К-1. В настоящей работе рассматриваются три из них (рис. 6). Вариант с подачей ВМР из сепаратора С-2 считаем нерациональным, так как он предполагает дополнительные и неоправданные потери метанола и здесь не рассматривается.

Вариант 1 (рис. 6). Отсепарированный ВМР из промежуточного (С-2) (т. 6) и низкотемпературного сепараторов С-3 (т. 9) смешивается, направляется в подпорную емкость, на насос (не указаны на схеме) и далее – в десорбер К-1 в качестве потока орошения (т. 12). Термобарические условия в С-2 (9.8 МПа, 0°C) определяют концентрацию ВМР в водной фазе, необходимую для предотвращения гидратообразования. Для метана это 28 мас. % (табл. 1). Соотношения для определения удельного расхода орошения G_{12} и содержания метанола в потоке орошения колонны десорбции X_{12} :

$$G_{12} = G_6 + G_9 = (w_2 - w_5) \left(1 + \frac{X_6}{1 - X_6} \right) + (w_5 - w_8) \left(1 + \frac{X_9}{1 - X_9} \right), \quad (1)$$

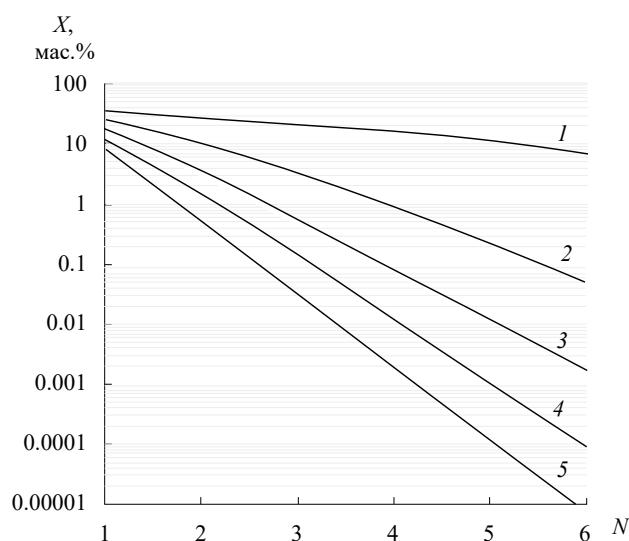


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания метанола в воде от числа ТТ и температуры при постоянных значениях удельного расхода орошения 3 г/м³ и концентрации орошения 60 мас. %. Температуры десорбции: 1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C, 4 – 50°C, 5 – 60°C.

