

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 6, 2023

Экстракция ионов Ti(IV) из хлоридных растворов гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/ментол

*А. В. Кожевникова, Е. С. Уварова, Д. В. Лобович, Н. А. Милевский,
Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин* 631

Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Физико-химические основы кристаллизации бинарных смесей *цис*- и *транс*-перфтордекалина и перфторбутилциклогексана

А. В. Полковниченко, Н. Н. Кулов, А. В. Кисель, Н. Н. Курицын, С. Я. Квашнин, Е. В. Лупачев 638

Денитрогенизация легких углеводородных фракций природными глубокими эвтектическими растворителями на серийном экстракционном оборудовании

Д. В. Лобович, С. В. Соловьева, Н. А. Милевский, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин 646

Анализ процесса течения нефти на основе вихревых дорожек Кармана

В. А. Налетов, М. Б. Глебов, Л. В. Равичев 661

Исследование влияния давления на относительную летучесть компонентов в процессе ректификации смесей разной природы

И. С. Гаганов, А. В. Фролкова, А. К. Фролкова 668

Исследование качества микросмешения в одноступенчатом микрореакторе с интенсивно закрученными потоками

Р. Ш. Абиев, Д. А. Потехин 681

Экстрактивная ректификация азеотропной смеси этилацетат—этанол—вода в присутствии аминоэфира борной кислоты

А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. В. Малыгин, И. М. Давлетбаева 697

Энергодинамика излучения и химическая связь как резонансно-избирательное взаимодействие

И. Н. Дорохов 708

Локализация паров иодида цезия на керамических блочно-ячеистых контактных элементах в окислительной среде

*М. Д. Гаспарян, В. Н. Грунский, Ю. С. Мочалов, Л. П. Суханов, А. В. Титов,
С. В. Тищенко, Е. О. Обухов* 720

Трансформация нефтяных дисперсных систем при вовлечении синтетических восков

В. И. Лукина, С. Г. Дьячкова, Р. Г. Житов 731

Методы моделирования химических процессов при повышенных давлениях и теория неидеальных реакционных систем

Ю. К. Товбин 736

Использование сверхразветвленных наноконплексов для повышения эффективности полимерного заводнения

В. В. Кадет, И. В. Васильев 756

К 50-летию Андрея Алексеевича Вошкина

765

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Ti(IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОФОБНЫМ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ALIQAT 336/МЕНТОЛ

© 2023 г. А. В. Кожевникова^a, Е. С. Уварова^{a, b}, Д. В. Лобович^a, Н. А. Милевский^a,
Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a

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

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

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

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Гидрометаллургические методы остаются одними из самых перспективных для переработки литий-ионных батарей, а жидкость-жидкостная экстракция служит ключевым этапом разделения сложной смеси элементов, входящих в состав анода и катода. Развитие и усложнение состава элементов питания, в частности активное производство литий-титанатных анодов, требует дополнительных исследований по экстракции. В работе подробно изучена экстракция ионов Ti(IV) гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/ментол, который ранее успешно применялся для разделения элементов из растворов выщелачивания катодов типа NMC (LiNiMnCoO₂). Были получены данные по экстракции ионов титана(IV) в зависимости от кислотности среды, концентрации хлорид-ионов, а также концентрации экстрагента в глубоком эвтектическом растворителе. На основании этих данных был предложен механизм экстракции ионов титана(IV). В завершение была предложена система для эффективной регенерации экстрагента. Результат этой работы может быть использован для создания экстракционной схемы разделения растворов выщелачивания литий-ионных батарей с литий-титанатным анодом.

Ключевые слова: литий-титанатный анод, литий-ионные аккумуляторы, жидкостная экстракция, гидрофобный глубокий эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S004035712306012X, **EDN:** HGEDXD

ВВЕДЕНИЕ

Быстро растущий спрос на аккумуляторы для автомобильной, стационарной и мобильной техники делает производство литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) активно развивающейся отраслью [1]. В зависимости от типа ЛИА в них содержится 47–79 мас. % различных ценных металлов, включая Li, Co, Ni и другие [2, 3]. С увеличением спроса на новые аккумуляторы также увеличивается и количество отработанных, что представляет собой потенциально ограничивающий фактор для их дальнейшего внедрения. Так, например, к 2025 г. объем собранных отходов ЛИА от электромобилей оценивается в 600 тыс. тонн [4, 5].

С момента появления литий-ионных аккумуляторов химический состав катодных и анодных материалов время от времени менялся. В последнее время материал анода из литий-титаната (LTO, Li₄Ti₅O₁₂) привлекает внимание из-за большей площади поверхности (100 м²/г), чем у обыч-

ного анода из графита (3 м²/г). Анод LTO способствует более быстрой транспортировке электронов, чем графитный аналог. Более того, значение окислительно-восстановительного потенциала интеркаляции Li⁺ в оксиды титана выше, чем у графитового анода, что делает быструю зарядку более безопасной, поскольку позволяет избежать образования дендритов лития [6]. Поэтому разработка новой стратегии переработки такого типа батарей, в частности для борьбы с отработанными ячейками, крайне необходима.

Чаще всего в состав катодного материала батарей LTO входят оксиды переходных металлов, для которых процесс переработки может быть выполнен пиро- или гидрометаллургическим путем. Однако в результате высоких энергозатрат, газообразных выбросов и потерь лития в шлаке применение гидрометаллургического процесса плавки невыгодно. Напротив, изучение гидрометаллургической переработки катодов, например, LCO (LiCoO₂), NMC, LMO (LiMnO₂) и т.д., из отрабо-

таных ЛИА показывает большую эффективность и экономическую целесообразность [7, 8]. Зачастую при гидрометаллургическом способе катодные и анодные материалы первостепенно выщелачивают растворами минеральных кислот, а затем из полученных растворов ступенчато извлекают металлы с использованием различных методов, например, жидкостной экстракцией [9].

На сегодняшний день наиболее перспективными экстрагентами для извлечения ионов металлов являются глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES). Благодаря простому процессу приготовления и зачастую низкой стоимости глубокие эвтектические растворители признаны хорошей заменой органических растворителей и ионных жидкостей [10]. В свою очередь гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES) привлекают все больше внимания, поскольку преодолевают ограничения традиционных гидрофильных DES, что расширяет область их применения. HDES были впервые получены в 2015 г. путем смешения длинноцепочечных солей четвертичных аммониевых оснований с различными карбоновыми кислотами [11]. В результате смешивания HDES с водой происходит образование стабильной гетерогенной системы, что позволяет проводить экстракцию различных соединений из водных сред. Кроме того, важным преимуществом HDES является широкий выбор составляющих компонентов, благодаря чему возникает возможность управлять процессом экстракции [12].

Например, в работе [13] показано, что гидрофобный глубокий эвтектический растворитель на основе ментола в качестве акцептора водородных связей и октановой, декановой или лауриновой кислот в качестве доноров водородных связей позволяет добиться высокой степени извлечения ионов лития – 80.69%. Также было показано, что, используя в качестве HDES смесь Д2ЭГФК/ментол, степень извлечения Al(III) достигает 99.93%, Ni(II) – 25.92%, а Cu(II) – 62.48% [14].

Фосфорорганические экстрагенты показывают хорошую эффективность экстракции титана. Среди наиболее используемых нейтральных фосфорорганических экстрагентов самым эффективным является триоктилфосфиноксид, в системе с которым экстракция происходит при концентрации хлорид-ионов ниже 2 моль/л. Суанех 923 представляет собой экстрагент Ti(IV) средней силы, а ТБФ является самым слабым экстрагентом Ti(IV), его экстракция происходит только при концентрации хлорид-ионов более 5 моль/л [15]. Однако предполагается, что кислые фосфорорганические экстрагенты не пригодны для экстракции Ti(IV) из хлоридных растворов из-за их медленной кинетики, плохой селективности и сложности реэкстракции. В работе [16] были проведены ис-

следования по экстракции Ti(IV) из его водных солянокислых растворов в органической системе Аламин 336 – *m*-ксилол. Эксперимент проводился при различной концентрации соляной кислоты, в результате чего было показано, что эффективность экстракции ионов Ti(IV) увеличивается с возрастанием концентрации кислоты. Была изучена экстракция титана смесью первичных аминов N₁₉₂₃ (C₁₉–C₂₃) в керосине из раствора сернокислого выщелачивания. В результате проведенных испытаний было показано, что степень извлечения титана достигает 98.8% при концентрации экстрагента 30 об. % и соотношении фаз О : В = 2 : 1, а время перемешивания составляет 10 мин. Кислотность среды и рабочая температура не оказывают влияния на эффективность экстракции [17].

Экстракция титана гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями достаточно слабо изучена. Однако HDES на основе деканола оказался весьма эффективен для экстракции титана при концентрациях соляной кислоты до 10 моль/л [18]. В настоящей работе в качестве донора водородной связи в HDES был выбран природный компонент – ментол, а в качестве акцептора – перспективный промышленный экстрагент Aliquat 336. Данный HDES ранее был успешно применен для разделения ионов металлов из реальных растворов выщелачивания [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические вещества, используемые в данной работе перечислены в табл. 1. Все реактивы использовались без дополнительной очистки. Исходный раствор титана готовили растворением взвешенной на аналитических весах OHAUS Explorer (Швейцария) навески TiOSO₄ в 1М растворе HCl. Растворы LiCl готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах навески соли в дистиллированной воде. Концентрацию LiCl в растворах уточняли argentометрическим титрованием раствором AgNO₃ с индикатором K₂CrO₄.

Методика приготовления HDES, используемая в данной работе, представлена в работе [20]. Эксперименты по экстракции проводили при температуре окружающей среды 25°C и атмосферном давлении ~100 кПа. Экстракцию проводили путем смешения чистого HDES с водным раствором Ti(IV) с различной концентрацией LiCl и HCl. Реэкстракцию проводили путем смешения обогащенной Ti(IV) фазы HDES с раствором H₂SO₄, который выступал в качестве реэкстрагента. Для интенсивного перемешивания фаз пробирки помещали в шейкер SIA ELMi RM-1L (Латвия), где в течении 30 мин и вращении 35 об/мин система достигала термодинамического равновесия. После перемешивания пробирки

Таблица 1. Используемые в работе реактивы

Компонент	Поставщик	Номер CAS	Чистота, мас. %
Aliquat 336	Acros	63393-96-4	98
L-Ментол	Acros	2216-51-5	99
LiCl	Химмед	7447-41-8	98
H ₂ SO ₄	Химмед	7664-93-9	96
H ₂ O ₂	Химмед	7722-84-1	37
TiOSO ₄	Macklin	13825-74-6	>95
HCl	Химмед	7647-01-0	37
Дистиллированная вода	—	—	—

помещали в центрифугу SIA ELMi CM-6MT (Латвия), где при 2500 об/мин в течении 5 мин эмульсию центрифугировали до полного расслаивания фаз и после разделяли в делительных воронках. Концентрацию ионов Ti(IV) в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом анализа в видимой области при длине волны 400 нм с H₂O₂ в качестве индикатора [21] на спектрофотометре Экросхим ПЭ-5400УФ (Россия) в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Концентрацию ионов Ti(IV) в органической фазе после экстракции рассчитывали по материальному балансу.

Степень извлечения $E(\%)$ Ti(IV), коэффициент распределения D и степень реэкстракции $S(\%)$ рассчитывали по формулам:

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

$$D = \frac{[\text{Ti(IV)}]_{\text{HDES}}}{[\text{Ti(IV)}]_{\text{в}}}, \quad (2)$$

$$S(\%) = \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{HDES}}} \times 100, \quad (3)$$

где $[\text{Ti(IV)}]_{\text{HDES}}$ и $[\text{Ti(IV)}]_{\text{в}}$ — равновесные концентрации ионов Ti(IV) в HDES и в водной фазе, соответственно; $n_{\text{и}}$, $n_{\text{в}}$ и n_{HDES} — количество вещества ионов металлов в исходном растворе, в водном растворе после экстракции/реэкстракции и в фазе HDES соответственно.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние времени контакта фаз

Одним из ключевых параметров экстракционного процесса является время достижения термодинамического равновесия. Влияние времени контакта фаз при экстракционном извлечении

Ti(IV) из хлоридных растворов в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/ментол исследовали в диапазоне 1–45 мин. Результаты, представленные на рис. 1, показали, что для достижения термодинамического равновесия достаточно 30 мин, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз степень извлечения Ti(IV) не менялась.

Влияние концентрации HCl

Для изучения влияния кислотности среды была построена зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) при различном соотношении органической и водной фаз от исходной концентрации HCl в водной фазе (рис. 2). Можно заметить, что при увеличении объема органической фазы относительно водной степень извлечения возрастает, ионы Ti(IV) начинают экстрагироваться при концентрации HCl ~ 6 моль/л. Это связано с тем, что концентрация соляной кислоты влияет на форму существования ионов Ti(IV) в водном рас-

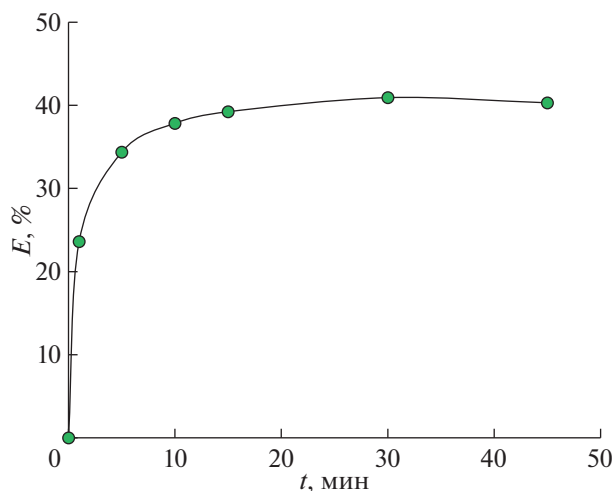


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) от времени контакта фаз; O/B = 1/5, [HCl] = 9 моль/л.

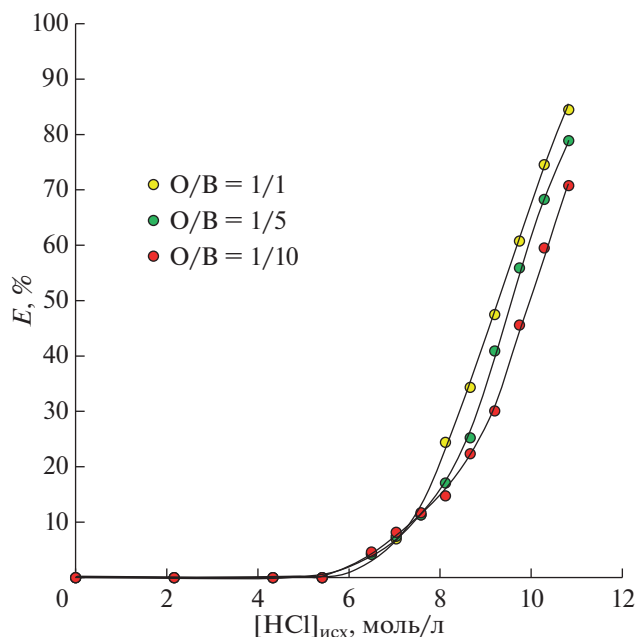


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) от исходной концентрации HCl при различном соотношении O/B.

творе, так как с повышением концентрации хлорид-ионов образуются анионные комплексы с различным координационным числом: $TiCl_5^-$ и $TiCl_6^{2-}$ и пр. [22]. При этом Aliquat 336, входящий в состав исследуемого глубокого эвтектического растворителя, является экстрагентом, извлекающим ионы металлов в виде анионных комплексов. Совокупность данных факторов говорит о том, что при увеличении концентрации HCl происходит экстракция в органическую фазу именно анионных комплексов титана.

Влияние кислотности среды

Изучено влияние концентрации H^+ при постоянной концентрации Cl^- на извлечение ионов Ti(IV) (рис. 3). Постоянное количество хлорид-ионов поддерживали добавлением LiCl. Исходя из предполагаемого механизма анионообменной экстракции, концентрация протона никак не должна влиять на эффективность извлечения анионных комплексов, поскольку их образование зависит только от концентрации ионов хлора. Однако, как видно на рис. 3, при увеличении концентрации H^+ степень извлечения ионов Ti(IV) снижается. Данный характер зависимости может быть связан с тем, что соляная кислота может экстрагироваться Aliquat 336 [23]. При этом увеличение концентрации HCl негативно сказывается на равновесной концентрации Cl^- ввиду ее извлечения в фазу HDES. Как следствие, степень

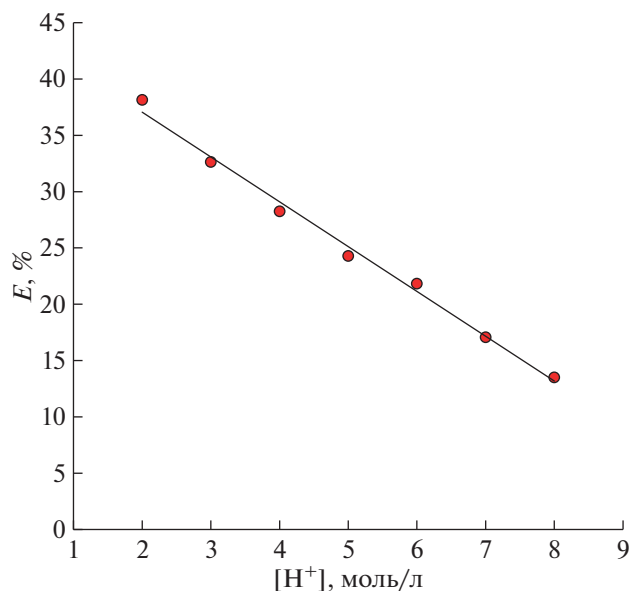


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) от исходной концентрации H^+ ; O/B = 1/10, $[Cl^-]$ = 9 моль/л.

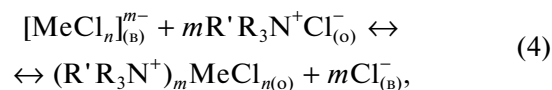
извлечения ионов Ti(IV) снижается, так как экстракция, по всей видимости, напрямую зависит именно от концентрации хлорид-ионов. Похожий эффект наблюдался при экстракции ионов Fe(III) [24]. При увеличении концентрации H^+ выше 3.8 моль/л степень извлечения снижалась, при этом авторы [24] говорят о том, что ионы H^+ не принимают участия в образовании экстрагируемого соединения.

Влияние концентрации Cl^-

Для изучения влияния концентрации хлорид-ионов на эффективность экстракции ионов титана(IV) при постоянной кислотности среды была построена соответствующая зависимость (рис. 4). С увеличением концентрации хлорид-ионов степень извлечения ионов Ti(IV) возрастает. Таким образом, предположение о влиянии хлорид-ионов на экстракцию ионов Ti(IV) подтверждается.

Механизм экстракции

Экстракция ионов металлов HDES на основе Aliquat 336 проходит по анионообменному механизму [22, 24, 25], уравнение которого можно записать следующим образом:



где $R'R_3N^+Cl^-$ – Aliquat 336.

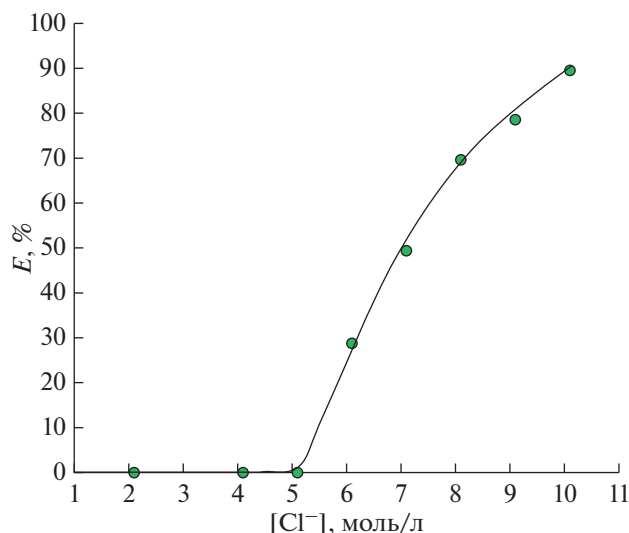


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) от концентрации Cl^- ; O/B = 1/5.

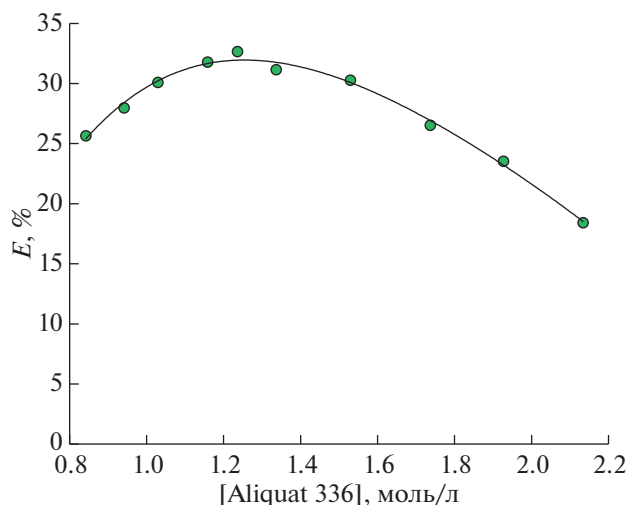
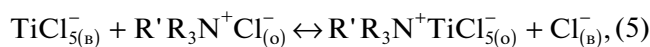


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов Ti(IV) от концентрации Aliquat 336 в фазе HDES; O/B = 1/5, $[\text{HCl}] = 9$ моль/л.

Поскольку, как было указано выше, из литературных данных [16, 22] известно, что при повышении концентрации Cl^- ионы Ti(IV) образуют комплексные анионы TiCl_5^- и TiCl_6^{2-} , то для определения коэффициента m в уравнении (4) была изучена зависимость экстракции титана от концентрации Aliquat 336 (рис. 5) в диапазоне концентраций 0.84–2.12 моль/л (Aliquat 336/ментол = 1.5/8.5–8/2) при постоянной концентрации HCl. Результаты, представленные на рис. 5, показали, что увеличение концентрации Aliquat 336 до 1.24 моль/л улучшает экстракцию ионов Ti(IV), однако, ее дальнейшее увеличение наоборот ухудшает экстракцию, что предположительно связано с параллельно идущим процессом – экстракцией HCl [26]. При этом, при повышении концентрации Aliquat 336 экстракция HCl также увеличивается. Таким образом, эвтектический состав Aliquat 336/ментол = 3/7 (1.16 моль/л Aliquat 336) [20] является удовлетворительным для проведения дальнейших экспериментов по экстракции.

Из анализа экспериментальных данных возрастающего участка, приведенных в билогарифмическом виде, (рис. 6) следует, что в экстрагируемом комплексе одна молекула титана связывается с одной молекулой Aliquat 336 в фазе HDES.

Таким образом, можно предположить следующий механизм экстракции ионов Ti(IV) из хлоридных растворов в системе с HDES на основе Aliquat 336:



где $\text{R}'\text{R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ – Aliquat 336.

Реэкстракция

В качестве реэкстрагента был выбран раствор H_2SO_4 с концентрациями 1 и 2 моль/л в соотношениях O/B = 1/1 и 1/2. Полученные данные приведены в табл. 2. Во всех четырех случаях степень реэкстракции практически не различалась и достигала >99% за 3 ступени. Таким образом, наиболее подходящими условиями для реэкстракции являются: 1 моль/л H_2SO_4 и O/B = 1/1.

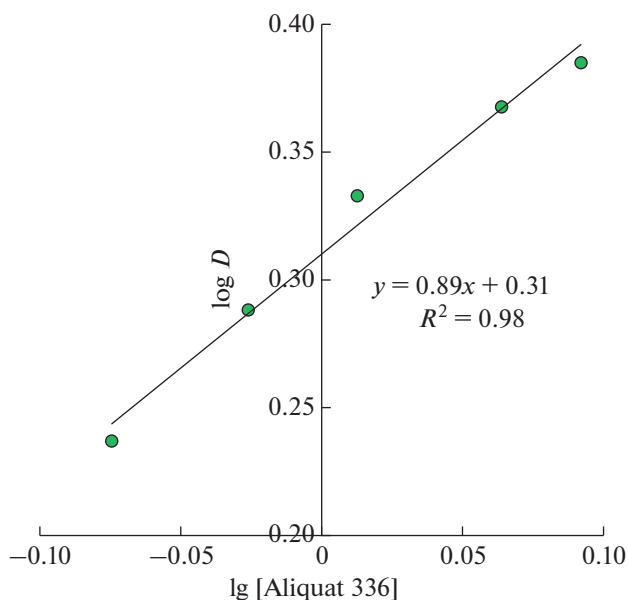


Рис. 6. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Ti(IV) от концентрации Aliquat 336 в HDES.