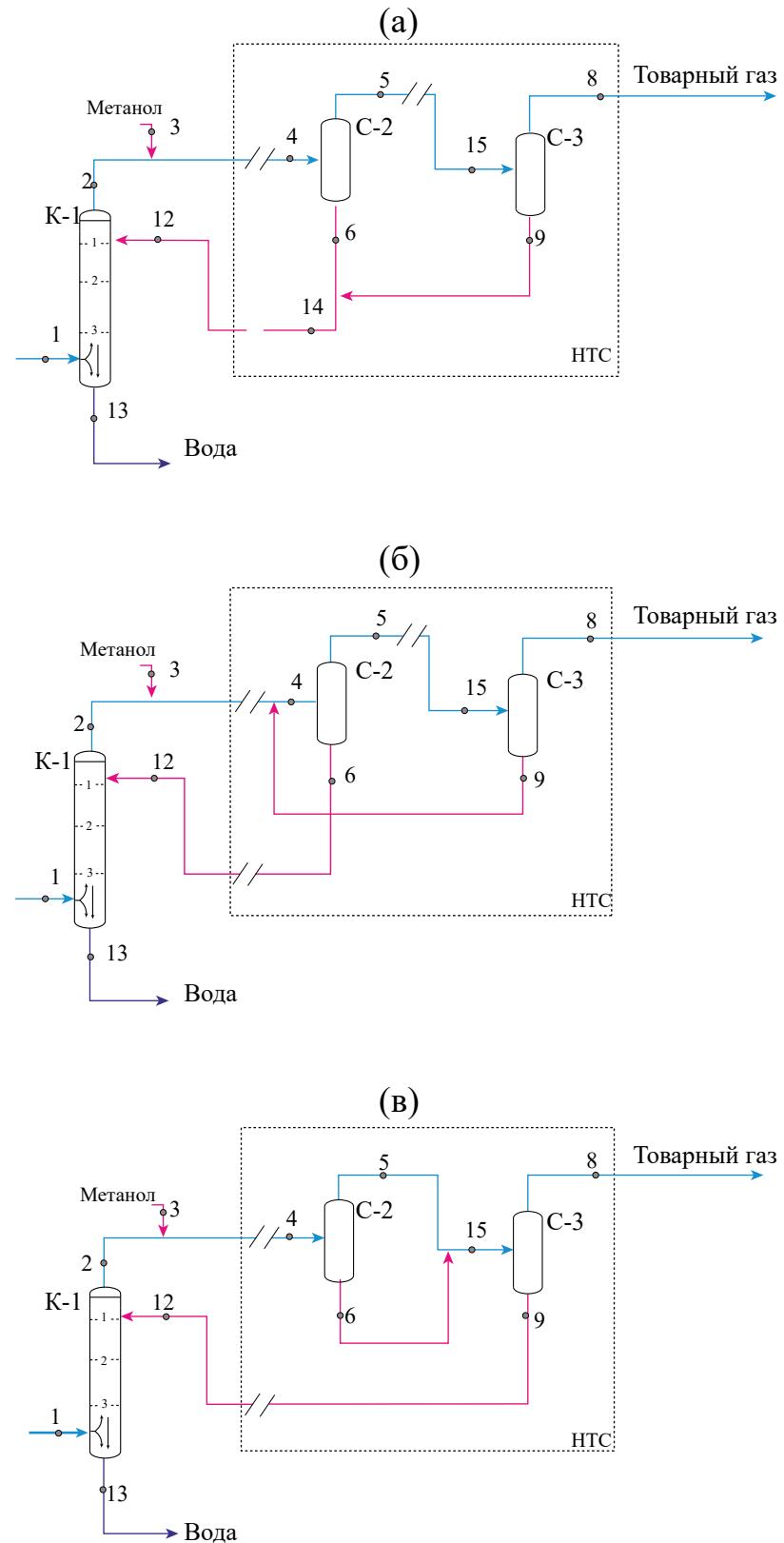


Рис. 6. Варианты технологической схемы блока низкотемпературной сепарации: (а) – вариант 1, (б) – вариант 2, (в) – вариант 3. Материальные балансы приведены в табл. 3.

$$X_{12} = \frac{X_6(w_2 - w_5) \left(1 + \frac{X_6}{1 - X_6} \right) + X_9(w_5 - w_8) \left(1 + \frac{X_9}{1 - X_9} \right)}{(w_2 - w_5) \left(1 + \frac{X_6}{1 - X_6} \right) + (w_5 - w_8) \left(1 + \frac{X_9}{1 - X_9} \right)}, \quad (2)$$

где X_i – массовая доля метанола в потоке, кг/кг; G_i – массовый расход потока, кг/ч; w_i – удельное содержание воды, г/м³, индекс i соответствует номеру потока на рис. 6.

В силу особенностей проведения процесса НТС концентрация ВМР в низкотемпературном сепараторе С-3 при этом будет выше необходимой (56 мас. %) и составит 70 мас. % (т. 9). Концентрация смешанного потока (т. 14) будет 52 мас. %, температура минус 14°C. Равновесное содержание метанола в ТГ (т. 8) составляет 0.192 г/м³. Количество ВМР из С-2 составляет 0.604 г/м³, из С-3 – 0.270 г/м³.