Таблица 2. Данные реэкстракции ионов Ti(IV) из фазы HDES

Условия	<i>S</i> , %	<i>S</i> , % за 3 ступени
1 моль/л H ₂ SO ₄ O/B=1/1	80.32	99.24
1 моль/л H ₂ SO ₄ O/B=1/2	83.68	99.57
2 моль/л H ₂ SO ₄ O/B=1/1	85.57	99.70
2 моль/л H ₂ SO ₄ O/B=1/2	83.02	99.51

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе для экстракции ионов Ti(IV) впервые предложен гидрофобный глубокий эвтектический растворитель Aliquat 336/ментол. Показано, что данный экстрагент может эффективно извлекать титан при концентрации соляной кислоты от 6 до 10 моль/л даже при десятикратном избытке водной фазы. Анализ билогарифмической зависимости коэффициента распределения титана от концентрации Aliquat 336 показал, что для экстракции хлоридного комплекса титана необходима всего одна молекула четвертичного аммониевого основания. Исходя из предложенного механизма, протон не принимает участие в процессе экстракции, однако, на соответствующем графике степень извлечения снижалась при увеличении концентрации ионов H⁺, что, вероятно, связано с параллельной экстракцией соляной кислоты четвертичным аммонийным основанием. Возможность извлечения титана(IV) из слабокислых хлоридных растворов позволяет использовать данный экстрагент для экономически целесообразных технологических процессов. Возможность эффективно реэкстрагировать ионы титана(IV) раствором серной кислоты позволяет повторно использовать экстрагент, что также в значительной степени подчеркивает экономическую эффективность исследуемого экстрагента.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mohr M., Peters J.F., Baumann M., Weil M. Toward a Cell-chemistry Specific Life Cycle Assessment of Lithium-ion Battery Recycling Processes // *J. Ind. Ecol.* 2020. V. 24. P. 1310–1322. <https://doi.org/10.1111/jiec.13021>
- Zen X., Li J., Singh N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review // *Crit. Rev. Environ. Sci.*

Technol. 2014. V. 44. P. 1129–1165.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>

- Winslow K.M., Laux S.J., Townsend T.G. A Review on the Growing Concern and Potential Management Strategies of Waste Lithium-Ion Batteries // *Resour. Conserv. Recycl.* 2018. V. 129. P. 263–277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>
- Vaalma C., Buchholz D., Weil M., Passerini S. A Cost and Resource Analysis of Sodium-Ion Batteries // *Nat. Rev. Mater.* 2018. V. 3. P. 18013. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>
- Ferg E.E., Schuldt F., Schmidt J. The Challenges of a Li-Ion Starter Lighting and Ignition Battery: A Review from Cradle to Grave // *J. Power. Sources.* 2019. V. 423. P. 380–403. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.063>
- Kumar B., Srivastava R.R., Barik S.P. Hydrometallurgical Recycling of Lithium-Titanate Anode Batteries: Leaching Kinetics and Mechanisms, and Life Cycle Impact Assessment // *Miner. Eng.* 2023. V. 202. P. 108289. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108289>
- Barik S.P., Prabakaran G., Kumar L. Leaching and Separation of Co and Mn from Electrode Materials of Spent Lithium-Ion Batteries Using Hydrochloric Acid: Laboratory and Pilot Scale Study // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 147. P. 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>
- Barik S.P., Prabakaran G., Kumar B. An Innovative Approach to Recover the Metal Values from Spent Lithium-Ion Batteries // *Waste. Management.* 2016. V. 51. P. 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.004>
- Gao W., Song J., Cao H., Lin X., Zhang X., Zheng X., Zhang Y., Sun Z. Selective Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries – Process Development and Kinetics Evaluation // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 178. P. 833–845. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.040>
- Cao J., Su E. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: The New Generation of Green Solvents for Diversified and Colorful Applications in Green Chemistry // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 314. P. 127965. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127965>
- van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extractants // *Green Chemistry.* 2015. V. 17. P. 4518–4521. <https://doi.org/10.1039/C5GC01451D>
- Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 14032. <https://doi.org/10.3390/ijms241814032>
- Xue K., Fan D., Wang X., Dong Z., Zhu Z., Cui P., Meng F., Wang Y., Qi J. Lithium Extraction from Aqueous Medium Using Hydrophobic Deep Eutectic Solvents // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. P. 110490. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110490>
- Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II),

- Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. P. 221–229.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522020178>
15. Zhu Z., Zhang W., Cheng C.Y. A Literature Review of Titanium Solvent Extraction in Chloride Media // Hydrometallurgy. 2011. V. 105. P. 304–313.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.006>
 16. Filiz M., Sayar A.A. Extraction of Titanium(IV) from Aqueous Hydrochloric Acid Solutions Into Alamine 336-M-XYlene Mixtures // Chem. Eng. Commun. 2006. V. 193. P. 1127–1141.
<https://doi.org/10.1080/00986440500354457>
 17. Tang W., Chen X., Zhou T., Duan H., Chen Y., Wang J. Recovery of Ti and Li from Spent Lithium Titanate Cathodes by a Hydrometallurgical Process // Hydrometallurgy. 2014. V. 147–148. P. 210–216.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.013>
 18. Zhu K., Wei Q., Liu K., Li H., Ren X. Design and Combination of Magnetic Ionic Liquids and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Safer Extraction of Titanium: Physicochemical Properties and Toxicity Studies // Green. Chemistry. 2022. V. 24. P. 7481–7491.
<https://doi.org/10.1039/D2GC01874H>
 19. Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // Processes. 2022. V. 10. P. 2671.
<https://doi.org/10.3390/pr10122671>
 20. Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent // Hydrometallurgy. 2022. V. 207. P. 105777.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105777>
 21. Коростелев П.П. Фотометрический и Комплексометрический Анализ в Металлургии; Москва, 1984.
 22. Kislik V., Eyal A. Acidity Dependence of Ti(IV) Extraction: A critical Analysis // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. V. 11. P. 259–283.
<https://doi.org/10.1080/07366299308918155>
 23. Sarangi K., Padhan E., Sarma P.V.R.B., Park K.H., Das R.P. Removal/Recovery of Hydrochloric Acid Using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923. Hydrometallurgy. 2006. V. 84. P. 125–129.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.063>
 24. Mishra R.K., Rout P.C., Sarangi K., Nathsarma K.C. Solvent Extraction of Fe(III) from the Chloride Leach Liquor of Low Grade Iron Ore Tailings Using Aliquat 336 // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. P. 93–99.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.003>
 25. Good M.L., Bryan S.E. Extraction of Group VIII Metals by Long Chain Alkyl Amines—II // J. Inorganic and Nuclear Chemistry. 1961. V. 20. P. 140–146.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80471-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80471-5)
 26. Sarangi K., Padhan E., Sarma P.V.R.B., Park K.H., Das R.P. Removal/Recovery of Hydrochloric Acid Using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923 // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. P. 125–129.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.063>

УДК 66.021.2.065.5

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ *ЦИС*- И *ТРАНС*-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА И ПЕРФТОРБУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. А. В. Полковниченко^а, *, Н. Н. Кулов^а, А. В. Кисель^а, Н. Н. Курицын^а,
С. Я. Квашнин^а, Е. В. Лупачев^а, **

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

*e-mail: polkovnichenkoav@gmail.com

**e-mail: egorlu91@gmail.com

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Получены физико-химические данные о фазовых переходах жидкость–твердое в бинарных системах *транс*-перфтордекалин (*транс*-ПФД)–*цис*-перфтордекалин (*цис*-ПФД), *транс*-ПФД–перфторбутилциклогексан (БЦГ) и *цис*-ПФД–БЦГ. Все три системы характеризуются наличием температурного экстремума на диаграмме плавкости. Для системы *транс*-ПФД–БЦГ линия ликвидуса может быть описана уравнением для простых эвтектических систем при значениях коэффициента активности принятых $\gamma_i^l = 1$, что говорит о поведении системы, близком к идеальному. На примере смеси *цис*-ПФД–БЦГ рассмотрен процесс объемной кристаллизации. Показано, что из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла кристаллизации можно выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д.

Ключевые слова: перфторциклоалканы, перфторбутилциклогексан, перфтордекалин, разделение изомеров, кристаллизация, диаграмма плавкости, фазовое равновесие жидкость–твердое

DOI: 10.31857/S0040357123060179, **EDN:** IGHVCO

ВВЕДЕНИЕ

Перфтордекалин (ПФД) – перфторированный циклоалкан, нашедший широкое применение в медицине благодаря своим газорастворяющим свойствам. ПФД используется как компонент искусственной крови [1–3], в офтальмологии [4, 5], трансплантологии [6], при удалении татуировок [7, 8] и т.д. ПФД также применяют в водородной энергетике [9, 10], агрономии [11, 12], при производстве полимеров [13, 14]. ПФД имеет два пространственных изомера *цис*-ПФД и *транс*-ПФД; основным товарным продуктом является смесь *цис*- и *транс*-ПФД состава, близкого к эквимолярному.

В промышленности ПФД получают фторированием декалина или нафталина. Процесс характеризуется образованием большого количества примесей ввиду частичной деструкции углеродной цепи [2, 15]. Первичная очистка дистилляцией и промывка щелочными растворами позволяет получить ПФД-сырец с содержанием целевого

товарного продукта (смеси *цис*- и *транс*-изомеров эквимолярного состава) около 93 масс. % [15], что соответствует ТУ 95-1233-92.

Одним из эффективных методов получения ПФД высокой чистоты является кристаллизация [15, 16]. В [15] предложен метод получения ПФД чистотой более 99 масс. % из ПФД-сырца. Было показано, что за одну ступень кристаллизации можно повысить чистоту ПФД с 93 до 97.2–98.2 масс. %. Чистота более 99 масс. % достигается за две ступени кристаллизации. В [16] предложен метод получения ПФД чистотой более 99.9 масс. %. Авторы отмечают, что одним из факторов, снижающих эффективность кристаллизационной очистки перфторуглеродов, “является их низкая специфичность и энергия межмолекулярного взаимодействия, что облегчает встраивание молекул перфторированных примесей в решетку растущего кристалла”. С целью нивелировать этот эффект авторы [16] предлагают добавлять к разделяемой смеси растворители. В зависимости

Таблица 1. Сведения об используемых веществах

Вещество	CAS	Источник	Чистота ГХ ^а , ЯМР ^б , масс. д.	Содержание воды КФ ^с , масс. д.
<i>цис</i> -перфтордекалин	60433-11-6	Очищено в лаборатории	>0.996 ^{а, б}	<0.000015
<i>транс</i> -перфтордекалин	60433-12-7		>0.998 ^{а, б}	
Перфторбутилциклогексан	374-60-7		>0.997 ^{а, б}	
Четыреххлористый углерод	56-23-5	Sigma-Aldrich	>0.995 ^а	<0.00002
Диметилсульфоксид	67-68-5	AlfaAesar	>0.999 ^а	<0.001

^а Газовая хроматография;^б Ядерный магнитный резонанс;^с Титрование по Карлу—Фишеру (C10SD Mettler Toledo).

от используемого растворителя для получения ПФД чистотой 99.9 масс. % из ПФД-сырца требовалось от 5 до 2 ступеней кристаллизации. Отмечается, что на каждой ступени кристаллизации происходит изменение соотношения *цис*-ПФД и *транс*-ПФД. Данный эффект также наблюдался в работе [17], где изучалась эффективность кристаллизационного разделения промышленных смесей *цис*-ПФД и *транс*-ПФД различного состава. Следует отметить, что в работах посвященных очистке ПФД, как кристаллизационными, так и другими методами, как правило ставится задача получения смеси *цис*-ПФД и *транс*-ПФД эквимолярного состава. Вопросы разделения *цис*- и *транс*-изомеров и выделения побочных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина (например, перфторбутилциклогексана (БЦГ)) практически не изучались. Также стоит отметить, что решение задачи создания научно обоснованной технологии кристаллизационного разделения смесей невозможно при отсутствии физико-химических данных по равновесию жидкость—твердое. Для систем ПФД и его примесей такие данные в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является получение физико-химических данных по фазовым переходам жидкость—твердое в бинарных системах *транс*-ПФД—*цис*-ПФД, *транс*-ПФД—БЦГ и *цис*-ПФД—БЦГ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования в настоящей работе рассмотрены три бинарных системы *транс*-ПФД—*цис*-ПФД, *транс*-ПФД—БЦГ и *цис*-ПФД—БЦГ. Используемые реактивы (*транс*-ПФД, *цис*-ПФД и БЦГ) были очищены методами гетероазеотропной ректификации и кристаллизации в лаборатории из фракций, полученных с производства. Чистоту *цис*-ПФД, *транс*-ПФД и БЦГ определяли с помощью газовой хроматографии (GC2010 Plus Shimadzu с пла-

менно-ионизационным детектором; капиллярная колонка Rtx-1701 12054; газ-носитель — азот). Содержание перфторированных и водородсодержащих примесей дополнительно контролировалось методом ЯМР-спектроскопии (Bruker AVANCE-300 radiospectrometer) по ¹⁹F, ¹H спектрам. Чистота реактивов, используемых в настоящей работе, приведена в табл. 1.

Для определения температуры плавления (T_n) исследуемых образцов использовали метод визуально-политермического анализа [18–20]. Эксперименты проводили на установке, представленной на Рис. 1. Образец *A* заливают во внутреннюю пробирку 2 с термометром 1, которую помещают в пробирку 3 большего диаметра, наполненную хладоносителем *B*. В качестве хладоносителя использовался медицинский спирт. Обе пробирки вместе опускают в сосуд Дьюара 4 с хладагентом *C* (сухой лед или жидкий азот) и охлаждают. После полной кристаллизации раствор постепенно нагревают при перемешивании. Контроль скорости нагревания образца *A* осуществляется путем изменения глубины погружения пробирки 2 в пробирку 3. Температура исчезновения последних кристаллов принимается за температуру плавления образца. Фиксация момента исчезновения последнего кристалла осуществляется визуально.

Для системы *цис*-ПФД—БЦГ проведена серия опытов по объемной кристаллизации. Исходный образец (*f*) в круглодонной колбе помещался в морозильный ларь Vestfrost HF 396 и выдерживался в течение 16 ч при постоянной температуре ($T_{кр}$). Далее для разделения жидкой (*l*) и кристаллической (*s*) фракций сосуд с образцом переворачивали, и оставляли стекать жидкую фазу в приемник при той же температуре ($T_{кр}$) в течение 8 ч. Полученные жидкая и кристаллическая фракции взвешивались и анализировались методом ЯМР по спектру ¹⁹F. Полученная твердая фракция отправлялась на следующую ступень кристаллизации при более высокой температуре.

Для приготовления образцов и определения массы фракций использовали компаратор массы AND MC-1000 с величиной стандартного отклонения $u(m) = \pm 0.0005$ г. Для определения температуры использовали спиртовой термометр Labortherm-N ($-89...+35^\circ\text{C}$; цена деления 1°C) с величиной стандартного отклонения $u(T) = \pm 1^\circ\text{C}$. Все эксперименты проводились при атмосферном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Апробация метода визуально-политермического анализа осуществлялась сравнением результатов измерения T_n чистых веществ (*транс*-ПФД, *цис*-ПФД, БЦГ, диметилсульфоксида (ДМСО) и четыреххлористого углерода (CCl_4)) с литературными данными. Результаты апробации приведены в табл. 2.

Результаты измерения температуры плавления бинарных смесей *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ, *цис*-ПФД–БЦГ методом визуально-политермического анализа представлены в табл. 3.

Для бинарных смесей, характеризующихся наличием точки эвтектики, линия ликвидуса может быть описана уравнением, предложенным в [25, 26]:

$$\ln x_i^l \gamma_i^l = -\frac{\Delta h_{n,i}}{R(T_n + 273.15)} \left(1 - \frac{(T_n + 273.15)}{(T_{n,i} + 273.15)} \right), \quad (1)$$

где x_i^l – мольная доля компонента i в жидкости; γ_i^l – коэффициент активности компонента i в жидкости; $\Delta h_{n,i}$ – энтальпия плавления компонента i , Дж/моль; $T_{n,i}$ – температура плавления чистого компонента i , $^\circ\text{C}$; T_n – температура плавления смеси состава x_i^l , $^\circ\text{C}$.

Сравнение экспериментальных (табл. 3) и рассчитанных по уравнению (1) данных о температуре плавления систем *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ, *цис*-ПФД–БЦГ приведены на рис. 2. При расчете линии ликвидуса по уравнению (1) использовали значения $T_{n,i}$ и $\Delta h_{n,i}$ представленные в табл. 4; значения коэффициента активности приняты $\gamma_i^l = 1$.

Результаты опытов по объемной кристаллизации системы *цис*-ПФД–БЦГ представлены в

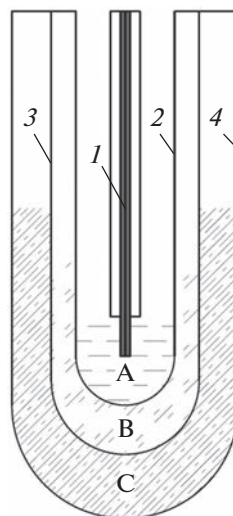


Рис. 1. Установка для определения температуры плавления жидкостей методом визуально-политермического анализа. 1 – термометр, 2 – внутренняя пробирка, 3 – внешняя пробирка, 4 – сосуд Дьюара, А – исследуемый образец, В – хладоноситель, С – хладагент.

табл. 5 и на рис. 3. Коэффициент разделения $D_i^{s/l}$ был рассчитан по уравнению (2):

$$D_{ij}^{s/l} = \frac{x_i^s / x_j^l}{x_j^s / x_i^l}, \quad (2)$$

где x_i^l – мольная доля компонента i жидкой фазе; x_i^s – мольная доля компонента i в кристаллической фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [22] T_n БЦГ определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). За T_n в [22] принята точка начала теплового эффекта при нагревании образца -45.31°C ; пик теплового эффекта при плавлении приходится на -40.40°C , конец – на -37.95°C . Согласно данным табл. 2 для БЦГ $T_n = -39.5^\circ\text{C}$, что согласуется со значением температуры для пика теплового эффекта плавления, полученного в работе [22]. По аналогии с БЦГ, данные, полученные в настоящей работе для *транс*-ПФД ($T_n = 23.3^\circ\text{C}$) и *цис*-ПФД ($T_n = -5.7^\circ\text{C}$) методом визуально-политермического анализа, также соответствуют пику тепло-

Таблица 2. Результаты апробации метода визуально-политермического анализа^а

Вещество		<i>транс</i> -ПФД	<i>цис</i> -ПФД	БЦГ	CCl_4	ДМСО
T_n , $^\circ\text{C}$	Литература	21.46 ^[21]	-6.45 ^[21]	-45.31 ^[22]	-22.62 ^[23]	18.45 ^[24]
	Эксперимент	23.3	-5.7	-39.5	-22.9	18.7

^а $u(T) = \pm 2.0^\circ\text{C}$

Таблица 3. Данные о температуре плавления бинарных смесей перфторированных циклоалканов ^a

<i>транс</i> -ПФД (1)– <i>цис</i> -ПФД (2)		<i>транс</i> -ПФД (1)–БЦГ (2)		<i>цис</i> -ПФД (1)– БЦГ (2)	
$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.	$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.	$T_n, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д.
–5.7	0	–39.5	0	–39.5	0
–6.5	0.0965	–42.2	0.0500	–49.3 ^b	0.0998
–8.5	0.1989	–47.8	0.1000	–52.0 ^b	0.1472
–9.0	0.2543	–48.0	0.0973	–56.5 ^b	0.1999
–8.0	0.3438	–40.7	0.1494	–64.0 ^b	0.2986
–7.0	0.3928	–31.8	0.2000	–75.0 ^b	0.3496
–7.0	0.3998	–20.2	0.3008	–61.0 ^b	0.3933
–5.5	0.4759	–10.0	0.4001	–54.0 ^b	0.3998
–2.4	0.5313	–3.1	0.5001	–46.5	0.4499
–1.5	0.5313	3.5	0.5990	–42.5	0.4835
1.5	0.5867	8.7	0.7001	–41.0	0.4908
3.5	0.6000	14.5	0.8001	–31.3	0.6103
7.0	0.6421	18.0	0.9001	–23.0	0.7037
14.1	0.7806	20.0	0.9008	–17.0	0.8022
18.5	0.8914	20.5	0.9501	–12.0	0.9009
23.3	1	23.3	1	–5.7	1

^a $u(T) = \pm 2.0^\circ\text{C}$; $u(x) = \pm 0.005$ мол. д.^b $u(T) = \pm 5.0^\circ\text{C}$.**Таблица 4.** Температура и энтальпия плавления чистых компонентов

Компонент	<i>транс</i> -ПФД	<i>цис</i> -ПФД	БЦГ
$T_{п,i}, ^\circ\text{C}$	23.3	–5.7	–39.5
$\Delta h_{п,i}$, Дж/моль	17962 ^[21]	10305 ^[21]	4636 ^[22]

вого эффекта плавления ДСК ($T_{\text{пик}}^{\text{ДСК}} = 23.55^\circ\text{C}$ для *транс*-ПФД; $T_{\text{пик}}^{\text{ДСК}} = -5.44^\circ\text{C}$ для *цис*-ПФД – собственные неопубликованные данные). Для

CCl_4 и ДМСО экспериментальные и литературные данные по температуре плавления хорошо согласуются. Таким образом, разница в измерен-

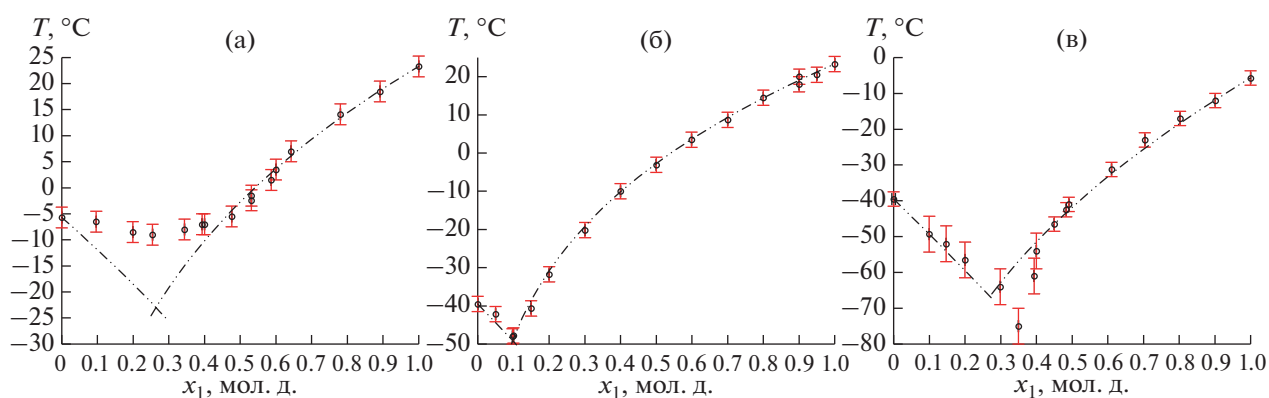


Рис. 2. Данные о температуре плавления бинарных смесей перфторированных циклоалканов. (а) *транс*-ПФД (1)–*цис*-ПФД (2); (б) *транс*-ПФД (1)–БЦГ (2); (в) *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2). Точки – экспериментальные данные (табл. 3); линия – данные, рассчитанные по уравнению (1) при значениях $\gamma_i^L = 1$.

Таблица 5. Данные по объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2)^a

Ступень	№ образца	m , г				x_I , мол. д.			T , °C	$D_{12}^{s/l}$
		f	s	l	Δ^b	f	s	l		
I	1	937.6807	419.5862	515.6422	2.4523	0.7252	0.8999	0.5107	–41	8.61 ± 0.09
	2	902.2457	264.6432	636.1401	1.4624	0.6452	0.9124	0.5368		8.99 ± 0.11
II	1	415.6284	182.3990	230.6872	2.5422	0.8999	0.9770	0.8551	–18	7.20 ± 0.32
	2	257.2539	130.2236	127.5417	–0.5114	0.9124	0.9643	0.8370		5.26 ± 0.15
III	1	178.8020	94.1850	84.1200	0.4970	0.9770	0.9932	0.9560	–14	6.72 ± 1.00
	2	127.1754	46.6252	79.6021	0.9481	0.9643	0.9939	0.9483		8.88 ± 1.47

^a $u(m) = \pm 0.0005$ г; $u(x) = \pm 0.001$ мол. д.; $u(T) = \pm 2^\circ\text{C}$.

^bПогрешность материального баланса: $\Delta = m_f - m_s - m_l$.

ных методами визуально-политермического анализа и ДСК значениях может быть обусловлена различиями этих методов. Стоит отметить и отличие в чистоте БЦГ, используемого в настоящей работе и в работе [22].

Согласно данным табл. 3 и рис. 2 линия ликвидуса во всех трех исследуемых системах (*транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ и *цис*-ПФД–БЦГ) имеет минимум температуры плавления.

Для системы *транс*-ПФД–*цис*-ПФД минимум соответствует температуре -9.0°C при $x_{\text{транс-ПФД}} = 0.2543$ мол. д.; в области низких концентраций *транс*-ПФД экспериментальные данные лежат выше значений, рассчитанных по уравнению (1) для случая идеальной эвтектической системы (рис. 2а). Вид линии ликвидус в системе *транс*-ПФД–*цис*-ПФД объясняет наблюдаемое в [17] концентрирование *цис*-ПФД, вещества с более низкой температурой плавления, в кристаллической фазе при низких концентрациях *транс*-ПФД. Минимум температур плавления, наблюдаемый в системе *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, разбивает концентрационный диапазон на две области. В области концентраций $0 < x_{\text{транс-ПФД}} < 0.25$ – 0.3 мол. д. тугоплавким является *цис*-изомер, а в области концентраций 0.25 – $0.3 < x_{\text{транс-ПФД}} < 1$ мол. д. тугоплавким является *транс*-изомер.

Для системы *транс*-ПФД–БЦГ линия ликвидуса, рассчитанная по уравнению (1), хорошо согласуется с экспериментальными данными табл. 3 для всего концентрационного диапазона (рис. 2б); минимум соответствует температуре -48.0°C при $x_{\text{транс-ПФД}} = 0.0973$ мол. д.

Для системы *цис*-ПФД–БЦГ в диапазоне концентраций $0 < x_{\text{цис-ПФД}} < 0.5$ мол. д. наблюдается повышение вязкости с образованием гелеобразной структуры при охлаждении смеси ниже -50°C . При этом, кристаллизация происходит только после существенного переохлаждения образца ($|T - T_{\text{кр}}| > 25^\circ\text{C}$). При нагревании этих образцов также образуется гелеобразная структура с

вкраплениями кристаллов и пузырьков воздуха, что существенно затрудняет визуальную фиксацию момента плавления последнего кристалла (рис. 4). Как следствие, это приводит к снижению точности определения температуры плавления образца. Образование гелеобразной структуры может быть вызвано наличием фазового перехода твердое–твердое у *цис*-ПФД [21].

Для системы *цис*-ПФД–БЦГ минимум температуры соответствует -75.0°C при $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.3496$ мол. д.; вид линии ликвидуса по данным табл. 3 существенно отклоняется от рассчитанного по уравнению (1) в области температурного экстремума (рис. 2в).

Согласно данным табл. 5 составы жидкой фазы, полученные в процессе объемной кристалли-

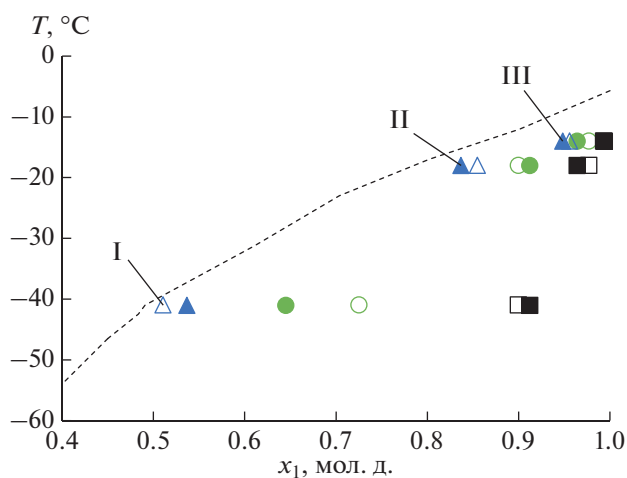


Рис. 3. Результаты эксперимента по объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД (1) – БЦГ (2). Линия – линия ликвидуса (табл. 3). Точки – данные по объемной кристаллизации (табл. 5). $\triangle$ – состав жидкой фазы; $\square$ – состав кристаллической фазы; $\circ$ – состав исходной смеси. Не закрашено – образец 1; закрашено – образец 2. Римские цифры – номер ступени кристаллизации.

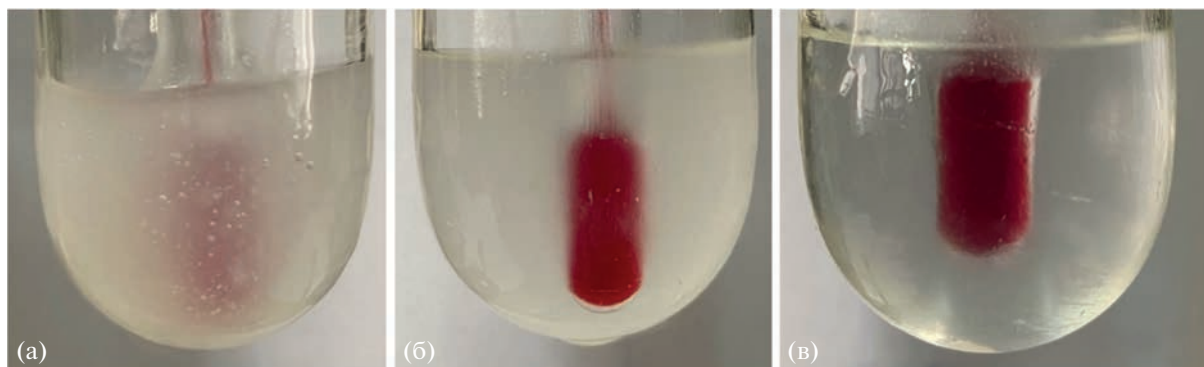


Рис. 4. Процесс плавления смеси *цис*-ПФД (1)–БЦГ (2) состава $x_1 = 0.1999$ мол. д. (табл. 3): (а) –65; (б) –59; (в) –56°C.

зации, согласуются с экспериментальными данными о фазовом переходе жидкость–твердое (табл. 3) в системе *цис*-ПФД–БЦГ (рис. 4). При этом, во всех экспериментах жидкая фаза, полученная в процессе объемной кристаллизации, содержит меньше легкоплавкого компонента, чем составы, определенные методом визуально-политермического анализа при тех же температурах. Это характерно для процесса объемной кристаллизации и может быть обусловлено захватом маточного раствора при кристаллизации и попаданием мелких кристаллов в жидкость при разделении фаз.

Стоит отметить, что наличие экстремума является термодинамическим ограничением на процесс кристаллизационного разделения. В то же время, кристаллизация может быть эффективной при разделении смесей с составом, отличающимся от эвтектического. Так из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла удалось выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д. (табл. 5, рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены физико-химические данные о фазовых переходах жидкость–твердое в бинарных системах *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ и *цис*-ПФД–БЦГ. Все три системы характеризуются наличием температурного экстремума на диаграмме плавкости. Для системы *транс*-ПФД–БЦГ линия ликвидуса может быть описана уравнением для простых эвтектических систем при значениях коэффициента активности принятых $\gamma_i = 1$, что говорит о поведении системы, близком к идеальному.

Наличие температурного экстремума на линии ликвидуса в системах *транс*-ПФД–*цис*-ПФД, *транс*-ПФД–БЦГ и *цис*-ПФД–БЦГ является термодинамическим ограничением на процесс кристаллизационного разделения. Эффекты, которыми сопровождается кристаллизация смеси *цис*-ПФД – БЦГ при температурах ниже

–50°C (гелеобразные структуры), являются техническими ограничениями при организации процесса. В то же время, на примере процесса объемной кристаллизации смеси *цис*-ПФД–БЦГ показано, что данный метод может быть эффективным при разделении смесей, с составом отличающимся от эвтектического. Так из смесей *цис*-ПФД–БЦГ с исходным содержанием $x_{\text{цис-ПФД}} = 0.7348$ и 0.6447 мол. д. за 3 цикла кристаллизации удалось выделить *цис*-ПФД чистотой более 0.99 мол. д. Если рассматривать в качестве исходной смеси 93 масс. %. ПФД–сырец, кристаллизация позволяет очистить ПФД от БЦГ и других близкикопьящих примесей [15, 16]. В [17] также показана эффективность данного метода для исходных смесей других составов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791, <https://rscf.ru/project/22-29-00791/>.

ЯМР исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (The NMR analytic was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS). Титрование по Карлу-Фишеру проводилось с использованием оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

БЦГ	перфторбутилциклогексан
ДМСО	диметилсульфоксид
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
<i>цис</i> -ПФД	<i>цис</i> -перфтордекалин
<i>транс</i> -ПФД	<i>транс</i> -перфтордекалин
CCl_4	четыреххлористый углерод
D	коэффициент разделения
m	масса, г
T	температура, °C

u	стандартное отклонение
x	состав, мол. д.
Δ	погрешность материального баланса, г
$\Delta h_{m,i}$	энтальпия плавления, Дж/моль
γ	коэффициент активности

ИНДЕКСЫ

кр	кристаллизация
п	плавление
f	исходный состав
$i, j, 1, 2$	номера компонентов
l	жидкая фаза
s	кристаллическая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maevsky E., Ivanitsky G., Bogdanova L., Aksenova O., Karmen N., Zhiburt E., Senina R., Pushkin S., Maslennikov I., Orlov A., Marinicheva I. Clinical Results of Perforan Application: Present and Future. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2005. V. 33. P. 37–46. <https://doi.org/10.1081/BIO-200046654>
2. Gervits L.L. Perfluorocarbon-based blood substitutes Russian experience. In *Fluorine in Medicine in the 21st Century*; UMIST: Manchester, UK, 1994. P. 1–9.
3. Julia Laudien, Christoph Groß-Heitfeld, Christian Mayer, Herbert de Groot, Michael Kirsch, Katja B Ferenz Perfluorodecalin-Filled Poly(n-butyl-cyanoacrylate) Nanocapsules as Potential Artificial Oxygen Carriers: Preclinical Safety and Biocompatibility // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 8. P. 5637–5648. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10044>
4. Caporossi T., De Angelis L., Pacini B., Rizzo S. Amniotic membrane for retinal detachment due to paravascular retinal breaks over patchy chorioretinal atrophy in pathologic myopia. *European J. Ophthalmology.* 2020. V. 30(2). P. 392–395. <https://doi.org/10.1177/1120672119891415>
5. Papastavrou V.T., Chatziralli I., McHugh, D. Gas Tamponade for Retinectomy in PVR-Related Retinal Detachments: A Retrospective Study. *Ophthalmol Ther* 6, 161–166 (2017). <https://doi.org/10.1007/s40123-017-0078-6>
6. Schaschkow A., Mura C., Bietiger W., Peronet C., Langlois A., Bodin F., Dissaux C., Bruant-Rodier C., Pinget M., Jeandidier N., Juszczak M.T., Sigrist S., Maillard E. Impact of an autologous oxygenating matrix culture system on rat islet transplantation outcome // *Biomaterials.* 2015. V. 52. P. 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.031>
7. Vangipuram R., Hamill S.S., Friedman P.M. Perfluorodecalin-infused patch in picosecond and Q-switched laser-assisted tattoo removal: Safety in Fitzpatrick IV–VI skin types. *Lasers Surg. Med.* (2019), 51: 23–26. <https://doi.org/10.1002/lsm.23022>
8. Torbeck R.L., Saedi N. Optimization of Laser Tattoo Removal: Optical Clearing Agents and Multiple Same-Day Treatments via the R0 and R20 Methods. *Curr-Derm Rep* 5, 136–141 (2016). <https://doi.org/10.1007/s13671-016-0139-4>
9. Bin Tian, Baojun Yang, Jian Li, Zhen Li, Wenlong Zhen, Yuqi Wu, Gongxuan Lu. Water splitting by CdS/Pt/WO₃-CeOx photocatalysts with assisting of artificial blood perfluorodecalin // *J. Catalysis.* V. 350. 2017. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.012>
10. Wei Gao, Wenyan Zhang, Gongxuan Lu. A two-pronged strategy to enhance visible-light-driven overall water splitting via visible-to-ultraviolet upconversion coupling with hydrogen-oxygen recombination inhibition // *Applied Catalysis B: Environmental.* V. 212. 2017. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.063>
11. Kirchhelle C., Moore I. A Simple Chamber for Long-term Confocal Imaging of Root and Hypocotyl Development. *J. Vis. Exp.* (123), e55331, (2017). <https://doi.org/10.3791/55331>
12. Sykłowska-Baranek K., Rymaszewski W., Gawel M., Rokicki P., Pilarek M., Grech-Baran M., Hennig J., Pietrosiuk A. Comparison of elicitor-based effects on metabolic responses of Taxus × media hairy roots in perfluorodecalin-supported two-phase culture system. *Plant Cell Rep* 38, 85–99 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00299-018-2351-0>
13. Romain Lhermerout, Kristina Davitt. Contact angle dynamics on pseudo-brushes: Effects of polymer chain length and wetting liquid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2019. V. 566. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.006>
14. Bo Song, Kun Hu, Anjun Qin, Ben Zhong Tang. Oxygen as a Crucial Comonomer in Alkyne-Based Polymerization toward Functional Poly(tetrasubstituted furan)s // *Macromolecules.* 2018. V. 51 (18). P. 7013–7018. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01293>
15. Bispin T.A., Kochnev A.D., Moldavskij D.D., Sergeeva A.A. Method of purifying perfluorodecalin, 2015. RU 2544849 C1. Published online. 2015.
16. Gorelenko S., Zachesova U.V., Osipov G.N., Kazakov P.V., Mirzabekova N.S., Eleev A.F. Preparation of the high purity perfluorodecalin // *Fluorine Notes.* 2016. V. 5. P. 3.
17. Kisel A.V., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kuritsyn N.N., Kvashnin S.Y., Kulov N.N. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Naphthalene. *Eng. Proc.* 2023. V. 37. P. 85. <https://doi.org/10.3390/ECP2023-14640>
18. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа / Акад. наук СССР. Ин-т общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1951.
19. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшина Л.И., Орлова В.Т. Поиск низкотемпературных противогололедных композиций в водно-солевой системе Ca(NO₃)₂–Mg(NO₃)₂–H₂O и исследование их свойств // *Химическая технология.* 2010. Т. 11. № 4. С. 193–198.

20. *Seregin V.O., Pestov S.M., Zubairov R.M.* Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid - long-chain n-alkane systems // *Fine Chemical Technologies*. 2019. V. 14(6). P. 66–75.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>
21. *Domalski E.S., Hearing E.D.* Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. *J Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. V. 25. P. 1–525.
<https://doi.org/10.1063/1.555985>
22. *Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Ya., Kulov N.N.* Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // *J. Chem. Eng. Data*. 2023. V. 68. № 3. P. 499–517.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00588>
23. *Morrison J.A. Richards E.J.* Thermodynamic study of phase transitions in carbon tetrachloride // *J. Chem. Thermodynam.*, 1976. V. 8. P.1033–1038.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90134-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90134-8)
24. *Williams M.* The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition / Ed. O'Neil M.J. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 2013. p. 2708. ISBN 9781849736701
25. *Yalkowsky S.H., Wu M.* Estimation of the ideal solubility (crystal–liquid fugacity ratio) of organic compounds // *J. Pharmaceutical Sciences*. 2010. V. 99. № 3. P. 1100–1106.
<https://doi.org/10.1002/jps.21897>
26. *Alhadid A., Mokrushina L., Minceva M.* Formation of glassy phases and polymorphism in deep eutectic solvents // *J. Molecular Liquids*. 2020. V. 314. P. 113667.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113667>

УДК 561.42

ДЕНИТРОГЕНИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИРОДНЫМИ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА СЕРИЙНОМ ЭКСТРАКЦИОННОМ ОБОРУДОВАНИИ

© 2023 г. Д. В. Лобович^а, С. В. Соловьева^а, Н. А. Милевский^а, Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Гидрофильные глубокие эвтектические растворители активно позиционируются как эффективные экстрагенты для удаления гетероциклических соединений из легких углеводородных фракций. Особый интерес вызывает подкласс натуральных глубоких эвтектических растворителей (Natural deep eutectic solvents, NaDES), поскольку в их состав входят вещества исключительно природного происхождения. Однако к настоящему времени отсутствуют систематические исследования этих процессов на экстракционном оборудовании. Для изучения процесса противоточной экстракции пиридина, хинолина и индола из модельного раствора легких углеводородных фракций на серийном оборудовании ряд NaDES на основе лимонной и яблочной кислот, ксилита и воды был впервые использован в данной работе. Продемонстрирована высокая экстракционная способность данных NaDES в лабораторных экспериментах, а также установлен механизм экстракции. Детальное исследование эффективности экстракции гетероциклов при варьировании различных условий позволило перейти к изучению процесса с использованием экстракторов типа смеситель–отстойник. Модельный раствор легких углеводородных фракций был очищен от пиридина, хинолина и индола до концентрации <1 ppm по схеме противоточной экстракции на каскаде из шести смесителей–отстойников.

Ключевые слова: денитрогенизация, жидкостная экстракция, легкие фракции углеводородов, глубокий эвтектический растворитель, NaDES, индол, хинолин, пиридин, экстракционное оборудование, противоточная экстракция, аппаратное оформление

DOI: 10.31857/S0040357123060131, **EDN:** AHLESB

ВВЕДЕНИЕ

При использовании продуктов нефтепереработки, например моторных топлив, содержащиеся в них гетероциклические соединения азота окисляются до их газообразных оксидов NO_x. Попадание этих веществ в атмосферу является одной из главных проблем загрязнения окружающей среды [1, 2]. Как известно, содержание азотистых гетероциклических соединений в легких фракциях нефти может достигать 2% [3]. Использование каталитической гидроочистки, как основного метода глубокой очистки топлива, вызывает сложности при извлечении азотсодержащих соединений [4, 5].

В промышленности для извлечения гетероциклических соединений из продуктов нефтепереработки экстракционным методом традиционно используют N-метилпирролидон [6], сульфолан [7], диметилсульфоксид [8] и диметилформамид [9]. Эти вещества применяются уже несколько десятилетий, однако их использование приводит к

трудностям с регенерацией, потери из-за летучести и выбросов в окружающую среду, пожароопасности и токсичности процесса в целом [10]. В последние годы проведено много исследований по поиску альтернативных растворителей для жидкостной экстракции [11–14]. Большое внимание долгое время уделялось ионным жидкостям, так как они имеют высокую экстракционную способность не только по отношению к ионам металлов [15], но и азотсодержащим соединениям [16–18]. В работе [19] извлечение пиридина из модельного топлива достигает 70% при использовании ионной жидкости 1-пентил-3-метилмидазолий бис(трифторметилсульфонил)имида. Высокие показатели извлечения хинолина (~99%) проявляют ионные жидкости на основе 1-метил-3-бутилимидазолия и 3(3-сульфопропил)имидазолия [20]. Извлечение индола из модельного раствора каменноугольной смолы в работе [21] достигает 95.2 и 81.9% ионными жидкостями 1,1,3,3-тетраметилгуанидин лактат и 1,1,3,3-тетраметилгуанидин перхлорат соответственно. Од-

нако, помимо их известных достоинств, стоит отметить, что использование ионных жидкостей в промышленных процессах затруднительно так как их физико-химические свойства не достаточно удовлетворительны. В частности, ионные жидкости имеют высокую стоимость [20, 21], высокую вязкость [24], а их использование может вести к загрязнению окружающей среды [23, 24].

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents DES) имеют лучшие физико-химические характеристики в сравнении с ионными жидкостями, а также их важным преимуществом является то, что они биоразлагаемые, их получение более простое, поскольку происходит простым смешением компонентов. Известно, что глубокие эвтектические растворители применяют как альтернативные экстрагенты в таких отраслях промышленности, как гидрометаллургия [27, 28], так же сообщалось, что DES на основе солей четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований имеют высокую экстракционную способность по отношению к основным и кислотным соединениям азота. Например, глубокие эвтектические растворители на основе холин хлорида позволяют извлекать пиридин и карбазол на ~99.2 и ~96.3%, соответственно [29]. В работе [30] глубокие эвтектические растворители на основе метилтрифенилфосфоний бромида и уксусной кислоты показывают эффективность извлечения хинолина 93.6% и пиррола 98.5%. Такую высокую экстракционную способность имеют растворители, вторым компонентом которых являются кислоты. Глубокий эвтектический растворитель на основе холин хлорида и этиленгликоля в работе [29] извлекает карбазол с эффективностью 40.1%, а пиридин – 6.5%, глубокие эвтектические растворители на основе яблочной кислоты и фруктозы, лимонной кислоты и этиленгликоля количественно извлекают пиридин, не извлекая при этом индол. Однако применение глубоких эвтектических растворителей на основе солей четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований на производстве затруднено ввиду их высокой вязкости.

В работе [31] были приготовлены природные глубокие эвтектические растворители (NaDES): яблочная кислота : лимонная кислота : вода в мольном соотношении 1 : 1 : 10 (MA–CA–H₂O), лимонная кислота : ксилит : вода 1 : 1 : 10 (CA–Xyl–H₂O) и яблочная кислота : ксилит : вода 1 : 1 : 10 (MA–Xyl–H₂O), которые являются стабильными в широком температурном диапазоне и обладают низкой вязкостью (CA–Xyl–H₂O – 11.09 ± 0.21 мПа с, MA–Xyl–H₂O – 9.54 ± 0.08 мПа с, MA–CA–H₂O – 9.24 ± 0.06 мПа с). Учитывая физико-химические свойства, доступность, дешевизну и экологичность компонентов, данные глубокие эвтектические растворители могут быть применены на реальном экстракционном оборудовании, поэтому в настоящей работе они были впервые использованы для экстракции пиридина, хинолина и индола из модельного раствора легких углеводородных фракций. С целью осуществления масштабирования процесса NaDES впервые были опробованы на серийном экстракционном оборудовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Спецификация химических веществ, которые были использованы в данной работе представлена в табл. 1. Все вещества были использованы без дополнительной очистки.