Вариант 2. ВМР из низкотемпературного сепаратора С-3 в количестве 0.194 г/м³ подается на вход промежуточного сепаратора С-2. Количество подаваемого потока подпитки (т. 3) в этом случае снижается за счет метанола, поступающего из С-3 (т. 9). Концентрация метанола в потоке орошения в этом случае равна концентрации в промежуточном сепараторе С-2 и составляет 28 мас. %. Вариант 2 требует установки двух насосов – для подачи жидкости из С-3 в С-2 и из С-2 в К-1. Равновесное содержание метанола в ТГ такое же, как и в варианте 1, и составляет 0.192 г/м³. Количество ВМР из С-3 на вход С-2 – 0.271 г/м³, количество ВМР из С-2, поступающее на орошение в колонну К-1, составляет 0.707 г/м³, подпитка 0.194 г/м³.

Удельный расход орошения колонны десорбции К-1:

$$G_{12} = (w_2 - w_8) \left(1 + \frac{X_6}{1 - X_6} \right), \quad (3)$$

где X_i – массовая доля метанола в потоке, кг/кг; G_i – массовый расход потока, кг/ч; w_i – удельное содержание воды, г/м³, индекс i соответствует номеру потока на рис. 6.

Концентрация метанола в потоке орошения (X_6) колонны десорбции К1 равна концентрации в водной фазе, образующейся в промежуточном сепараторе (X_{12}).

Вариант 3. ВМР из С-2 (т. 6) подается на вход С-3 (после системы охлаждения газа). Поток орошения формируется в низкотемпературном се-

параторе С-3. С расчетной точки зрения в данной схеме промежуточный сепаратор отсутствует и газ десорбции с внесенным в него метанолом поступает непосредственно в низкотемпературный сепаратор. Концентрации ВМР 36 мас. % в промежуточном сепараторе С-2 будет недостаточно для “автоматического” обеспечения безгидратных условий в низкотемпературном сепараторе С-3 вследствие разбавления ВМР, отделяющегося в С-3 раствором, поступающим из С-2, то есть в данном случае лимитирующими будут условия в С-3, требующие обеспечения 62 мас. % ВМР. Концентрация метанола в потоке орошения будет равна концентрации в низкотемпературном сепараторе и составит 62 мас. %. Поток орошения в колонну поступает при температуре минус 30°C. Равновесное содержание метанола в ТГ за счет разбавления ВМР в С-3 ниже, чем в варианте 1, и составляет 0.143 г/м³. Количество ВМР из С-2, поступающее в С-3, составляет 0.702 г/м³, а поток орошения, поступающий в колонну К-1 из С-3 – 1.140 г/м³, подпитка 0.145 г/м³. Увеличение температуры десорбции с 20 до 60°C увеличивает значение удельного расхода орошения с 0.57 до 3.92 г/м³ и повышает остаточную концентрацию с 0.045 до 0.077 мас. %.

Соотношение для определения удельного количества орошения колонны десорбции:

$$G_{12} = (w_2 - w_8) \left(1 + \frac{X_9}{1 - X_9} \right), \quad (4)$$

где X_i – массовая доля метанола в потоке, кг/кг; G_i – массовый расход потока, кг/ч; w_i – удельное содержание воды, г/м³, индекс i соответствует номеру потока на рис. 6.

Концентрация метанола в потоке орошения колонны (X_{12}) десорбции равна концентрации ВМР, образующегося в низкотемпературном сепараторе (X_9).

Материальные балансы установок по вариантам приведены в табл. 3.

При фиксированных термобарических параметрах содержание метанола в газе десорбции определяется концентрацией ВМР на верхней тарелке десорбера К-1, которая, в свою очередь, при постоянных термобарических условиях определяется расходом и концентрацией метанола в потоке орошения. Поток орошения формируется в блоке НТС в результате конденсации паров воды и метанола из газовой фазы. Его количество и состав определяются режимом работы промежуточного и низкотемпературного сепараторов, которые определяют необходимую подачу метанола. Таким образом, количество и состав потока орошения определяются

Таблица 3. Материальные балансы по вариантам 1, 2 и 3 (расчетные технологические схемы приведены на рис. 6)

Вариант 1								
№ потока	1	2	3	6	8	9	12	13
G , кмоль/ч	8660.624	8662.384	1.123	5.446	8656.367	1.695	7.048	5.157
CH_4	0.999400	0.999182	0.000000	0.008126	0.999866	0.028813	0.000188	0.001711
CH_3OH	0.000000	0.000223	0.982400	0.178775	0.000127	0.564907	0.273863	0.000141
H_2O	0.000614	0.000595	0.017600	0.813099	0.000007	0.406280	0.725950	0.998147
Σ	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
G , кг/ч	138842.4	138899.2	35.7	111.7	138779.3	43.9	154.1	92.9
CH_4	0.999309	0.998886	0.000000	0.006351	0.999738	0.017845	0.000138	0.001523
CH_3OH	0.000000	0.000445	0.990025	0.279273	0.000254	0.699295	0.401413	0.000251
H_2O	0.000690	0.000669	0.009975	0.714376	0.000008	0.282860	0.598449	0.998227
Σ	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
Вариант 2								
№ потока	1	2	3	6	8	9	12	13
G , кмоль/ч	8660.624	8663.990	0.860	5.921	8656.214	8.637	8.637	5.372
CH_4	0.999386	0.999016	0.000000	0.012833	0.999894	0.019771	0.019771	0.001730
CH_3OH	0.000000	0.000414	0.982400	0.267259	0.000097	0.416256	0.416256	0.000306
H_2O	0.000614	0.000570	0.017600	0.719908	0.000009	0.563973	0.563973	0.997964
Сумма	1	1	1	1	1	1	1	1
G , кг/ч	138840.4	138951.1	27.358	128.726	138772.7	205.700	205.700	96.816
CH_4	0.999309	0.998532	0.000000	0.009462	0.999796	0.013307	0.013307	0.001539
CH_3OH	0.000000	0.000828	0.990025	0.393855	0.000194	0.559982	0.559982	0.000544
H_2O	0.000691	0.000640	0.009975	0.596683	0.000010	0.426711	0.426711	0.997917
Σ	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
Вариант 3								
№ потока	1	2	3	6	8	9	12	13
G , кмоль/ч	8660.624	8661.548	2.127	5.609	8656.399	1.667	1.666	0.743
CH_4	0.999386	0.999285	0.000000	0.008313	0.999868	0.029404	0.029078	0.001710
CH_3OH	0.000000	0.000109	0.982400	0.179303	0.000125	0.565203	0.565393	0.000002
H_2O	0.000614	0.000607	0.017600	0.812385	0.000007	0.405393	0.405529	0.998288
Сумма	1	1	1	1	1	1	1	1
G , кг/ч	138840.4	138870.2	67.625	115.073	138779.6	43.148	43.139	13.385
CH_4	0.999309	0.999101	0.000000	0.006495	0.999742	0.018209	0.018004	0.001521
CH_3OH	0.000000	0.000217	0.990025	0.280001	0.000250	0.699581	0.699727	0.000003
H_2O	0.000691	0.000682	0.009975	0.713504	0.000008	0.282210	0.282269	0.998476
Σ	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000

Таблица 4. Сопоставление технологических параметров по вариантам 1, 2 и 3 (расчетные технологические схемы приведены на рис. 6)

Вариант	1,2,3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Аппарат	C-1	K-1			C-2			C-3		
P , МПа	10	9.97			9.8			5		
T , °C	30	29.7			29.6			29.8		
g_* , г/м ³	—	0.863			1.140			0.707		
X_{12} , мас.%	0	49.3			62.0			36.0		
w , г/м ³	0.442	0.440			0.421			0.454		
m , г/м ³	0	0.428			0.706			0.256		
X_m , мас.%	0	0.037			0.069			0.022		
g_* , г/м ³	—	0.445			0.446			0.446		

*Концентрация зависит от марки поставляемого метанола, в настоящей работе принято значение 98 мас. %.