Синтез NaDES

Глубокие эвтектические растворители MA–CA–H₂O, CA–Xyl–H₂O, MA–Xyl–H₂O готовили по методике, описанной в литературе [31]. Навески компонентов глубокого эвтектического растворителя взвешивали на аналитических весах (OHAUS Explorer, Switzerland), помещали их в стакан, добавляли воду и перемешивали на магнитной мешалке (ULAB US-4150D, China) при температуре 60°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры образовывалась гомогенная жидкость. Все полученные смеси

Таблица 1. Химические реактивы

Вещество	Химическая формула	Чистота, %	Номер CAS	Поставщик
Яблочная кислота	C ₄ H ₆ O ₅	>99.0	97-67-6	ХИММЕД
Лимонная кислота	C ₆ H ₈ O ₇	>99.0	5949-29-1	РЕАХИМ
Ксилит	C ₅ H ₇ (OH) ₅	>99.0	87-99-0	АМК-групп
н-Гексан	C ₆ H ₁₄	99.7	110-54-3	ХИММЕД
Индол	C ₈ H ₇ N	>99.0	120-72-9	Acros Organics
Хинолин	C ₉ H ₇ N	>99.0	91-22-5	Acros Organics
Пиридин	C ₅ H ₅ N	>99.0	110-86-1	ХИММЕД

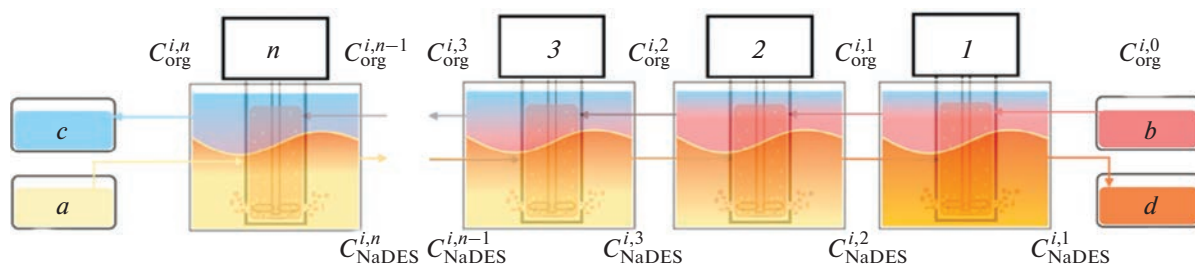


Рис. 1. Схема противоточной экстракции: (а) — глубокий эвтектический растворитель (фаза NaDES), (б) — исходный раствор компонентов в *n*-гексане (органическая фаза), (в) — очищенная органическая фаза, (г) — фаза NaDES после экстракции.

оставались стабильными при комнатной температуре.

Методика экспериментов по экстракции

Модельный раствор легких углеводородных фракций готовили путем растворения точных навесок гетероциклов в *n*-гексане. Процесс экстракции проводили в градуированных пластиковых пробирках с крышкой путем смешивания модельного раствора и глубокого эвтектического растворителя. Смесь перемешивали в шейкере (ELMI RM-1L, Riga, Latvia) при комнатной температуре (20°C) и скорости вращения 45 об/мин в течение 10 мин для достижения термодинамического равновесия и затем центрифугировали в течение 5 мин при 2500 об/мин (CM-6MT, SIA ELMI, Riga, Latvia). Остаточную концентрацию компонентов в *n*-гексане после экстракции определяли спектрофотометрическим методом в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 мм. Длины волн, соответствующие максимуму поглощения для пиридина, индола и хинолина составляли 251, 266 и 271 нм соответственно. Концентрацию компонентов в фазе NaDES определяли по материальному балансу.

Количественные характеристики процесса экстракции определяли по формулам:

$$D_i = \frac{C_{\text{NADES}}^i}{C_{\text{org}}^i}, \quad (1)$$

$$E_i = \frac{n_{\text{in}}^i - n_{\text{org}}^i}{n_{\text{in}}^i} \times 100, \quad (2)$$

где D_i — коэффициент распределения i -го компонента; E_i — степень извлечения i -го компонента из *n*-гексана, %; C_{org}^i — концентрация i -го компонента в органической фазе, моль/л; C_{NADES}^i — концентрация i -го компонента в фазе NaDES, моль/л; n_{in}^i — начальное количество вещества i -го компонента в органической фазе, моль; n_{org}^i — ко-

личество вещества i -го компонента в органической фазе после экстракции.

Для установления механизма экстракции использовали ^1H ЯМР-спектры, полученные на Bruker Fourier 300 HD spectrometer (Billerica, MA, United States). В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид- d_6 .

Эксперименты на экстракционном оборудовании

Для изучения процесса противоточной экстракции использовали установку, которая представляет собой каскад экстракторов типа смеситель-отстойник (SOLVEX, Россия) с объемом каждого аппарата 50 мл. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Корпус экстрактора и мешалок выполнен из полипропиленовых плотно прилегающих друг к другу элементов в целях обеспечения коррозионной стойкости и препятствия улетучивания органической фазы. Общий вид собранной установки представлен на рис. 2. Вид ячейки каскада сверху представлен на рис. 3.

Каждая ячейка представляет собой экстрактор типа смеситель-отстойник, состоящий из двух камер — цилиндрической камеры смешения (рис. 3а), в которую помещалась мешалка (рис. 3б) и про-

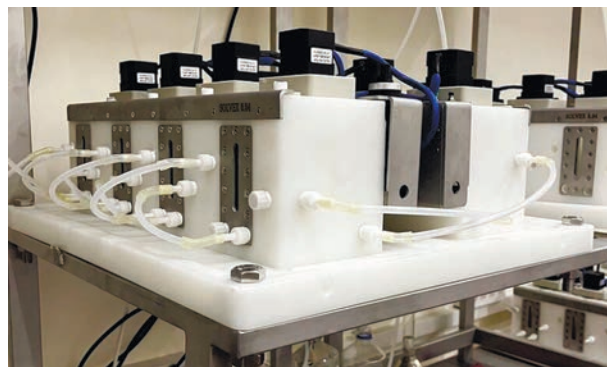


Рис. 2. Лабораторная установка противоточной экстракции на каскаде смесителей-отстойников.

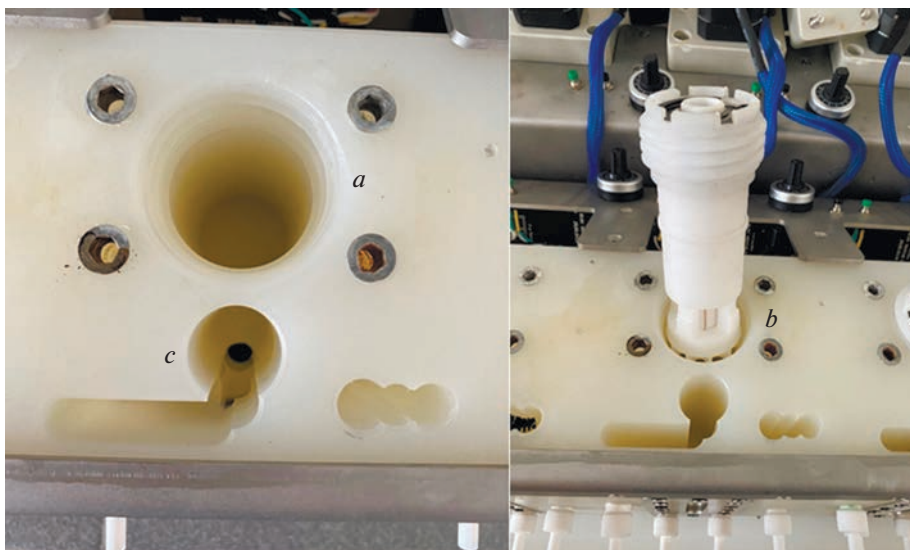


Рис. 3. Вид сверху камеры смесителя-отстойника: (а) — камера-смеситель, (б) — мешалка, (в) — камера-отстойник.

исходил процесс диспергирования фаз и камеры-отстойника (рис. 3в), где происходил процесс расслаивания фаз и перелива в соответствующие выходы. Органическая фаза и фаза NaDES подводились в ячейки через соответствующие штуцеры

а (рис. 4) с помощью перистальтического насоса (Shenchen Pump, Baoding, China). Расход органической фазы составлял 1.4 мл/мин, фазы NaDES — 2.8 мл/мин. После расслаивания в камере-отстойнике фаза NaDES выводилась из ячейки че-

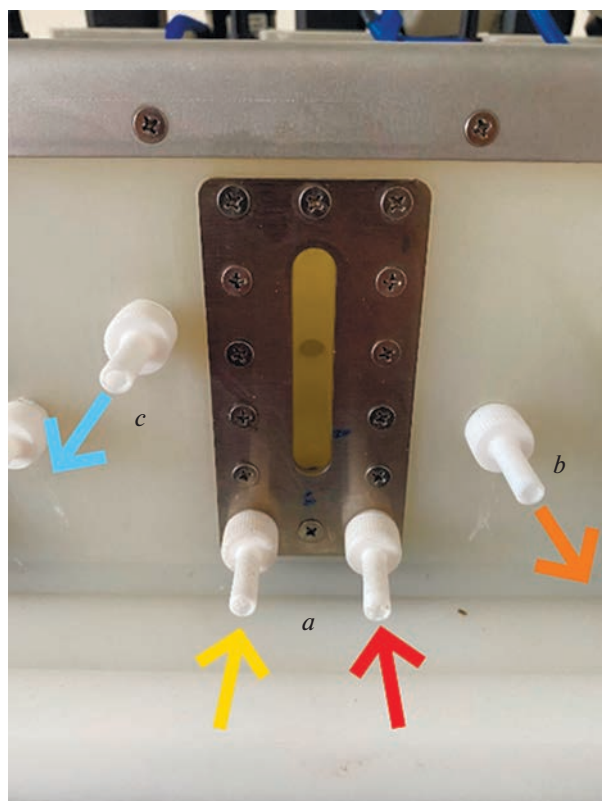


Рис. 4. Штуцеры выхода и входа в ячейку экстрактора: (а) — входы органической/NaDES фазы, (б) — выход фазы NaDES, (в) — выход органической фазы.

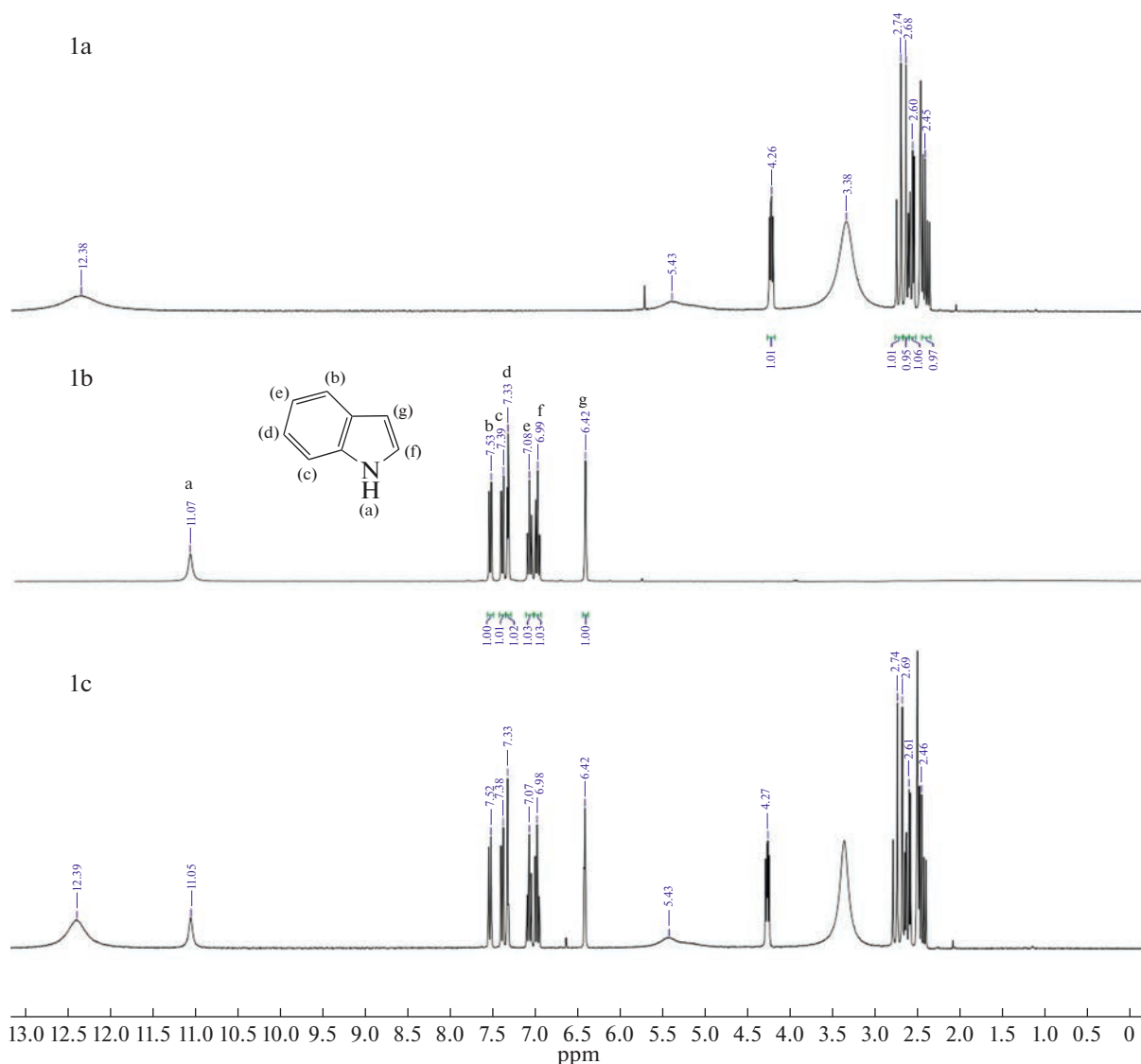


Рис. 5. ^1H ЯМР спектры: (а) – глубокий эвтектический растворитель, (б) – гетероциклический азотистый компонент, (с) – гетероциклический азотистый компонент в глубоком эвтектическом растворителе; 1-индол и глубокий эвтектический растворитель (МА–СА), 2-пиридин и глубокий эвтектический растворитель (МА–СА), 3-хинолин и глубокий эвтектический растворитель (МА–СА), 4-индол и глубокий эвтектический растворитель (МА–Хул), 5-пиридин и глубокий эвтектический растворитель (МА–Хул), 6-хинолин и глубокий эвтектический растворитель (МА–Хул), 7-индол и глубокий эвтектический растворитель (СА–Хул), 8-пиридин и глубокий эвтектический растворитель (СА–Хул), 9-хинолин и глубокий эвтектический растворитель (СА–Хул).

рез штуцер b (рис. 4), а органическая фаза – через штуцер c (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве альтернативных экологически безопасных экстрагентов для извлечения пиридина, хинолина и индола из модельного раствора легких углеводородных фракций нефти предложены три природных глубоких эвтектических растворителя МА–СА– H_2O , СА–Хул– H_2O и МА–Хул– H_2O . Экспериментально было изучено время установле-

ния экстракционного равновесия в системах на основе предложенных NaDES при объемном соотношении $V_{\text{NaDES}}/V_{\text{орг}} = 1/1$ и начальных концентрациях $C_{\text{пуг}} = 0.008$ моль/л; $C_{\text{quin}} = 0.005$ моль/л; $C_{\text{ind}} = 0.003$ моль/л, которое составило 1 мин для пиридина и хинолина и 10 мин для индола. Для удобства проведения последующих экспериментов контакт фаз проводили в течение 10 мин для всех гетероциклов. Степень извлечения пиридина и хинолина для всех NaDES составляет $>97\%$, а в случае индола снижается в ряду МА–СА– H_2O (60.5%) $>$ МА–Хул– H_2O (44.3%) $>$ СА–Хул– H_2O

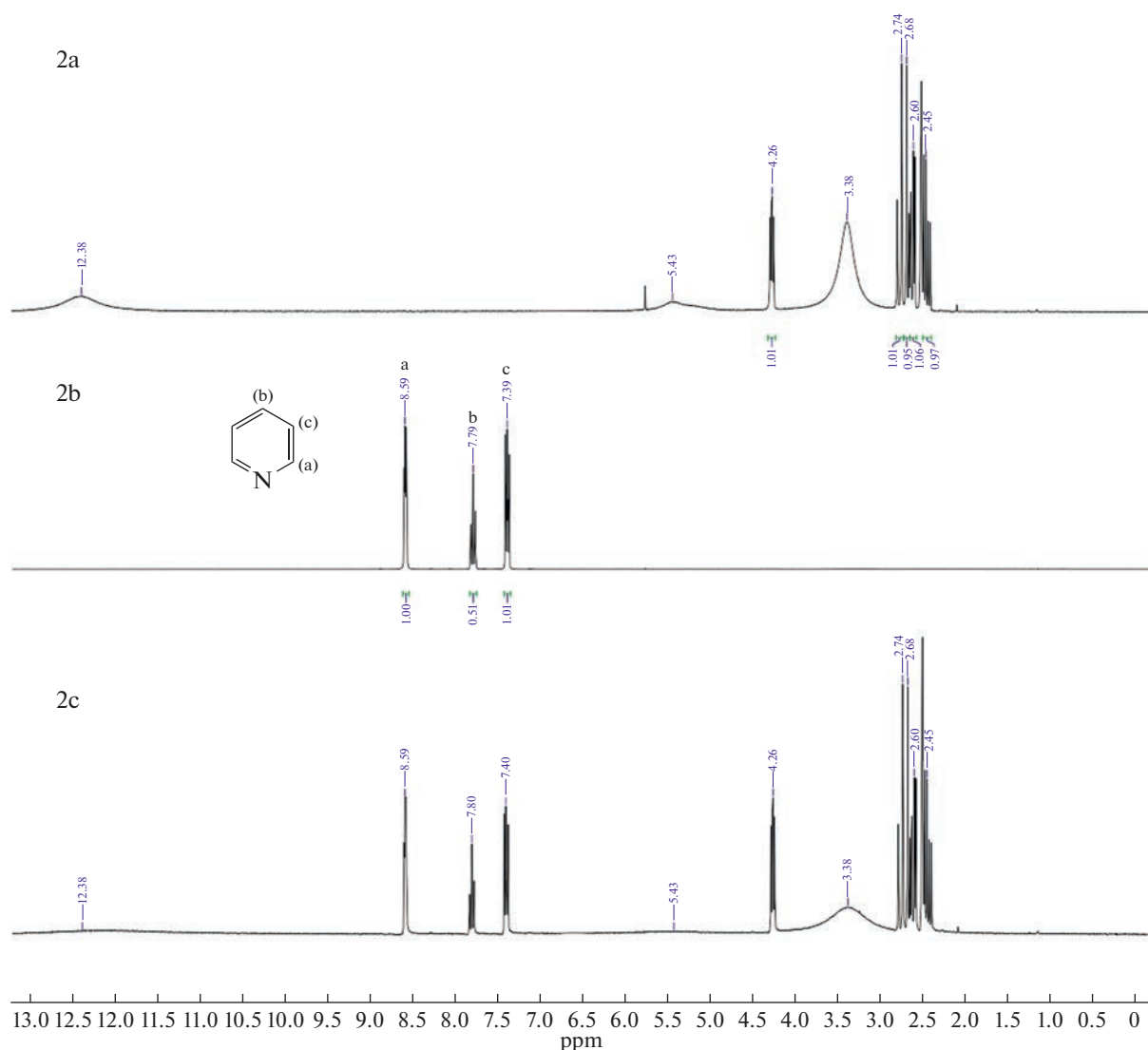


Рис. 5. Продолжение.

(34.4%). Менее эффективное извлечение индола вероятно связано с тем, что экстракция данных гетероциклов происходит по кислотно-основному механизму. Наличие основных центров в пиридине и хинолине способствует их извлечению с помощью кислот в составе NaDES. Поскольку неподеленная пара электронов атома азота в индоле является частью сопряженной системы ароматического кольца, основные свойства данная молекула не проявляет, что и объясняет его меньшую эффективность извлечения. Так же можно сделать вывод о том, что ксилит выступает в роли инертного компонента NaDES, поскольку гидроксильные группы в молекуле ксилита не обладают выраженными кислотными свойствами.

Для подтверждения вышесказанной теории следующим этапом настоящего исследования

было установление механизма экстракции гетероциклов NaDES. ^1H ЯМР использовали для сравнения химических сдвигов атомов H между индивидуальным гетероциклом и гетероциклом, связанным с NaDES. Взаимодействие между молекулами может возникать по трем механизмам:

- (1) Водородная связь между кислотой Бренстеда (NH-группой индола) с основным центром Льюиса глубокого эвтектического растворителя;
- (2) Водородная связь между основанием Льюиса (атомом азота) и кислотной группой —OH глубокого эвтектического растворителя;
- (3) Слабое взаимодействие ароматических протонов гетероциклов и атомов кислорода карбоксильных групп кислот в NaDES.

Как показано на рис. 5 (1, 4, 7) H(a) из группы —NH индола, а также другие пики, соответствующие

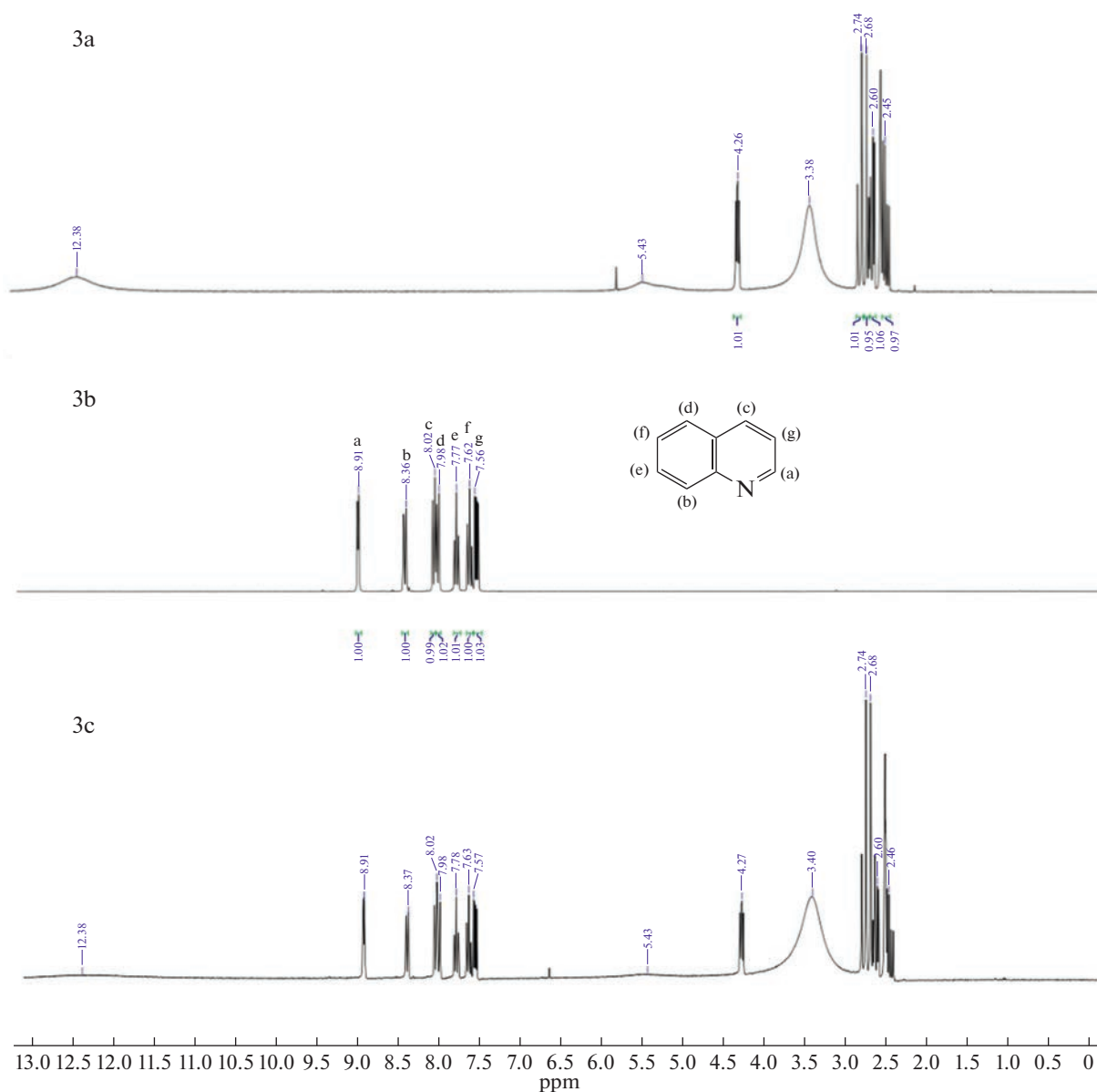


Рис. 5. Продолжение.

щие ароматическим атомам Н смещаются в более сильное поле. Данные результаты подтверждают взаимодействие (1) и (3). В случае пиридина на рис. 5 (2, 5, 8) сигнал ароматического Н(а) не смещается, но при этом Н(б) и Н(с) смещаются в более слабое поле. Из этого можно сделать вывод, что N отдал электрон активному атому Н глубокого эвтектического растворителя и электроны его ароматических водородов (Н(б) и Н(с)) стали стремиться к Н(а), из чего следует предположение о сильном взаимодействии (2). На ЯМР спектрах хинолина на рис. 5 (3, 6, 9) сигналы ароматических Н(б, е, f, g) смещаются в более слабое поле, из чего также можно сделать вывод о сильном взаимодействии (2). Полученные данные показы-

вают, что для кислотного азота наблюдаются сильные взаимодействия (1) и (3), так как в состав глубокого эвтектического растворителя входят кислоты, возможно взаимодействие (1) проявляется слабо, это показывает более низкую экстрагируемость индола в сравнении с пиридином и хинолином. У основного азота взаимодействие (2) является доминирующим и это указывает на высокую экстракционную способность глубоких эвтектических растворителей по отношению к хинолину и пиридину. Схожий механизм был предложен авторами работы [32] при экстракции гетероциклов dcPEG-250/TEACl.

В промышленных процессах содержание примесей в легких углеводородных фракциях — вели-

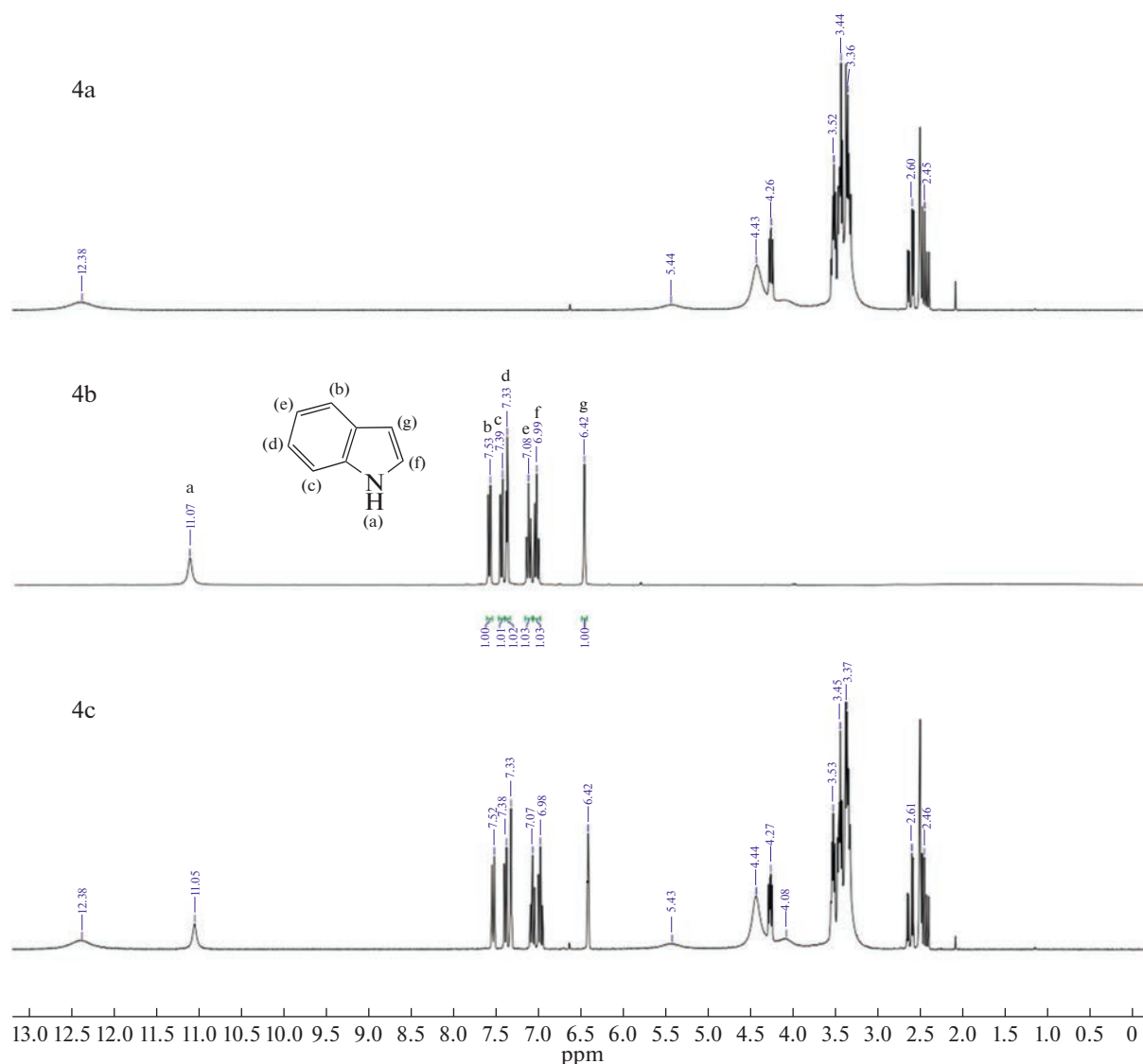


Рис. 5. Продолжение.

чина переменная, поэтому необходимо учитывать влияние этого параметра на характеристики экстракции [5, 33]. Однако как показали результаты экспериментов (рис. 6) степень извлечения экстрагируемых соединений практически не зависит от исходной концентрации. Соответственно, предложенные NaDESs подходят для очистки легких углеводородных фракций нефти от примесей азотсодержащих гетероциклических соединений во всем диапазоне их возможных концентраций в легких углеводородных фракциях.

Изучено влияние объемного соотношения фаз на эффективность экстракции азотсодержащих гетероциклических соединений (рис. 7). Видно, что эффективность экстракции индола уменьшается с увеличением объема фазы *n*-гексана, при этом экстрагируемость пиридина и хинолина

практически постоянна. Однако столь резкое падение эффективности экстракции индола при снижении объемного соотношения вероятно связано с его кислотными свойствами.

Таким образом, для обеспечения высокой эффективности извлечения всех гетероциклов из *n*-гексана объемное соотношение фаз NaDES/*n*-гексан было выбрано 2/1 для дальнейшего проведения процесса на экстракционных установках. Полученные в данном разделе данные позволяют перейти к теоретическому изучению.

С целью масштабирования исследуемый процесс были реализован на установке, состоящей из каскада смесителей–отстойников, соединенных в противоточном режиме. Количество ступеней экстракции для выделения хинолина, индола и пиридина из *n*-гексана при найденных ранее условиях рассчитывалось по формуле:

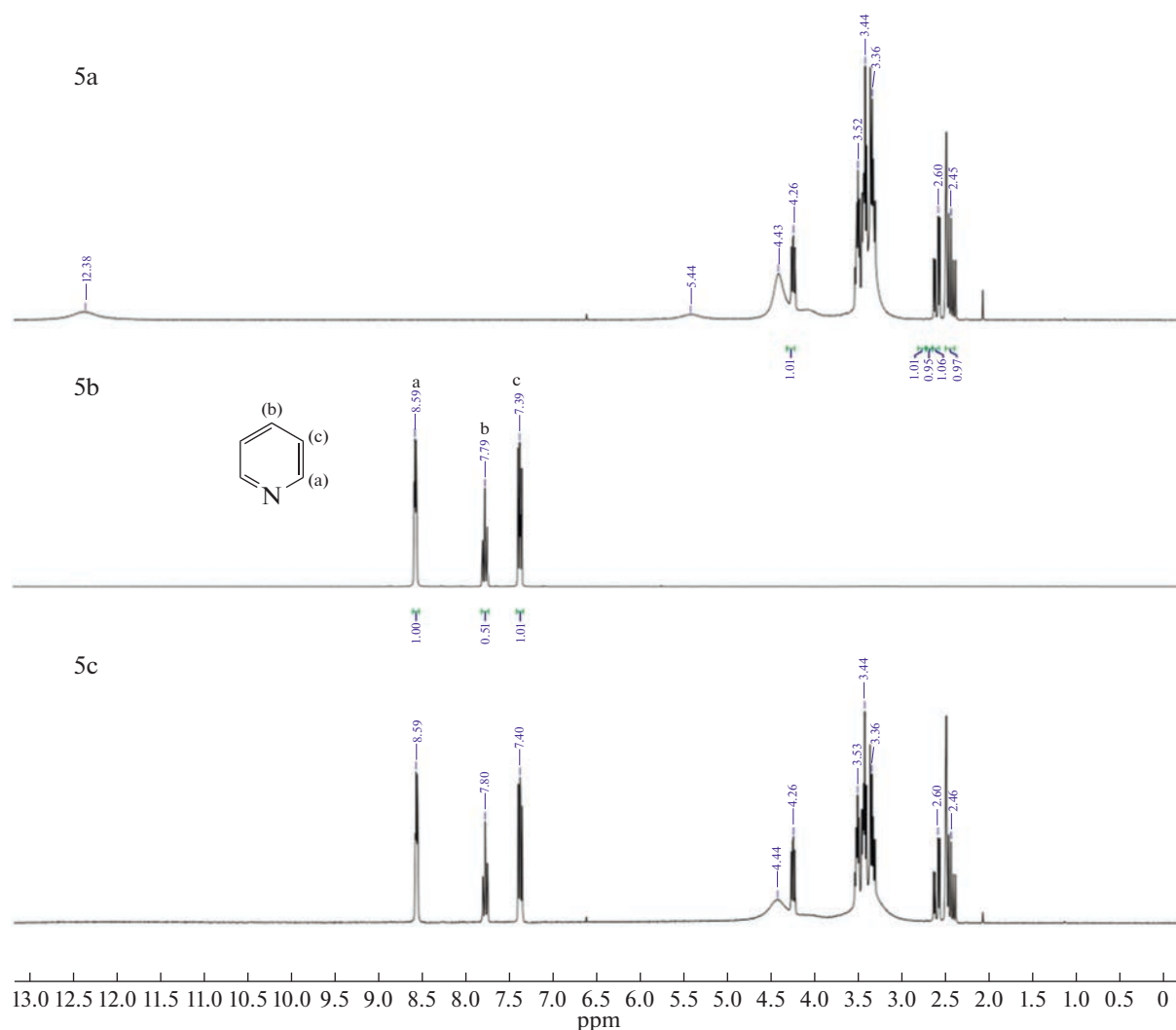


Рис. 5. Продолжение.

$$n = \frac{\lg\left(q - \frac{\lambda(q-1)}{D}\right)}{\lg \frac{D}{\lambda}}, \quad (3)$$

где n – количество ступеней экстракции, D – коэффициент распределения, $q = C_{\text{in}}^i / C_{\text{org}}^i$ – степень обеднения, C_{in}^i – исходная концентрация i -го компонента в органической фазе, ppm; C_{org}^i – концентрация i -го компонента в органической фазе после экстракции, ppm, λ – объемное соотношение фаз.

Из расчета следует, что для выделения компонентов до остаточной концентрации в органической фазе менее 1 ppm необходимо 6 ступеней экстракции.

Исходный раствор представлял собой смесь пиридина, хинолина и индола в n -гексане с кон-

Таблица 2. Концентрация компонентов в органической фазе на каждой ступени экстракции при использовании МА–СА–H₂O

Ступень	C _{org} , ppm		
	пиридин	хинолин	индол
1	<1	35	353
2	<1	<1	206
3	<1	<1	90
4	<1	<1	29
5	<1	<1	6
6	<1	<1	<1

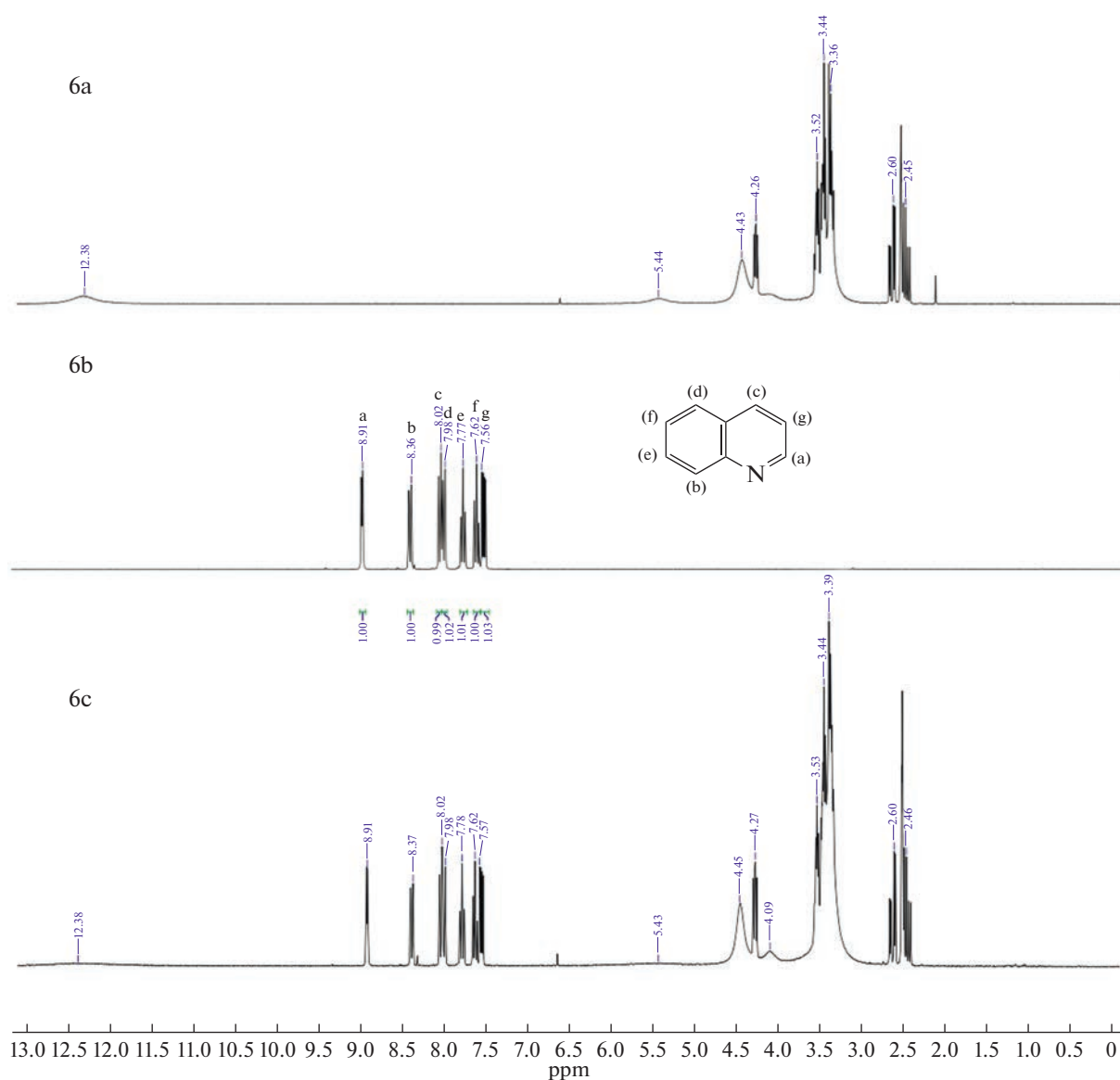


Рис. 5. Продолжение.

Таблица 3. Концентрация компонентов в органической фазе на каждой ступени экстракции при использовании МА-Хyl-H₂O

Ступень	C _{орг} , ppm		
	пиридин	хинолин	индол
1	10	31	614
2	<1	<1	356
3	<1	<1	208
4	<1	<1	54
5	<1	<1	6
6	<1	<1	<1

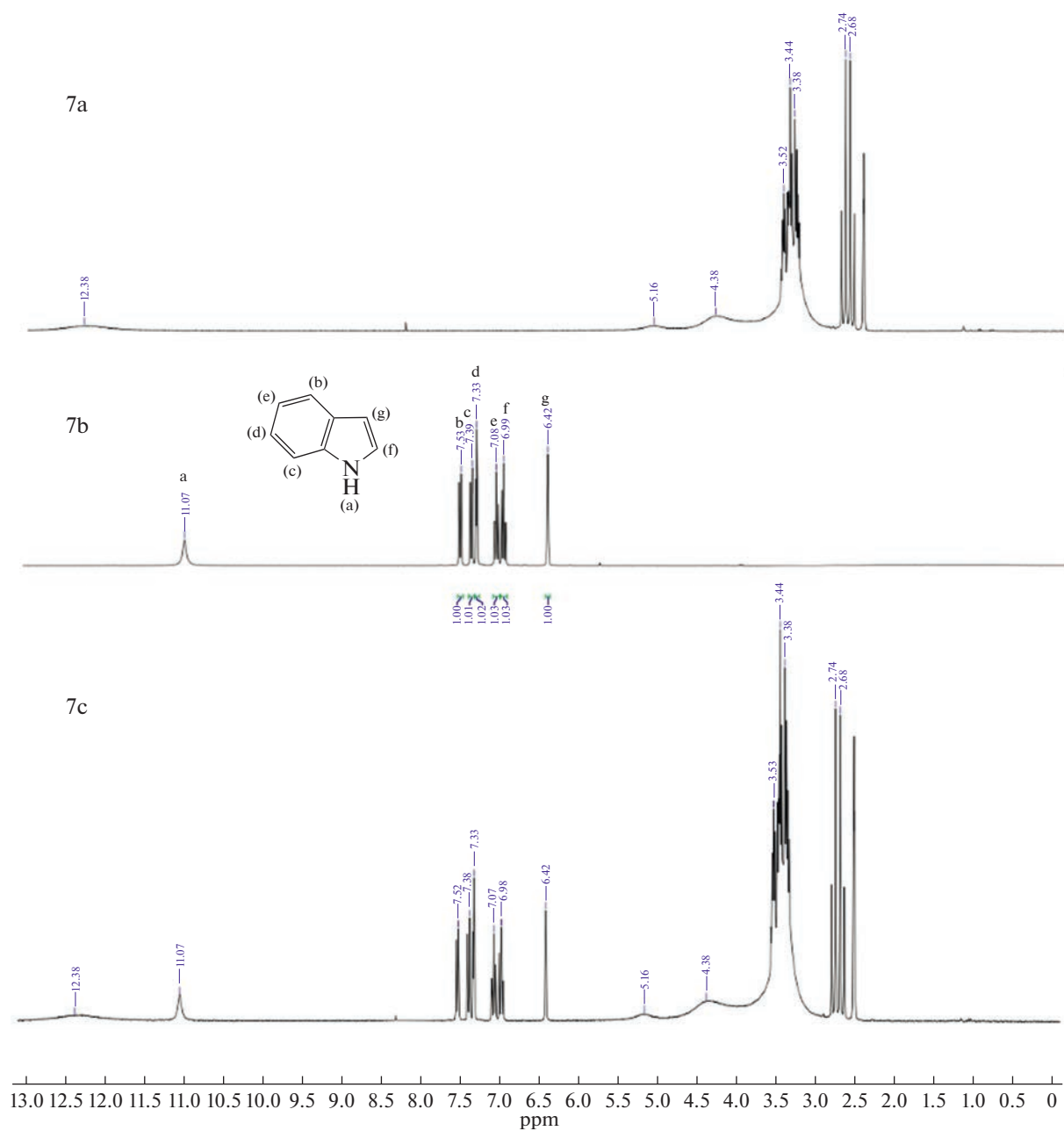


Рис. 5. Продолжение.

Таблица 4. Концентрация компонентов в органической фазе на каждой ступени экстракции при использовании СА–ХуI–H₂O

Ступень	C _{org} , ppm		
	пиридин	хинолин	индол
1	8	25	597
2	<1	<1	286
3	<1	<1	149
4	<1	<1	55
5	<1	<1	16
6	<1	<1	<1

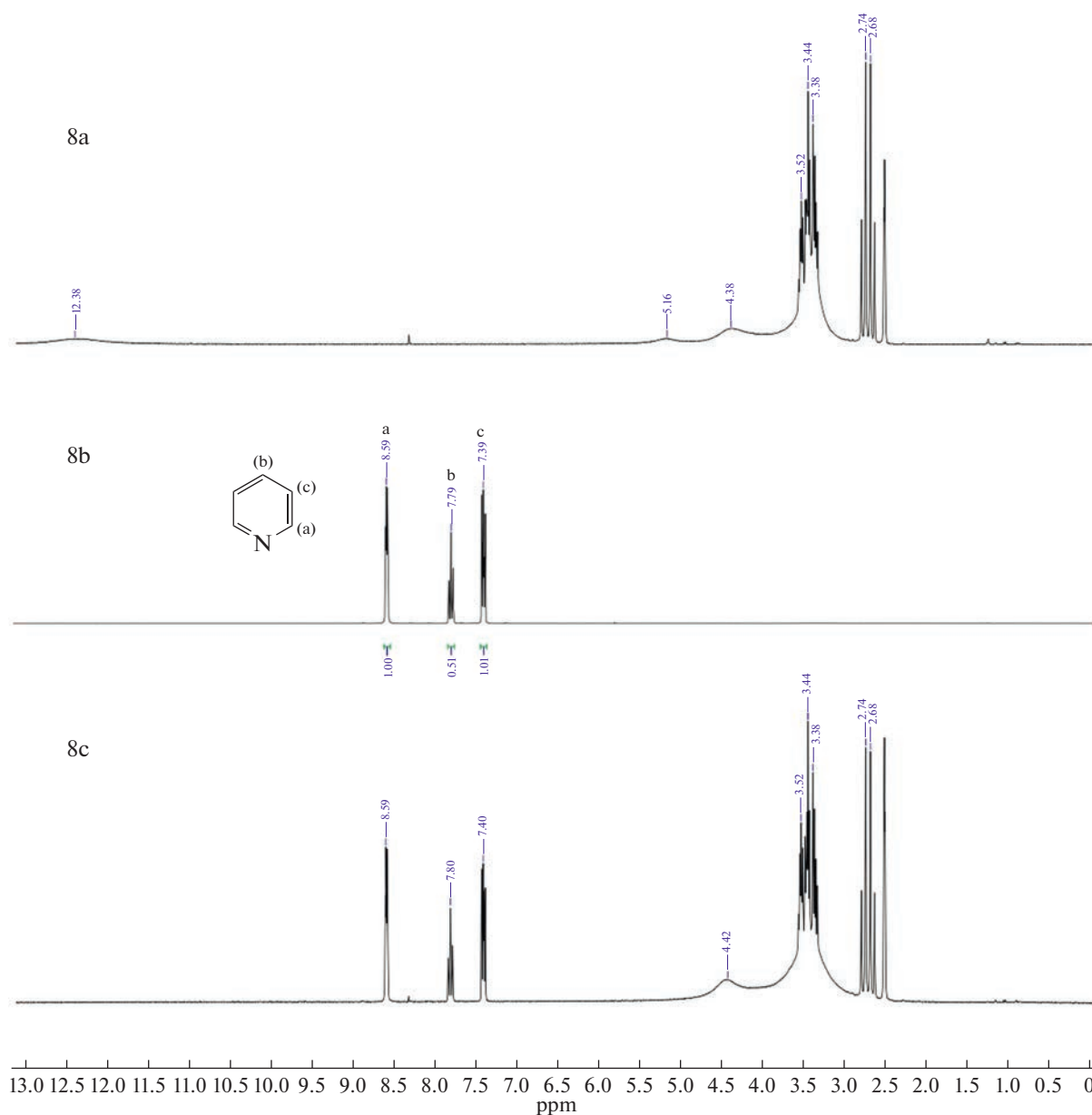


Рис. 5. Окончание.

центрациями 0.008, 0.005 и 0.003 моль/л соответственно. Данный раствор подавался в аппарат с расходом 1.4 мл/мин, в то время как экстрагент подавался с расходом 2.8 мл/мин для достижения соотношения фаз в камере смешения $V_{\text{NaDES}}/V_{\text{org}} = 2/1$. После завершения эксперимента органическая фаза с остаточной концентрацией компонентов была отобрана из каждой ячейки и проанализирована спектрофотометрическим методом. Эффективность работы каскада экстракторов для извлечения индола, хинолина и пиридина из *n*-гексана до их содержания менее 1 ppm показана в табл. 2–4.

Результаты показывают, что очистка от азотистых гетероциклических соединений до их содержания менее 1 ppm достигается за 6 ступеней экстракции, при этом несмотря на разную экстракционную способность глубоких эвтектических растворителей по отношению к индолу, выделение компонентов выбранными NaDES достижимо за одинаковое количество ступеней экстракции. По результатам данного эксперимента можно сделать вывод о том, что физико-химические свойства используемых NaDES не затрудняют массообмен в экстракционном оборудовании.