термобарическими режимами работы десорбера, промежуточного и низкотемпературного сепараторов, а также конфигурацией НТС. Сопоставление технологических параметров по вариантам приведено в табл. 4.

Основные потери метанола по рассмотренным технологическим схемам – это потери с ТГ. При влагосодержании газа десорбции 0.14 г/м³ концентрации потока орошения по вариантам 1 и 3 совпадают и составляют 62 мас. %. Наиболее эффективным является вариант 3 с подачей потока из промежуточного сепаратора С-2 на орошение колонны К-1, несмотря на то, что остаточное содержание метанола в воде выше, чем по вариантам 1 и 3.

Заметим, что концентрация ВМР, поступающего на десорбцию в качестве потока орошения (36...62 мас. %), соответствует концентрации ВМР, обычно поступающего на установки регенерации метанола с установок НТС. Из табл. 5 следует, что концентрация метанола быстро падает по тарелкам с 9 мас. % до 0.05 мас. %, при этом удельное количество жидкости заметно снижается только при переходе от первой тарелки ко второй за счет испарения метанола и остается практически постоянным на уровне 0.4 г/м³ на остальных тарелках десорбера.

Проведенные расчеты показали, что минимальное остаточное содержание метанола в воде соответствует варианту 3 с минимальным расходом и концентрацией потока орошения. Этому же варианту соответствует минимальное содержание метанола в ТГ. Хотя десорбционная колонна работает в неоптимальном режиме, вся технологическая схема, включающая и систему подготовки

газа, может быть оптимизирована за счет изменения конфигурации блока сепарации. Рекомендуемый вариант предусматривает подачу жидкости из промежуточного сепаратора в низкотемпературный. Это снижает концентрацию водно-метанольного раствора и равновесное содержание паров метанола в газе сепарации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние технологических параметров работы десорбера на потери метанола с продуктами потоками установок подготовки ПГ. В качестве переменных параметров исследованы: температура, число ТГ, давление, расход и концентрации потока орошения, а также конфигурация низкотемпературного блока установки. Исследуемый показатель – суммарные потери метанола по установке подготовки газа.

Показано, что, несмотря на то, что непосредственно сам процесс десорбции проводится в неоптимальном режиме, имеются возможности по минимизации потерь метанола с ТГ и кубовой водой десорбера. Рекомендуемый режим работы колонны десорбции: 10 МПа, 30...40°C, удельный расход орошения – не более 3 г/м³. Отклонения от указанных параметров приводят к увеличению потерь метанола с кубовой водой и к его поступлению в окружающую среду. Кроме того, имеются возможности по снижению потерь метанола путем изменения конфигурации блока низкотемпературной сепарации. Для этого необходима подача жидкости из промежуточного сепаратора в низкотемпературный.

Проведенные исследования позволили рекомендовать указанные параметры для действующих установок подготовки, а для перспективных – закладывать эти решения уже на предпроектной стадии разработки проекта оборудования месторождений природного газа.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Вариант	1	2	3
K , г/м ³	0.863	1.140	0.707
X_{12} , мас. %	49.3	62.0	36.0
G_{12} , г/м ³	0.425	0.707	0.255
W_{12} , г/м ³	0.438	0.433	0.452
$G_{BMP(TT)}$, г/м ³ :			
TT_1	0.477	0.503	0.476
TT_2	0.452	0.457	0.462
TT_3	0.451	0.455	0.461
$X_{BMP(TT)}$, мас. %:			
TT_1	5.760	9.946	3.375
TT_2	0.352	0.643	0.211
TT_3	0.019	0.036	0.014

$g_{\text{ж}}$	удельный расход жидкости, г/м ³ ;
G_i	расход, кмоль/ч, кг/ч, индекс соответствует номеру потока на рис. 6;
K	удельный расход орошения, г/м ³ ;
m	удельное содержание метанола в газе, г/м ³ ;
P	давление, МПа;
T	температура, °C;
$T_{\text{г.м.}}$	температура гидратообразования метана;
$X_{\text{мин.м.}}$	минимально необходимая концентрация метанола для обеспечения безгидратных условий, мас. %;