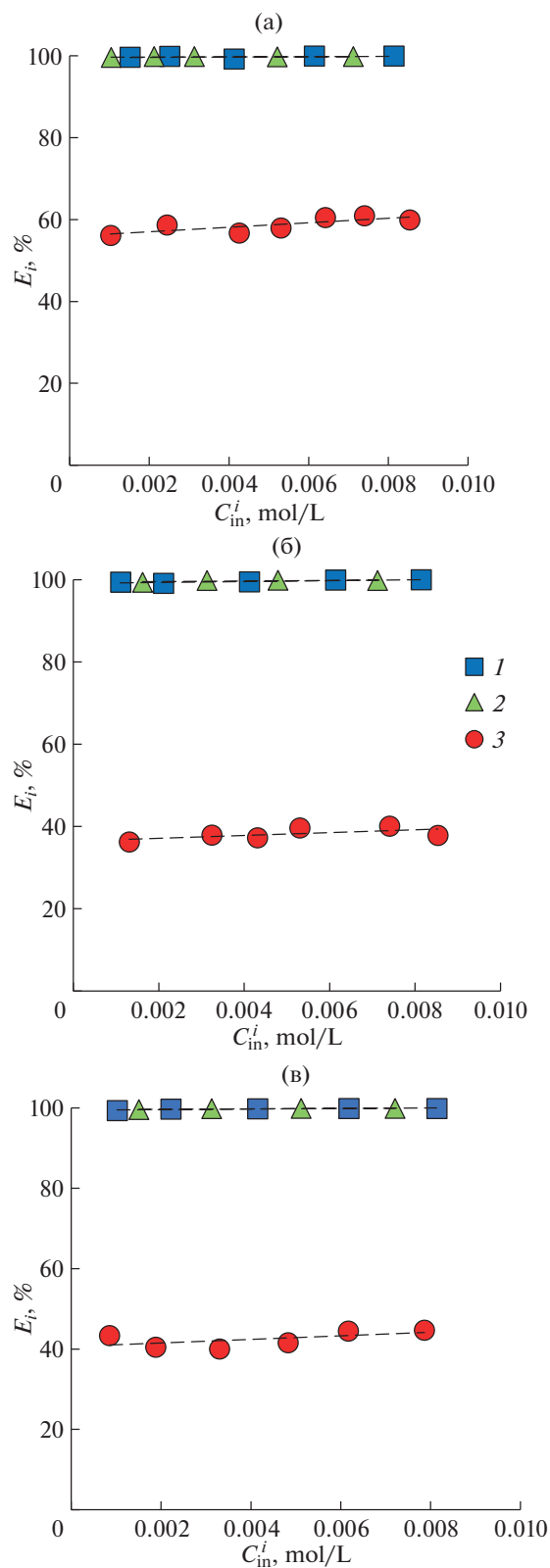


Рис. 6. Зависимость степени извлечения пиридина (1), хинолина (2) и индола (3) из *n*-гексана МА–СА–Н₂О (а), МА–Хыл–Н₂О (б) и СА–Хыл–Н₂О (в) от исходной концентрации.

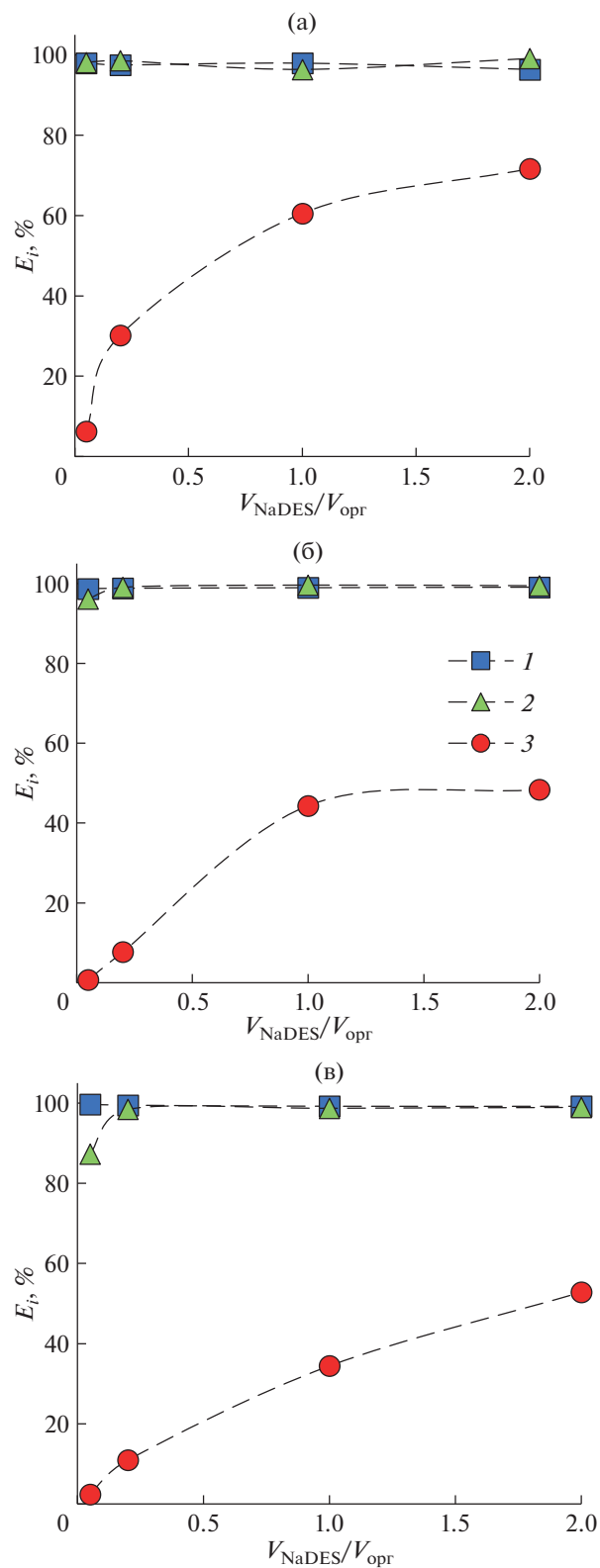


Рис. 7. Зависимость степени извлечения пиридина (1), хинолина (2) и индола (3) из *n*-гексана МА–СА–Н₂О (а), МА–Хыл–Н₂О (б) и СА–Хыл–Н₂О (в) от объемного соотношения фаз. $C_{\text{pyr}} = 0.008$ моль/л; $C_{\text{quin}} = 0.005$ моль/л; $C_{\text{ind}} = 0.003$ моль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложены природные глубокие эвтектические растворители МА–СА–Н₂O, МА–Ху1–Н₂O и СА–Ху1–Н₂O для экстракции азотистых гетероциклических соединений из легких углеводородных фракций. Показана высокая экстракционная способность предложенных NaDES по отношению к азотистым гетероциклическим соединениям. Результаты экспериментов экстракции гетероциклических соединений NaDES в периодическом режиме позволили рассчитать и реализовать процесс в непрерывном режиме. С использованием противоточной схемы в каскаде смесителей-отстойников модельный раствор был дениитронизирован за 6 ступеней экстракции до остаточного содержания гетероциклических соединений менее 1 ppm. Результаты данного исследования показывают возможность применения предложенных NaDES в технологических процессах очистки легких углеводородных фракций от азотсодержащих гетероциклических соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

NaDES	Natural deep eutectic solvents
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
dcPEG-250	Poly(ethylene glycol) Diacid-250
TEACl	Tetraethylammonium Chloride
D_i	коэффициент распределения i -го компонента
E_i	степень извлечения i -го компонента из n -гексана, %
C_{org}^i	концентрация i -го компонента в органической фазе, моль/л
C_{NADES}^i	концентрация i -го компонента в фазе NaDES, моль/л
C_{in}^i	начальная концентрация i -го компонента в органической фазе, моль/л
n_{in}^i	начальное количество вещества i -го компонента в органической фазе, моль
n_{org}^i	количество вещества i -го компонента в органической фазе после экстракции.
V_{NaDES}	объем фазы NaDES, л
V_{org}	объем органической фазы, л
k_j	коэффициент массопереноса
a	межфазная поверхность

$c_{j,\infty}$	равновесная концентрация компонента в фазе j
c_j	концентрация компонента в фазе j при времени t
t	время, с
n	количество ступеней экстракции
q	степень обеднения
λ	объемное соотношение фаз

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Federal Register :: Control of Air Pollution From Motor Vehicles: Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards. — URL: <https://www.federalregister.gov/documents/2013/05/21/2013-08500/control-of-air-pollution-from-motor-vehicles-tier-3-motor-vehicle-emission-and-fuel-standards>
2. World health statistics 2022: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. URL: <https://www.who.int/publications-detail-redirect/97892-40051157>.
3. Wang Z., Wang Z., Sun Z., Ma K., Du L., Yuan R. Evolution of S/N containing compounds in pyrolysis of highly oily petroleum sludge // Fuel. 2022. V. 318. P. 123687.
4. Rashidi S., Khosravi Nikou M.R., Anvaripour B. Adsorptive desulfurization and denitrogenation of model fuel using HPW and NiO-HPW modified aluminosilicate mesostructures // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 211. P. 134–141.
5. Jiang X., Zhu S., Gao J., Yu Y., Xiong C., Li C., Yang W. Extractive removal of both basic and non-basic nitrogens from fuel oil by dicarboxyl-modified polyethylene glycol: Performance and mechanism // Fuel. 2019. V. 254. P. 115626.
6. Gaile A.A., Kostenko A.V., Semenov L.V., Koldobskaya L.L. Extraction of 1-Methylnaphthalene, Benzothiophene, and Indole with N-Methylpyrrolidone from Their Mixtures with Alkanes // Russian J. Applied Chemistry. 2005. V. 78. № 9. P. 1403–1407.
7. Lemaoui T., Benguerba Y., Darwish A.S., Hatab F.A., Warrag S.E.E., Kroon M.C., Alnashef I.M. Simultaneous dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of diesel fuels using acidic deep eutectic solvents as extractive agents: A parametric study // Separation and Purification Technology. 2021. V. 256. P. 117861.
8. Mohsen-Nia M., Modarress H., Doulabi F., Bagheri H. Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane) // The J. Chemical Thermodynamics. 2005. V. 37. № 10. P. 1111–1118.
9. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. V. 45. № 4. P. 1542–1548.
10. Rodriguez N.R., Requejo P.F., Kroon M.C. Aliphatic–Aromatic Separation Using Deep Eutectic Solvents as Extracting Agents // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54. № 45. P. 11404–11412.

11. *Zakhodyaeva Yu.A., Solov'ev V.O., Zinov'eva I.V., Rudakov D.G., Timoshenko A.V., Voshkin A.A.* Interphase Distribution of Thiophene, Toluene, and o-Xylene in the Hexane–Polymer–Water Extraction System // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019. V. 53. № 4. P. 550–555.
12. *Solov'ev V.O., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an *n*-Hexan–Water System // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. № 5. P. 894–899.
13. *Soloviev V.O., Solovieva S.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350 // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. № 6. P. 1178–1184.
14. *Solov'ev V.O., Solov'eva S.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extractive denitrogenization of liquid model fuel using polyethylene glycol methyl ether 350 // *The Canadian J. Chemical Engineering*. 2023. P. cjee.25096.
15. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Complex extraction of rare earth elements from nitrate solutions with a tri-*n*-octylamine-octanoic acid bifunctional ionic liquid // *J. Molecular Liquids*. 2023. V. 390. P. 123073.
16. *Królikowski M., Więckowski M., Zawadzki M.* Separation of organosulfur compounds from heptane by liquid–liquid extraction with tricyanomethanide based ionic liquids. Experimental data and NRTL correlation // *The J. Chemical Thermodynamics*. 2020. V. 149. P. 106149.
17. *Zhang Z., Li Y., Gao J., Yohannes A., Song H., Yao S.* Removal of Pyridine, Quinoline, and Aniline from Oil by Extraction with Aqueous Solution of (Hydroxy)quinolinium and Benzothiazolium Ionic Liquids in Various Ways // *Separations*. 2021. V. 8. № 11. P. 216.
18. *Królikowska M., Królikowski M., Domańska U.* Effect of Cation Structure in Quinolinium-Based Ionic Liquids on the Solubility in Aromatic Sulfur Compounds or Heptane: Thermodynamic Study on Phase Diagrams // *Molecules*. 2020. V. 25. № 23. P. 5687.
19. *Rogošić M., Sander A., Pantaler M.* Application of 1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide for desulfurization, denitrification and dearomatization of FCC gasoline // *The J. Chemical Thermodynamics*. 2014. V. 76. P. 1–15.
20. *Wang H., Xie C., Yu S., Liu F.* Denitrification of simulated oil by extraction with H₂PO₄-based ionic liquids // *Chemical Engineering J.* 2014. V. 237. P. 286–290.
21. *Zhang T., Bing X., Wang D., Gao J., Zhang L., Xu D., Zhang Y., Wang Y.* Extraction and multi-scale mechanism explorations for separating indole from coal tar via tetramethylguanidine-based ionic liquids // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 3. P. 105255.
22. *Jiao T., Ren C., Lin S., Zhang L., Xu X., Zhang Y., Zhang W., Liang P.* The extraction mechanism research for the separation of indole through the formation of deep eutectic solvents with quaternary ammonium salts // *J. Molecular Liquids*. 2022. V. 347. P. 118325.
23. *Dai Y., Van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y.H.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 766. P. 61–68.
24. *Tang B., Bi W., Tian M., Row K.H.* Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants // *J. Chromatography B*. 2012. V. 904. P. 1–21.
25. *Zuo Y., Wu J., Chen X., Wei N., Tong J.* Green and low-cost deep eutectic solvents for efficient extraction of basic and non-basic nitriles in simulated oils // *Separation and Purification Technology*. 2023. V. 325. P. 124714.
26. *Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M.* Deep eutectic solvents for extraction–desulphurization: A review // *J. Molecular Liquids*. 2019. V. 275. P. 312–322.
27. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide // *International J. Molecular Sciences*. 2023. V. 24. № 18. P. 14032.
28. *Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. V. 56. № 2. P. 221–229.
29. *Ali M.C., Yang Q., Fine A.A., Jin W., Zhang Z., Xing H., Ren Q.* Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents // *Green Chemistry*. 2016. V. 18. № 1. P. 157–164.
30. *Darwish A.S., Abu Hatab F., Lemaoui T., A.Z. Ibrahim O., Almustafta G., Zhuman B., E.E. Warrag S., Hadj-Kali M.K., Benguerba Y., Alnashef I.M.* Multicomponent extraction of aromatics and heteroaromatics from diesel using acidic eutectic solvents: Experimental and COSMO-RS predictions // *J. Molecular Liquids*. 2021. V. 336. P. 116575.
31. *Santana A.P.R., Mora-Vargas J.A., Guimarães T.G.S., Amaral C.D.B., Oliveira A., Gonzalez M.H.* Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods // *J. Molecular Liquids*. 2019. V. 293. P. 111452.
32. *Zhu S., Xu J., Cheng H., Gao J., Jiang X., Li C., Yang W.* Poly(ethylene glycol) Diacid-Based Deep Eutectic Solvent with Excellent Denitrogenation Performance and Distinctive Extractive Behavior // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 10. P. 10380–10388.
33. *Yao H., Yang D., Li C., Wang E.* Intensification of water on the extraction of pyridine from *n*-hexane using ionic liquid // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2018. V. 130. P. 61–66.

УДК 532.5.013

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕЧЕНИЯ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ВИХРЕВЫХ ДОРОЖЕК КАРМАНА

© 2023 г. В. А. Налетов^а, *, М. Б. Глебов^а, Л. В. Равичев^а

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

*e-mail: jacen23@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 01.10.2023 г.

В работе проводится анализ локальных вихревых течений нефти при ее транспортировке по магистральным продуктопроводам на основе дорожек Кармана. Анализ вихревых течений базируется на моделировании гидродинамики с применением программного комплекса Ansys Fluent. Моделирование локальных вихревых течений основано на использовании модели SST (Shear Stress Transport), представляющей комбинацию двух моделей турбулентности: k - ϵ и k - ω . Доказано, что при заданных параметрах течения нефти и ее характеристиках возможна организация локальных вихревых течений в центре трубопровода. Оценка гидравлических сопротивлений в зоне вихревых дорожек Кармана указывает на возможность их уменьшения. С другой стороны, анализ общих потерь давления свидетельствует, что при обтекании вихреобразователей доминируют потери от лобового сопротивления, что требует поиска иных способов организации локальных вихревых течений или способов преодоления потерь от лобового сопротивления на основе использования ресурсов multifunctionальных установок в процессах транспорта нефти.

Ключевые слова: нефть, магистральный транспорт, вихреобразователь, локальные вихревые течения, дорожка Кармана, гидродинамика, моделирование, гидравлические потери

DOI: 10.31857/S0040357123060167, **EDN:** ECQYDQ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования вихревых течений обусловлена необходимостью поиска энергосберегающих технических решений в технологиях трубопроводного транспорта сырья и продуктов. Например, гидравлические потери при перекачке жидких сред по магистральным продуктопроводам большой протяженности требует существенных затрат электроэнергии на приводы насосного оборудования. Так согласно данным Публичного Акционерного Общества (ПАО) «Транснефть», являющегося оператором большинства магистральных продуктопроводов Российской Федерации, затраты электроэнергии на транспортировку нефти и нефтепродуктов составляют около 1.3% от общего электропотребления страны, в силу чего ПАО «Транснефть» входит в десятку наиболее энергозатратных компаний.

Необходимо также учесть, что в связи с постепенным исчерпанием запасов нефти малой и средней вязкости нефтегазодобывающие компании вынуждены переходить к добыче трудноизвлекаемых запасов сырья, в первую очередь высоковязкой нефти (ВВН) и природных битумов (ПБ), которые по различным оценкам превыша-

ют запасы нефти малой и средней вязкости примерно в пять раз [1]. Особенности реологических свойств ВВН обуславливают повышенные силы внутреннего трения и соответственно дополнительные энергозатраты [2].

В природе подавляющее число течений являются вихревыми. Вихревым называют течение потока жидкости или газа, в котором частицы помимо поступательного движения совершают вращательное движение вокруг мгновенной оси [3].

Примеры вихревых течений мы наблюдаем в различных природных комплексах: в атмосфере — циклоны, антициклоны, смерчи; в океане — синоптические вихри, имеющие диаметры до нескольких сотен километров и глубину до нескольких километров; в реках — водовороты и мелкомасштабные вихри, образующиеся при обтекании ям, препятствий и тому подобное [4].

Одним из первых, кто обратил внимание на то, что естественной (природной) формой потока является вихревая или винтовая структура, был Виктор Шаубергер. Он доказал, что такая форма потока является наиболее эффективной и обеспечивает минимальное сопротивление при его движении в трубопроводе [5]. Для этого Шаубер-

гер предложил использовать трубы не стандартного (круглого), а винтового сечения, повторяющего движение потока.

В работе [6] обсуждаются результаты по организации вихревых течений за счет определенной конструкции труб, на внутренней поверхности которых имеется спиральный профиль для закручивания потока. Отмечено, что при перекачке смеси нефти с водой, центробежные силы увлекают более плотную, но менее вязкую среду (воду) к стенкам, вследствие чего затраты на перекачку флюида уменьшаются. Однако изготовление сложных профилированных труб для организации вихревых течений является затратным мероприятием.

В развитие организации вихревых течений в работе [7] предложен способ, позволяющий за счет вставки в трубу круглого профиля пружины также обеспечить завихрение потока нефти.

В работе [8] представлен анализ применения вихреобразователя движущейся среды для снижения гидравлических потерь в трубопроводах. Авторами было разработано и представлено устройство, способное закручивать поступающий в трубчатый корпус поток вязкой жидкости. Анализ эффективности устройства производился на основе моделирования процесса течения нефти через вихреобразователь с использованием программного комплекса Ansys Fluent. Полученные в ходе моделирования данные подтвердили, что вихреобразователь, который был установлен перед участком трубопровода, приводит к снижению гидравлических потерь.

В работах [9, 10] представлены экспериментальные данные по гидравлике вращательного движения жидкости, которое обеспечивалось, в частности, вращением собственно трубы как по, так и против часовой стрелки. Результаты исследования также показали, что вихревые течения являются предпочтительными.

Анализ представленных работ свидетельствует о том, что рассматривались в основном варианты “закрутки” всего потока нефти, начиная от его периферии к центру, что безусловно требует больших затрат энергии, чем организация локальных вихревых течений.

В данной работе проводилось исследование локальных вихревых течений нефти исключительно в центральной части трубопровода, основанных на “вихревых дорожках” Кармана, который в 1911 г. обнаружил образование особой последовательности вихрей при обтекании кругового цилиндра, ось которого перпендикулярна встречному потоку, и описал условия ее формирования [11].

Изучению вихревых течений Кармана посвящены ряд работ [12, 13], из которых следует, что можно выделить 4 фазы (зоны) развития вихрево-

го течения: зона формирования дорожки (неуставившаяся зона), зона дорожки Кармана (уставившаяся зона), зона затухания дорожки, а также, в ряде случаев, зона вторичной вихревой дорожки.

Для организации вихревых течений нефти в работе использовался неподвижный вихреобразователь, условно размещенный в центре трубного участка.

Целями настоящего исследования является анализ локальных вихревых течений нефти на основе оценки как относительных потерь давления в зоне дорожек Кармана, то есть без учета лобового сопротивления при обтекании вихреобразователя, так и общих потерь давления с учетом лобового сопротивления и вязкого трения при обтекании вихреобразователей.

Анализ локальных вихревых течений нефти проводился на основе моделирования гидродинамики.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На первом этапе исследования проводилось моделирование гидродинамики вихревых течений нефти с применением программного комплекса Ansys Fluent.

На основании сравнительного анализа четырех наиболее известных моделей гидродинамики, а именно: $k-\epsilon$; $k-\omega$; SST и SAS, входящих в программный комплекс Ansys Fluent, приведенного в работе [14], было принято решение об использовании для моделирования вихревых течений модели SST (Shear Stress Transport), которая на достаточно немногочисленных по количеству узлов сетки способна адекватно воспроизводить и моделировать вихри.

Модель SST — это комбинация двух моделей турбулентности: $k-\epsilon$ и $k-\omega$. Для расчета течения во внешнем потоке используются уравнения $k-\epsilon$ модели, а в пристеночной области — уравнения $k-\omega$ модели [15].

Модель SST использовалась в модификации Transition SST, также известной как модель $\gamma-Re_\theta$. Данная модификация применена для более точного описания вихревых течений.

Общий вид используемой математической модели представляется следующим образом. В ней записываются уравнения для кинетической энергии турбулентности k и удельной скорости диссипации кинетической энергии турбулентности ω :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j k)}{\partial x_j} = \\ = P_k - \beta^* \rho k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j \omega)}{\partial x_j} = P_\omega - \beta \rho \omega^2 +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + \frac{2\rho(1-F_1)}{\sigma_{\omega 2} \omega} \frac{\partial k}{\partial x_i} \frac{\partial \omega}{\partial x_i}, \quad (2)$$

где $\sigma_k, \sigma_\omega = f(\omega, \mu, k)$ – функции от параметров потока, заложенные в модель.

Также вводятся два дополнительных уравнения переноса, одно для перемежаемости турбулентности γ , а второе для критерия начала перехода в единицах толщины потери импульса чисел Рейнольдса.

Уравнение переноса для фактора перехода потока в турбулентный режим γ имеет вид:

$$\frac{\partial(\rho\gamma)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j \gamma)}{\partial x_j} =$$

$$= P_\gamma - E_\gamma + P_{\gamma 2} - E_{\gamma 2} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\gamma} \right) \frac{\partial \gamma}{\partial x_j} \right], \quad (3)$$

где P_γ, E_γ – составляющие, определяющие возникновение перехода (transition sources); $P_{\gamma 2}, E_{\gamma 2}$ – источники разрушения/реламинаризации, которые зависят как от γ , так и от критерия начала перехода.

Уравнение критерия начала перехода в единицах толщины потери импульса чисел Рейнольдса $R\tilde{e}_{\theta r}$ имеет вид:

$$\frac{\partial(\rho R\tilde{e}_{\theta r})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_j R\tilde{e}_{\theta r})}{\partial x_j} =$$

$$= P_{\theta r} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sigma_{\theta r} (\mu + \mu_T) \frac{\partial R\tilde{e}_{\theta r}}{\partial x_j} \right], \quad (4)$$

где $P_{\theta r}$ – составляющая генерации, которая является функцией от γ и $R\tilde{e}_{\theta r}$.