X_m	концентрация метанола в потоке, мольн. %, мас. %
X_i	концентрация метанола в точках технологической схемы, мас. %, индекс соответствует номеру потока на рис. 6;
w	удельное содержание воды в газе, г/м ³ ;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин В.А., Изюмченко Д.В., Григорьев Б.А. и др. Направления совершенствования технологий добычи газа на газовых и газоконденсатных месторождениях // Газовая промышленность. 2023. № S2 (849). С. 68.
2. Газохимия России. часть 1. Метанол: пока только планы / отчет компании Vygon Consulting. 2019. С. 54. Электронный ресурс: https://vygon-consulting.ru/upload/iblock/f22/vygon_consulting_russian_methanol_industry_development.pdf. Дата обращения 21.10.2023.
3. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ИРЦ Газпром, 2004.
4. Kvamme B., Selvåg J., Saeidib N., Kuznetsova T. Methanol as a hydrate inhibitor and hydrate activator // Physical Chemistry Chemical Physics 2018 (34) P. 21968.
5. E. Haaz, A.J. Toth Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling // Separation and Purification Technology. 2018. V. 205 (31). P. 121.
6. Ahnert F., Driever H., Chepurnov A., Fritz M., Kubanov A., Istomin V., Prokopov A., Fedulov D., Snejhko D., Dubnitsky R. Application of low-temperature separation technology for the field processing of achimov gas: challenges and opportunities // Proc. SPE Russian petroleum technology conference 2018 RPTC-2018.
7. Mikkinen A., Larue J.Y.M., Patel S., Levier J.-F. Methanol Gas-Treating Scheme Offers Economics, Versatility // Oil and Gas J. 1992. № (90) 22. P. 65.
8. Николаев А.О., Букин А.В. Опыт эксплуатации основного технологического оборудования по подготовке к транспорту газа ачимовских горизонтов на УКГ-22 ООО “Газпром добыча Уренгой” // Приоритетные направления развития Уренгойского комплекса / ООО “Газпром добыча Уренгой”. М.: “Издательский дом Недра”, 2013.
9. Кабанов О.П., Ставицкий В.А., Истомин В.А., Толстов В.А. Внедрение энергоресурсосберегающей технологии десорбции и рециркуляции метанола при освоении ачимовских залежей Уренгойского НГКМ // Приоритетные направления развития Уренгойского комплекса / ООО “Газпром добыча Уренгой”. М.: “Издательский дом Недра”, 2013.
10. Anderson F.E., Prausnitz J.M. Inhibition of gas hydrates by methanol // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 8. P. 1321.
11. Афанасьев А.И., Афанасьев Ю.М., Барсук С.Д., и др. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. Часть 1. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2002.
12. Kontogeorgis G.M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S., Solms N., Stenby E.H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45 (14). P. 4869.
13. Yang X., Rowland D., Sampson C.C., Falloon P.E., May E.F. Evaluating cubic equations of state for predictions of solid-fluid equilibrium in liquefied natural gas production // Fuel. 2022. V. 314 (15). P. 123.
14. Brunner E., Hüttenschmidt W., Schlichthärle G. Liquid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide) // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1987. V. 19 (3). P. 273.
15. J.H. Hong, P.V. Malone, M.D. Jett, R. Kobayashi The measurement and interpretation of the fluid-phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen bonding solvent: the methane-methanol system // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. № (1–2). P. 83.
16. Ярым-Агаев Н.Л., Синявская Р.П. и др. Фазовые равновесия в бинарных системах вода-метан, метанол-метан при высоких давлениях // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 1. С. 165.
17. Schlichting H., Langhorst R., Knapp H. Saturation of high pressure gases with low volatile solvents: experiments and correlation // Fluid Phase Equilibria. 1993. V. 84 (1). P. 143.
18. Chapoy A., Coquelet C., Richon D. Revised solubility data and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 214. P. 101.