Граничным условием у стенки для $R\tilde{e}_{\theta r}$ является нулевой поток, а условие для $R\tilde{e}_{\theta r}$ на входе рассчитывается на основе эмпирической корреляции интенсивности на входе. Начальным условием по времени является равенство нулю скорости потока.

Преимуществами принятой модели являются устойчивость и хорошая сходимость, благодаря сочетанию k - ω и k - ϵ моделей. Так, в свободном турбулентном потоке SST модель ведет себя как k - ϵ , что ведет к снижению чувствительности начальных условий, которой подвержена модель k - ω , и повышает стабильность решения. В свою очередь, k - ω модель обеспечивает корректное описание пристеночной турбулентности при обтекании вихреобразователей. Модификация модели Transition SST дает более точные результаты

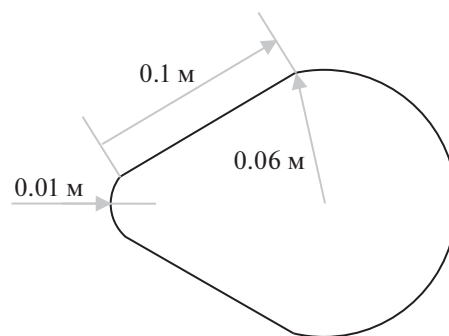


Рис. 1. Номинальные размеры вихреобразователя.

в описании турбулентности, но требует больше расчетного времени.

На втором этапе исследования был проведен анализ относительных потерь давления как в зоне дорожек Кармана по мере удаления от вихреобразователя, так и общих потерь давления с учетом, в частности, лобового сопротивления и вязкого трения при обтекании вихреобразователей.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Задачей первого этапа моделирования было установление возможности организации локальных вихревых течений нефти при заданных параметрах течения нефти и ее характеристиках. Исследования проводились на горизонтальном участке нефтепровода длиной, не превышающей 10 м и диаметром 1.2 м (фрагмент магистрального нефтепровода 1-го класса).

Для организации вихревых течений нефти был выбран вихреобразователь каплевидной формы, имеющий наименьшее значение лобового сопротивления по отношению к другим формам, с исходными (номинальными) размерами согласно рис. 1.

В качестве исходных данных были приняты следующие: скорость потока нефти принята равной 3.1 м/с (соответствует штатному значению скорости в нефтепроводе); плотность нефти – 931.1 кг/м³; вязкость нефти – 0.1792 Па·с. Шероховатость стенок трубопровода принята равной 0.002 м.

Расчетная сетка имела следующие характеристики: количество узлов – 90427, число элементов – 89416.

В зоне вихреобразователя сетка детализирована как показано на рис. 2.

В ходе моделирования относительные размеры вихреобразователя изменялись как в меньшую, так и большую стороны.

На рис. 3–5 в качестве примера представлены вихревые дорожки Кармана для номинального,

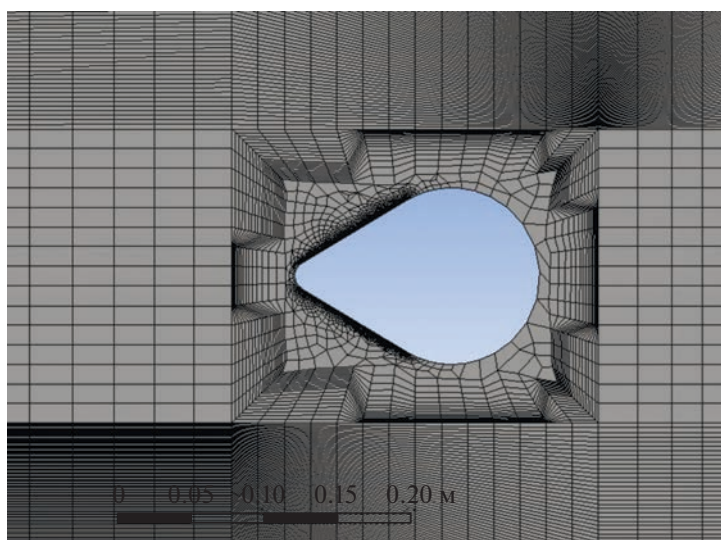


Рис. 2. Пример детализации расчетной сетки вокруг вихреобразователя.

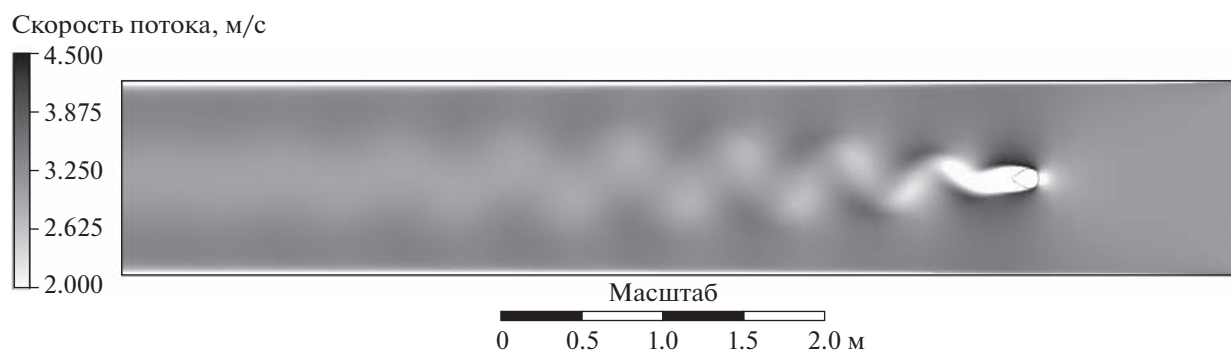


Рис. 3. Вихревая дорожка Кармана для номинального размера вихреобразователя.

уменьшенного и увеличенного соответственно в 2 раза размеров вихреобразователей.

Как следует из результатов моделирования, при заданном режиме течения нефти в трубопроводе и заданных ее характеристиках можно на-

блюдать образование локальных вихревых течений в виде дорожек Кармана для всех трех размеров вихреобразователей. При этом зона неустановившегося вихревого течения (зона формирования дорожки) тем больше, чем больше размер вихреоб-

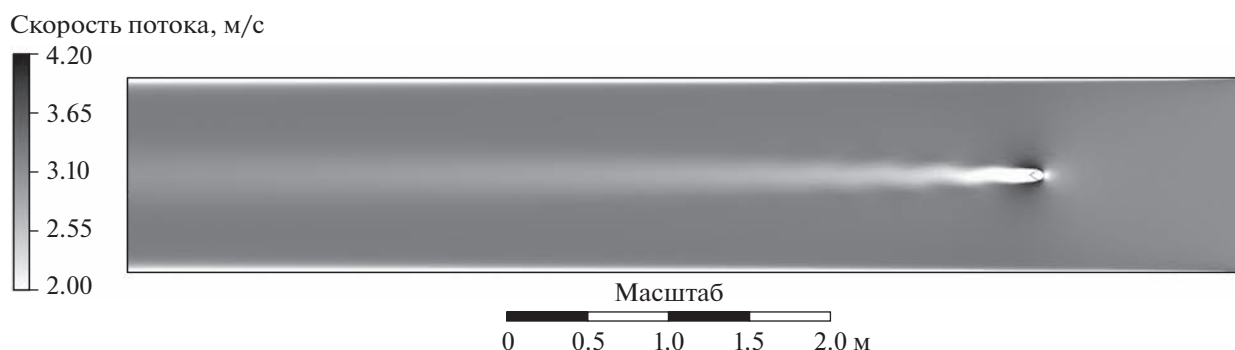


Рис. 4. Вихревая дорожка Кармана при уменьшенном в 2 раза размере вихреобразователя.

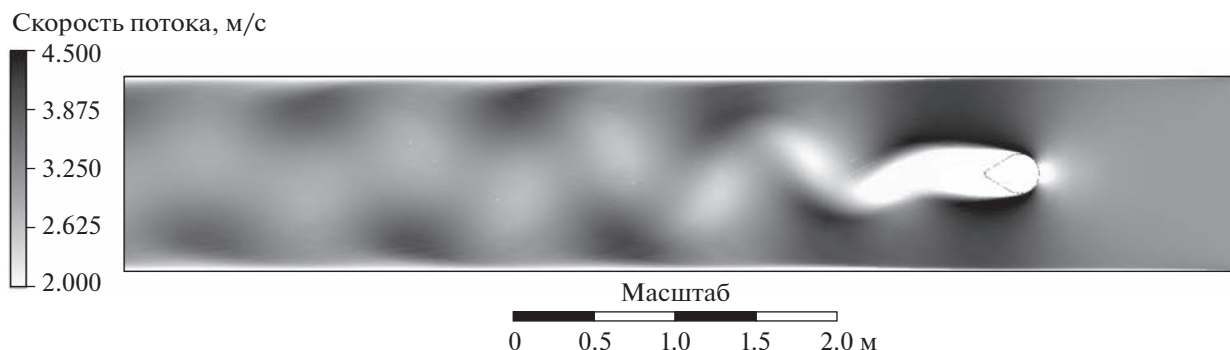


Рис. 5. Вихревая дорожка Кармана при увеличенном в 2 раза размере вихреобразователя.

разователя. Одновременно можно наблюдать и большую амплитуду вихря при большем размере вихреобразователя.

На втором этапе исследования проводилась оценка гидравлических потерь (потерь давления) при организации локальных вихревых течений нефти.

Вначале для анализа эффективности локальных вихревых течений оценка проводилась исключительно в зоне дорожек Кармана. За точку отсчета (условно нулевые потери давления) было принято расстояние от вихреобразователя, равное 1 м. Относительные потери давления на больших расстояниях от вихреобразователя рассчитывались дискретно по отношению к данной точке отсчета вплоть до контрольной точки, равной 5.6 м.

В табл. 1 представлены относительные потери давления в зоне дорожек Кармана для вихреобразователей различных размеров.

Как следует из данных табл. 1, для выбранных размеров вихреобразователей в зоне дорожек Кармана наблюдается снижение гидравлических потерь при течении нефти в трубном участке нефтепровода, что подтверждает эффективность локальных вихревых течений.

В дальнейшем проводилась оценка общих потерь давления с учетом потерь как от лобового со-

противления, так и потерь на трение при обтекании вихреобразователей.

Результаты расчетов приведены на рис. 6.

Как следует из данных на рис. 6, общие потери давления при обтекании вихреобразователей представленных относительных размеров выше, чем для гладкой трубы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ вихревых течений в зоне дорожек Кармана при заданных параметрах течения и характеристиках нефти показал, что наибольшего снижения гидравлических потерь возможно достичь для номинального и увеличенного в 2 раза размера вихреобразователей, что обусловлено большей энергией, которую запасет вихрь при обтекании тела большего диаметра.

В ходе вычислительных экспериментов было установлено, что вихревые дорожки Кармана практически полностью затухают на расстоянии порядка 7.0 м, что коррелирует с выводами, приведенными в работе [13] о конечной протяженности вихревой дорожки Кармана в вязкой среде.

На диаграмме (рис. 6) наблюдается несколько пиков повышения гидравлических потерь. Самые

Таблица 1. Относительные потери давления при различных размерах вихреобразователей

Расстояние от вихреобразователя, м	Относительные потери давления ΔP , Па			
	без вихреобразователя	вихреобразователь в 2 раза меньше	вихреобразователь номинального размера	вихреобразователь в 2 раза больше
1.00	0	0	0	0
2.50	106.85	64.41	6.94	-197.05
4.00	202.30	118.30	44.53	-300.32
5.50	290.98	161.72	90.07	-210.67
5.60	297.11	164.24	91.20	-168.47

Примечание. Относительные потери в зоне дорожек Кармана вычислялись по мере удаления от вихреобразователей по отношению к условно нулевым потерям, принятым за точку отсчета.

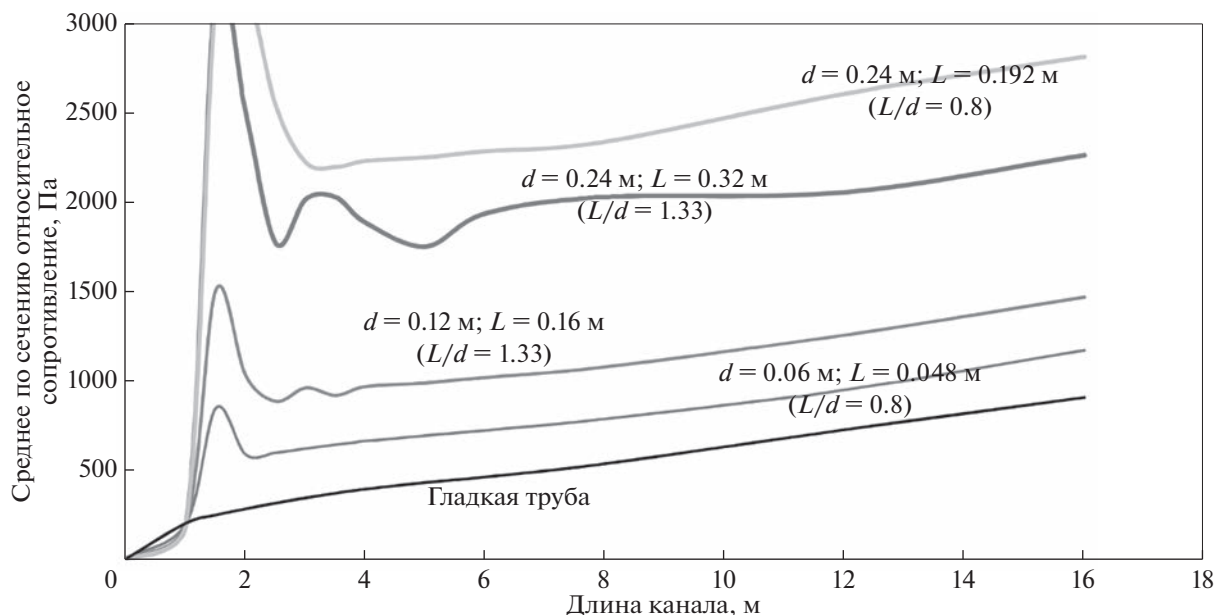


Рис. 6. Изменение общих потерь давления по длине трубы.

большие пики идентифицируются с максимальными значениями коэффициентов лобового сопротивления при обтекании вихреобразователей, которые тем больше, чем больше диаметр вихреобразователя. Менее значительные пики связаны с вязким трением при течении нефти вдоль поверхности вихреобразователей.

Анализ суммарных гидравлических потерь показывает, что в общих потерях доминируют потери от лобового сопротивления при обтекании вихреобразователей, что не позволяет при выбранном способе организации локальных вихревых течений путем обтекания неподвижного тела достичь подтвержденного эффекта снижения гидравлических потерь на основе дорожек Кармана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа локальных вихревых течений нефти в виде дорожек Кармана можно сделать следующие общие выводы:

1. Моделированием течений нефти при обтекании вихреобразователей каплевидной формы в программной среде Ansys Fluent было доказано, что в центральной части трубопровода возможна организация локальных вихревых течений в виде дорожек Кармана, что является альтернативой способу закрутки всего потока нефти от периферии к центру, априори требующему больших затрат энергии.

2. Для моделирования вихревых течений нефти было обосновано применение математической модели SST, представляющей комбинацию двух моделей турбулентности: k - ϵ и k - ω в модифика-

ции Transition SST, входящую в программный комплекс Ansys Fluent.

3. Показано, что в зоне дорожек Кармана возможно снижение гидравлических потерь при перекачке нефти трубопроводным транспортом, что позволяет достичь эффекта энергосбережения, не прибегая к закручиванию всего потока нефти.

4. Было установлено, что вихревые дорожки Кармана при течении нефти в трубопроводе имеют конечную протяженность, в частности, для исходных параметров течения нефти и размеров вихреобразователей — порядка 7 м. В дальнейшем вихревая дорожка затухает.

5. Было установлено, что при обтекании неподвижных вихреобразователей, размещенных в центре трубы, в общих гидравлических потерях доминируют потери давления от лобового сопротивления, что указывает на необходимость поиска иных способов и устройств для организации локальных вихревых течений. В качестве одной из альтернатив для преодоления лобового сопротивления можно предложить интеграцию данного способа с multifunctionальными системами подогрева нефти на магистральных нефтепроводах (пунктами подогрева нефти), способными, помимо подогрева нефти попутно вырабатывать электроэнергию в качестве продукта [16].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔP	потери давления
β, β^*	постоянные коэффициенты модели
$\sigma_{\omega 2}, \sigma_{\gamma}, \sigma_{\theta t}$	

γ	переमेжаемость турбулентности
μ	динамическая вязкость среды
μ_T	турбулентная вязкость
ρ	плотность среды
σ_ω, σ_k	функции от параметров потока
ω	удельная скорость диссипации кинетической энергии турбулентности
d	диаметр вихреобразователя
E	составляющая, определяющая возникновение (источник)
F_1	стыковочная (“весовая”) функция
k	кинетическая энергия турбулентности
L	длина вихреобразователя
P	составляющая, определяющая рост (генерацию)
Re_{θ_t}	критерий начала перехода в единицах толщины потери импульса чисел Рейнольдса
t	время
U	скорость потока
x	координата

ИНДЕКСЫ

j	направление координаты
k	составляющая относится к кинетической энергии турбулентности
ω	составляющая относится к диссипации кинетической энергии турбулентности
θ_t	составляющая относится к критерию начала перехода
γ_1, γ_2	составляющие относятся к переमेжаемости турбулентности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Щепалов А.А.* Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 93 с.
2. *Газизов Р.Э., Солодова Н.Л., Ваганов Б.Р.* Трубопроводный транспорт тяжелой нефти и битумов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 17–21.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. 3-е изд. М.: Наука, 1986. 736 с.
4. *Etling D., Brown R.A.* Roll vortices in the planetary boundary layer: A review // Boundary-Layer Meteorology. 1993. V. 65. P. 215–248.
5. *Шаубергер В.* Энергия воды. М.: Эксмо. 2008. 320 с.
6. *Новоселов В.В., Прохоров А.Д.* Трубопроводный транспорт нефти / под общ. ред. С.М. Вайштока: Недра-Бизнецентр, 2008. 621 с.
7. *Голованчиков А.Б., Ильина Л.А., Ильин А.В., Дулькина Л.А., Дулькин А.Б., Каращук Д.С.* Устройство для уменьшения гидравлических потерь в трубопроводе. Патент RU 2285198 C1 от 10.10.2006.
8. *Инишаков Р.С., Балабуха А.В., Анисимова Е.Ю., Цырендашиев Н.Б., Панасенко Н.Л., Цыбуля И.И.* Применение завихрителя потока движущейся среды для снижения гидравлических потерь в трубопроводах // Вестник Евразийской науки. 2018. Т. 10. № 3. С. 52–62.
9. *Коноплёв Н.Г., Коробков Г.Е.* Экспериментальные исследования энергетических процессов потока жидкости в трубопроводе // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2019. № 1. С. 28–33.
10. *Алексеев С.В., Куйбин П.А., Окулов В.Л.* Введение в теорию концентрированных вихрей. Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе. Новосибирск. 2003. 504 с.
11. *Karman T. von, Rubach H. L.* Über den Mechanismus des Flüssigkeits- und Luft-widerstands // Phys. Zeit. 1912. № 13. P. 49–59.
12. *Фомин Г.М.* О циркуляции вихрей и скорости перемещения дорожки Кармана // Ученые записки ЦАГИ. 1971. Т. II. № 4. С. 99–102.
13. *Алексюк А.И., Шкадова В.П., Шкадов В.Я.* Возникновение, развитие и затухание вихревой дорожки в следе за обтекаемым телом // Вест. моск. ун-та. Сер. 1, математика. механика. 2012. № 3. С. 24–32.
14. *Вальгер С.А., Фёдоров А.В., Фёдорова Н.Н.* Моделирование несжимаемых турбулентных течений в окрестности плохобтекаемых тел с использованием ПК ANSYS Fluent // Вычислительные технологии. 2013. Т. 18. № 5. С. 27–40.
15. *ANSYS Fluent Theory Guide: Release 15.0* // Canonsburg.: ANSYS, Inc. 2013. 814 p.
16. *Налетов В.А., Глебов М.Б.* Оптимальная организация процесса подогрева нефти при транспортировке по магистральным нефтепроводам // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. Т. 12. № 3. С. 284–291.

УДК 66.021+544.032.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ЛЕТУЧЕСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. И. С. Гаганов^а, *, А. В. Фролкова^а, А. К. Фролкова^а

^аИнститут тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,
пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: ivan.gaganov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Исследовано влияние давления на коэффициент относительной летучести бинарных смесей разной природы и тройных смесей, содержащих потенциальные разделяющие агенты — диметилсульфоксид (ДМСО) и бутилпропионат (БП). На основе данных парожидкостного равновесия получен массив необходимой для последующего анализа информации, установлен разный характер и причины разного влияния давления на относительную летучесть для закрепленного состава исходной смеси. При наличии точек пересечения кривых фазового равновесия в исходной бинарной системе и псевдобинарной смеси (в сечении с постоянной концентрацией третьего тяжелокипящего компонента) концентрационный симплекс разбивается на области, в которых при изменении давления значения коэффициента относительной летучести уменьшаются (увеличиваются). Данный факт позволяет усовершенствовать процедуру оптимизации процесса разделения на этапе выбора рабочего давления в колоннах.

Ключевые слова: парожидкостное равновесие, относительная летучесть, давление, отклонение от идеального поведения, коэффициент активности, эотропная (азеотропная) система, экстрактивная ректификация

DOI: 10.31857/S0040357123060052, **EDN:** HFGTTM

ВВЕДЕНИЕ

Относительная летучесть компонентов при фазовом переходе жидкость—пар является важной термодинамической характеристикой, определяющей возможности и рабочие параметры (эффективность колонны, флегмовое число) одного из основных процессов разделения жидких смесей — ректификации. Ограничения парожидкостного равновесия (наличие азеотропов, сепаратрических многообразий, близкая к единице относительная летучесть компонентов) успешно преодолеваются при использовании специальных приемов [1], среди которых значительное распространение получила экстрактивная ректификация (ЭР) с тяжелокипящими разделяющими агентами (РА) [2–10], направленными изменяющими относительную летучесть α_{ij} разделяемых веществ.

В последние годы активно проводятся исследования, направленные на: совершенствование экспериментальных и расчетных методов выбора и оценки селективности РА, в том числе бинарных [11, 12]; установление взаимосвязи структурных особенностей организации процесса в ко-

лонне ЭР с энергозатратами [1, 13, 14]; оценку возможности использования в качестве РА компонента исходной смеси (процесс автоэкстрактивной ректификации [15]); подтверждение натурным экспериментом возможности выделения продуктов, прогнозируемых на основе физико-химической информации [16, 17].

Внешним параметром, оказывающим влияние на парожидкостное равновесие, является, как уже отмечалось, давление в колонне. Однако при исследовании процессов ЭР давление в качестве оптимизируемого параметра практически не рассматривается, хотя оно может оказывать существенное влияние на относительную летучесть исходных компонентов и на селективность разделяющего агента. Последнее, в свою очередь, проявляется в качестве получаемых продуктов и энергозатратах. Отмечается необходимость регулирования давления в колоннах ЭР таким образом, чтобы летучесть компонентов разделяемой смеси менялась в нужном направлении. Так, в работе [10] было показано, что важно определять чувствительность экстрактивной системы к изменению давления и при наличии таковой возмож-

но снижение энергозатрат в колонне ЭР. Авторами [18] была предложена схема ЭР при переменном давлении для разделения смеси этанола и диметилкарбоната. Показано, что такая организация процесса значительно увеличивает энергосбережение и повышает термодинамическую эффективность в целом. Более подробно влияние давления на энергопотребление комплексов ЭР рассмотрено в работах [8–10, 18, 19].

Для систем, содержащих вещества разных классов, в широком диапазоне давлений могут наблюдаться сложные варианты эволюции фазовых диаграмм, приводящие к разбиению концентрационного симплекса на области с разным влиянием давления на относительную летучесть. Так, в работе [20] выявлено большое многообразие диаграмм единичных α -линий тройных систем, которые систематизированы по рядам термодинамически возможных преобразований. Последнее, в том числе, отвечает и эволюции топологической структуры фазовой диаграммы и диаграммы хода α -линий при изменении давления.

В целях повышения эффективности процесса экстрактивной ректификации показано влияние давления на направленное преобразование диаграмм α -линий производных тройных систем с биазеотропной составляющей [21–24]. В частности, отмечается, что для смеси бутилбутират – масляная кислота эквимолярного состава в ЭР с РА – γ -бутиролактоном при давлениях 142 и 700 мм рт. ст. наблюдается инверсия летучестей компонентов [21]. В [22] показано, что ЭР этой же смеси с РА сульфоланом с энергетической точки зрения следует проводить при пониженном давлении (140 мм рт. ст.), когда производная диаграмма имеет более сложную структуру за счет наличия биазеотропной составляющей, но характеризуется более высокими значениями относительной летучести по сравнению с зеотропной при 760 мм рт. ст. системой. Аналогичный результат получен в работе [23] для ЭР смеси бутилпропионат – пропионовая кислота с РА – сульфоланом. Показано, что с энергетической точки зрения выгоднее проводить ЭР при пониженном давлении (например, 100 мм рт. ст.) по сравнению с 760 мм рт. ст. Для смеси изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) энергозатраты на ректификацию смеси, содержащей (мол. д.) ИБА – 0.45, УК – 0.1, ИАА – 0.45, меньше при давлении 200 мм рт. ст. (система зеотропна) по сравнению с 760 мм рт. ст. (система биазеотропна) [24]. Для ЭР смеси ИБА–УК с сульфоланом лучшие результаты разделения достигнуты при пониженном давлении (200 мм рт. ст.), при котором значения α выше [24].

Как правило, влияние давления на относительную летучесть рассмотрено на единичных примерах смесей заданного состава. При этом авторы часто ограничиваются только констатацией полученного результата в рамках исследования закономерностей экстрактивной ректификации

при разном давлении, выбор значения которого в большинстве случаев определяется наличием экспериментальных данных. В то же время следует отметить, что в указанных выше работах результат является следствием как минимум трех взаимосвязанных факторов: селективность РА (изменение относительной летучести); расход РА; давление в колонне ЭР. Поэтому вычленив составляющую, связанную с давлением, можно, на наш взгляд, посредством систематического анализа парожидкостного равновесия бинарных и тройных систем при разных давлениях. Настоящая работа посвящена установлению характера зависимостей коэффициента относительной летучести от давления в исходных бинарных (i – j) и производных тройных (i – j –РА) системах разной природы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теоретический анализ проводится для следующих условий: диапазон изменения давления далек от критической области, рассматривается относительная летучесть для закрепленной пары компонентов i – j . Другие случаи при необходимости обсуждаются отдельно.

Коэффициент относительной летучести (α_{ij}) в любой многокомпонентной системе равен отношению коэффициентов распределения компонентов между фазами (K):

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j}, \quad (1)$$

где x , y – концентрации компонентов в жидкой и паровой фазах, P_i^0 – упругость компонента при температуре кипения раствора; γ_i – коэффициент активности компонента.

На первом этапе исследования рассмотрим бинарные системы.

Влияние температуры (давления) на состав паровой фазы и, соответственно, на относительную летучесть компонентов описывается первым законом Вревского. С учетом Клаузиуса–Клапейрона в работе [25] получено выражение (2), удобное для анализа влияния давления на относительную летучесть компонентов:

$$\left[\frac{d \ln(y_1/y_2)}{dT} \right]_{x1} = \left[\frac{d \ln \alpha_{12}}{dT} \right]_{x1} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \quad (2)$$

где L_i – изменение энтальпии при испарении (молярная теплота испарения, скрытая теплота парообразования).

Уравнение (2) применимо в условиях, далеких от критических, когда паровая фаза описывается законами идеальных газов и молярным объемом жидкости в сравнении с объемом пара пренебрегают при конкретной температуре (давлении). В этом случае изменение относительной летучести будет определяться только разностью парци-

альных молярных теплот испарения, которая, в свою очередь, определяется видом концентрационных зависимостей теплот испарения смесей или величинами теплот испарения чистых веществ и концентрационными зависимостями теплот смешения растворов. Систематические исследования [26] показали, что эти зависимости для неидеальных смесей часто имеют сложный вид, в том числе знакопеременный. Поэтому в этих случаях обогащение пара тем или иным компонентом при разных температурах (давлениях) теоретически предсказать достаточно сложно и, очевидно, следует ориентироваться на имеющиеся экспериментальные или расчетные данные парожидкостного равновесия (ПЖР). В настоящем исследовании принято допущение, что соотношение парциальных молярных теплот испарения компонентов не меняется для закрепленного состава жидкости при варьировании давления. Иначе многообразие вариантов зависимостей $\alpha_{ij}(x_i, P)$ возрастет и затруднит решение основного вопроса.

Авторы [25] на основе анализа уравнения (2) и экспериментальных данных ПЖР ряда бинарных зеотропных смесей пришли к заключению, что при повышении температуры (давления) в подавляющем большинстве случаев относительная летучесть будет уменьшаться.

Для идеальной системы коэффициент относительной летучести равен:

$$\alpha_{ij}^{\text{ид}} = \frac{P_i^0}{P_j^0}. \quad (3)$$

После логарифмирования выражения (3) и с учетом уравнения Клаузиуса–Клапейрона получаем выражение, аналогичное (2), в котором влияние температуры на коэффициент относительной летучести идеальной бинарной смеси определяется разностью теплот испарения чистых компонентов:

$$\frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dT} = \frac{\Delta H_1^{\text{исп}} - \Delta H_2^{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует: $\frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dT} < 0$ $\left(\frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dP} < 0 \right)$, поскольку для бинарной системы 1–2 с соотношением температур кипения чистых компонентов $T_2^0 > T_1^0$ ($P_2^0 < P_1^0$) и $\Delta H_1^{\text{исп}} < \Delta H_2^{\text{исп}}$. Т.е. значения $\alpha_{ij} > 1$ для зеотропных систем с идеальным поведением жидкой фазы понижаются при повышении температуры (давления) на всем концентрационном диапазоне. Следует иметь в виду, что приведенные выкладки справедливы, когда компонент, имеющий меньшую температуру в чистом состоянии, обладает и меньшей теплотой испарения.

Таблица 1. Относительная летучесть пар компонентов бинарных смесей М–В и М–МЭК эквимольного состава при давлениях 30, 100 и 300 кПа

Пара компонентов	Давление, кПа		
	30	100	300
М–В	1.64	1.58	1.52
М–МЭК	1.18	1.26	1.30

В неидеальных зеотропных системах такой однозначной зависимости не существует. В качестве примера рассмотрим две бинарные системы, характеризующихся положительным отклонением от закона Рауля: метанол–вода (М–В) и метанол–метилэтилкетон (М–МЭК). В обеих системах (табл. 1) метанол является легкокипящим компонентом (при 101.3 кПа температуры кипения составляют: метанол 64.7; МЭК 79.6; вода 100°C). При этом в первой системе метанол обладает меньшей теплотой парообразования (8.94 против 9.75 ккал/моль), во второй – большей (8.94 против 7.53 ккал/моль). При понижении давления в системе М–В возрастает летучесть метанола по сравнению с водой, а в системе М–МЭК наблюдается обратная зависимость.

Для других составов наблюдаются те же закономерности в изменении относительной летучести.

Вопрос характера и количественной оценки отклонения поведения системы от идеального является основным при моделировании фазовых равновесий и теоретическом анализе закономерностей ПЖР [27, 28]. В литературе, как правило, для системы с определенным отклонением допускается, что изменение давления влияет только на степень отклонения от закона Рауля (величину γ), но не на его характер. Представляется целесообразным исследовать влияние давления на относительную летучесть компонентов бинарных смесей, склонных к изменению характера отклонения от идеального поведения. Т.е. в системах, в которых меняется характер отклонения (положительное/смешанное; отрицательное/смешанное), при варьировании давления знак производной $\frac{d\alpha_{ij}}{dP}$ принимает разные значения. На рис. 1 приведен теоретический пример бинарной зеотропной смеси 1–2, в которой при изменении давления в ряду $P_1 < P_2 < P_3$ наблюдается переход от положительного отклонения ($\gamma_i > 1$) к смешанному (γ_i больше, равно, меньше единицы). В диапазоне давлений, в котором система сохраняет вид отклонения (положительное или отрицательное) – знак производной $\frac{d\alpha_{ij}}{dP}$ меньше нуля, т.е. для любого закрепленного состава смеси изменение давления и относительной летучести анти-

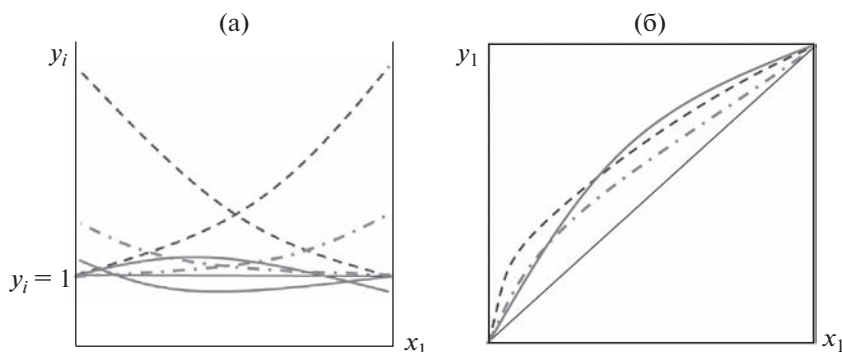


Рис. 1. Теоретические зависимости коэффициентов активности компонентов (а) и состава паровой фазы от концентрации компонента 1 в жидкой фазе (б) для бинарной смеси 1–2: пунктирная линия – давление P_1 , штрихпунктирная линия – давление P_2 , сплошная линия – давление P_3 ($P_1 < P_2 < P_3$).

При переходе к смешанному отклонению при давлении P_3 (рис. 1а) меняется и вид кривой фазового равновесия (рис. 1б). На зависимостях $y_1 = f(x_1)$ появляются точки пересечения ($x_{т.п.}$) и концентрационное пространство разбивается на области составов, для которых будет наблюдаться отличие в знаке рассматриваемой производной. Причем однозначной зависимости $\alpha_{12} = f(P)$ может не быть вовсе: например, в области составов, обогащенных первым компонентом, при увеличении давления относительная летучесть сначала уменьшается, а затем растет (о величине $\alpha_{12} > 1$ судим по положению кривой фазового равновесия относительно диагонали). На зависимостях $\alpha_{12} = f(P)$ для ряда исходных составов будут наблюдаться экстремумы.

Аналогичную закономерность (появление точки пересечения зависимостей $y(x)$ при разных давлениях) можно ожидать и для эотропных систем с отрицательным отклонением, и для азеотропных систем с любым видом отклонения при условии, что в системе меняется характер отклонения от идеальности при изменении давления.

Для прогноза появления точек пересечения (появление смешанных отклонений от идеальности) в условиях ограниченной информации о ПЖР при разных давлениях целесообразно использовать значения производной dy_i/dx_i в точках чистых компонентов: $(dy_i/dx_i)_{x_i \rightarrow 0}$ и $(dy_i/dx_i)_{x_i \rightarrow 1}$. Данная производная равна тангенсу угла наклона касательной в соответствующей точке: $x_i = 0$, $x_i = 1$ и коррелирует со значениями коэффициентов распределения компонентов при бесконечном разбавлении.

Следует отметить, что если в эотропной системе для всех составов относительная летучесть меняется в одном направлении при увеличении давления (возрастает или убывает), то угол наклона касательной в точках чистых компонентов будет меняться по-разному (антибатно). Если в такой системе присутствует точка пересечения кривых

фазового равновесия, то с увеличением давления тангенсы углов будет меняться в одном направлении (возрастать или убывать), т.е. симбатно.

Для азеотропных смесей во всем концентрационном диапазоне наблюдается инверсия величин относительной летучести: при расположении состава смеси по разные стороны от точки азеотропа на фазовой диаграмме относительная летучесть компонентов (при принятой их нумерации) принимает значения больше или меньше единицы. Для области $\alpha_{ij} > 1$ повышение давления снижает величину α_{ij} [25]. Для области $\alpha_{ij} < 1$ повышение давления увеличивает значение α_{ij} . Однако с точки зрения обогащения пара определенным компонентом (j) в этой области составов жидкой фазы, обогащенных компонентом i , целесообразно рассматривать влияние давления на изменение относительной летучести другой пары компонентов ji ($\alpha_{ji} > 1$). Здесь это влияние, как и в большинстве случаев, антибатно. Этот аспект весьма важен при исследовании влияния давления на ПЖР экстрактивных систем, в которых выбор разделяющего агента, направленно меняющего относительную летучесть, однозначно определяет качество дистиллята в процессе ЭР.

Нами проведен теоретический анализ термодинамически возможной эволюции зависимостей $y(x)$ бинарных неидеальных смесей при изменении давления. На рис. 2 и в табл. 2 для иллюстрации алгоритма исследования зависимостей $\alpha_{ij}(x_i, P)$ приведены тривиальные случаи фазового поведения бинарных систем при двух значениях давления ($P_1 < P_2$).

Данные табл. 2 и рис. 1, 2 показывают, что в бинарных системах разного типа, проявляющих смешанные отклонения от идеального поведения или показывающих такую тенденцию, зависимости $y(x)$ пересекаются и концентрационный диапазон разбивается на области разного влияния давления на относительную летучесть исходных компонентов. Последнее является определяю-

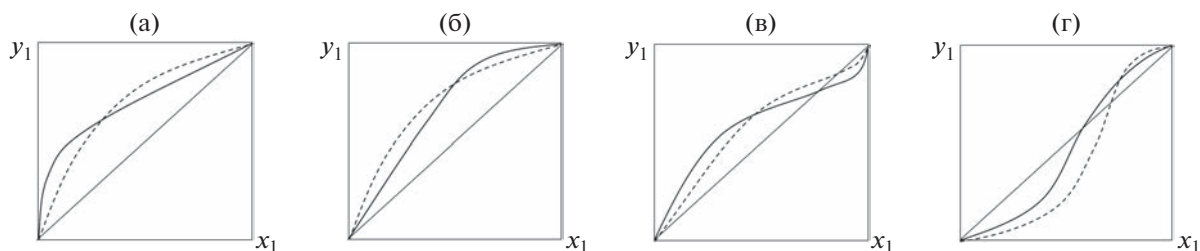


Рис. 2. Зависимости $y(x)$ для бинарных систем с разными отклонениями от идеальности при варьировании давления ($P_1 < P_2$): (а, б) –azeотропные; (в, г) – системы с положительным и отрицательным азеотропом, $x_{т.п.}$ – точка пересечения кривых фазового равновесия при разных давлениях P_1 – сплошная линия, P_2 – пунктирная линия.

Таблица 2. Анализ влияния давления на величину относительной летучести в бинарных системах с разными видами отклонения от идеальности

№ пп	Характеристика системы	Диапазон изменения состава x_i		Изменение α_{12} при повышении давления ($P_1 < P_2$)
1	Зеотропная, положительные отклонения	1.1.	$x_1 < x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		1.2.	$x_1 = x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		1.3.	$x_1 > x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
2	Зеотропная, отрицательные отклонения	2.1.	$x_1 < x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		2.2.	$x_1 = x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		2.3.	$x_1 > x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
3	Положительный азеотроп	3.1.	$x_1 < x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		3.2.	$x_1 = x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		3.3.	$x_{т.п.} < x_1 < x^{a3}(P_1)$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$
		3.4.	$x_1 = x^{a3}(P_1)$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) = 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$
		3.5.	$x^{a3}(P_1) < x_1 < x^{a3}(P_2)$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$
		3.6.	$x_1 = x^{a3}(P_2)$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) = 1$
		3.7.	$x_1 > x^{a3}(P_2)$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$ $\alpha_{21}(P_1) > \alpha_{21}(P_2), \alpha_{21}(P_1) > 1, \alpha_{21}(P_2) > 1$
4	Отрицательный азеотроп	4.1.	$x_1 < x^{a3}(P_1)$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$ $\alpha_{21}(P_1) < \alpha_{21}(P_2), \alpha_{21}(P_1) > 1, \alpha_{21}(P_2) > 1$
		4.2.	$x_1 = x^{a3}(P_1)$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) = 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$
		4.3.	$x^{a3}(P_1) < x_1 < x^{a3}(P_2)$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$
		4.4.	$x_1 = x^{a3}(P_2)$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) = 1$
		4.5.	$x^{a3}(P_2) < x_1 < x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$
		4.6.	$x_1 = x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$
		4.7.	$x_1 > x_{т.п.}$	$\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$

щим для выбора давления в процессе ректификационного разделения смесей.

В идеальных системах значения $\alpha_{12} > 1$ всегда возрастают при понижении давления; в неидеальных зеотропных системах при отсутствии точек пересечения зависимостей $y(x)$ значения $\alpha_{12} > 1$ меняются разнонаправлено с изменением давления. При появлении точек пересечения влияние

давления различно для разных концентрационных областей.

В азеотропных системах к отмеченной выше специфике фазового поведения добавляется инверсия летучести компонентов. Этот факт принципиально не меняет характера зависимости $\alpha_{12}(x_1, P)$, однако следует отслеживать изменение величин $\alpha_{12} < 1$ и учитывать обогащение паровой

Таблица 3. Физико-химические свойства чистых компонентов [32, 33]

№ пп	Название (обозначение)	$\Delta H^{\text{исп}}$, кал/моль	Температура кипения, °С	Мол. объем, см ³ /моль
1	Ацетон (А)	6960	56.2	72.6
2	Бензол (Б)	7352	80.1	88.77
3	Бутанол (БС)	10300	117.7	91.51
4	Бутилпропионат (БП)		145.5	147.94
5	Гексан (Гс)	6896	68.75	130.57
6	Гептан (Гп)	7576	98.45	147.36
7	Диметилформамид (ДМСО)	10642	190.74	84.67
8	Диоксан (ДО)	8690	101.45	85.29
9	Изобутанол (ИБС)	10050	107.85	92.42
10	Изобутилацетат (ИБА)	8568	126.05	132.75
11	Изопропанол (ИПС)	9679	82.05	83.31
12	Изопропилацетат (ИПА)	7900	88.52	128.86
13	Метанол (МС)	8422	64.53	42.75
14	Метилацетат (МА)	7274	57.05	83.70
15	Метилэтилкетон (МЭК)	7460	79.65	89.57
16	Нонан (Н)	8823	150.85	178.63
17	Октан (О)	8225	125.65	126.92
18	Пентан (П)	6160	36.05	115.26
19	Пропанол (ПС)	9980	97.2	75.12
20	Пропилацетат (ПА)	8170	101.6	115.15
21	Толуол (Т)	7930	110.6	105.91
22	Циклогексан (ЦГ)	7160	80.7	107.9
23	Хлороформ (ХЛ)	7100	61.1	80.17
24	Этанол (ЭС)	9359	78.31	62.70
25	Этилацетат (ЭА)	7680	77.20	106.32

фазы вторым компонентом. Здесь возможна ситуация, когда для жидкой фазы с концентрацией первого компонента выше азеотропной $\alpha_{21}(P_2) > \alpha_{12}(P_1) > 1$. Кроме того при изменении давления возможна эволюция и азеотропного состава, что может привести к расширению (уменьшению) диапазона концентраций, в котором изменение давление повышает относительную летучесть. Такое фазовое поведение систем открывает новые возможности управления составом продуктов и повышения эффективности ректификации при варьировании давления.

Для тройных систем оценку влияния давления на α_{ij} проводили с учетом концентрационных зависимостей коэффициента активности компонентов в сечениях с постоянной концентрацией третьего (тяжелокипящего) компонента. В этом случае смесь рассматривается как псевдобинарная (в относительных процентах) и к ней применимы подходы и выводы, сформулированные в теоретической части [29, 30].

РАСЧЕТНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При решении задач исследования использованы значения коэффициента относительной летучести, рассчитанные по данным ПЖР бинарных и тройных систем при разных давлениях. Также для анализа привлекаются концентрационные зависимости коэффициентов активности в бинарных системах и псевдобинарных системах, отвечающих сечениям производной диаграммы с разными концентрациями третьего (тяжелокипящего, низколетучего) компонента.

В качестве объектов исследования выбраны бинарные системы разной природы, с разным характером отклонения от идеального поведения:

системы, содержащие компоненты-гомологи (пентан–гексан, гексан–гептан, гептан–октан, октан–нонан), с поведением близким к идеальному;

зеотропные системы (ацетон–МЭК, диоксан–толуол);

система с отрицательным азеотропом (ацетон–хлороформ);

Таблица 4. Коэффициенты активности компонентов для бинарной системы П–Гс

Давление	30 кПа		101.3 кПа		300 кПа	
$x_{\text{П}}$	$\gamma_{\text{П}}$	$\gamma_{\text{Г}}$	$\gamma_{\text{П}}$	$\gamma_{\text{Г}}$	$\gamma_{\text{П}}$	$\gamma_{\text{Г}}$
0.2	0.947	0.998	0.961	0.998	0.972	0.998
0.4	0.965	0.987	0.974	0.991	0.982	0.993
0.6	0.982	0.968	0.987	0.976	0.991	0.982
0.8	0.995	0.935	0.996	0.952	0.997	0.965

Таблица 5. Значения относительной летучести пары компонентов П–Гс при разных давлениях и для разного состава смеси.

$x_{\text{П}}$, мол. доли	30 кПа	101.3 кПа	300 кПа
0.2	3.19	2.70	2.37
0.5	3.57	2.94	2.52
0.8	4.03	3.22	2.70

системы с положительными азеотропами (бензол–пропанол, толуол–бутанол, циклогексан–пропанол, метанол–метилацетат, этанол–этилацетат, пропанол–пропилацетат, изопропанол–изопропилацетат, бутанол–бутилацетат, изобутанол–изобутилацетат и отрицательными азеотропами).

Третьим компонентом для всех систем выступает ДМСО; для смесей спирты – сложные эфиры уксусной кислоты дополнительно рассмотрен бутилпропионат (БП) [31]. Свойства индивидуальных компонентов приведены в табл. 3 [32, 33]. ДМСО и БП могут использоваться как разделяющие агенты в процессе ЭР, причем для системы

ИБС–ИБА наблюдается инверсия летучести компонентов в присутствии РА разной природы: ДМСО повышает летучесть сложного эфира, БП–спирта.

Исследуемые системы содержат компоненты (1 и 2) разных классов органических соединений. Такой выбор обусловлен необходимостью установления связи природы отклонений от идеального поведения в тройной и всех бинарных составляющих с характером влияния давления на α_{12} .

В качестве методов исследования выбраны теоретический анализ и математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных и тройных системах при разных давлениях в программном комплексе Aspen Plus V.10.0 (модели NRTL, UNIFAC). Для описания поведения паровой фазы в системах спирт – сложный эфир использовано уравнение НОС. Относительные ошибки описания ПЖР составляют не более 5%, что свидетельствует об адекватности моделей и возможности их использования в вычислительном эксперименте (моделирование парожидкостного равновесия в тройных системах и расчет процесса экстрактивной ректификации).

На рис. 3 приведены результаты моделирования ПЖР в одной из систем, содержащих компоненты гомологи (П–Гс). Система проявляет незначительные отрицательные отклонения от идеальности; коэффициент активности практически равен единице (табл. 4).

Для всех исходных составов смеси при увеличении давления с 30 до 300 кПа коэффициент относительной летучести падает (табл. 5).

Аналогичные результаты получены и для других систем-гомологов, в которых относительная летучесть повышается при уменьшении давления. В реальных бинарных системах (зеотропных и азеотропных) относительная летучесть с изменением давления меняется по-разному в случае наличия смешанных отклонений в системе (на зависимостях $y(x)$ имеются точки пересечения).

Расчет ПЖР тройных систем 1–2–3 (к исследованным системам добавлений третий компонент ДМСО (БП) проводился при разных давлениях в сечении с концентрацией третьего компонента 0.5 мол. долей. Следует отметить, что исследуемые тройные системы относятся к экстрактивным, поскольку ДМСО (БП) направленно меняет относительную летучесть базовых бинарных со-

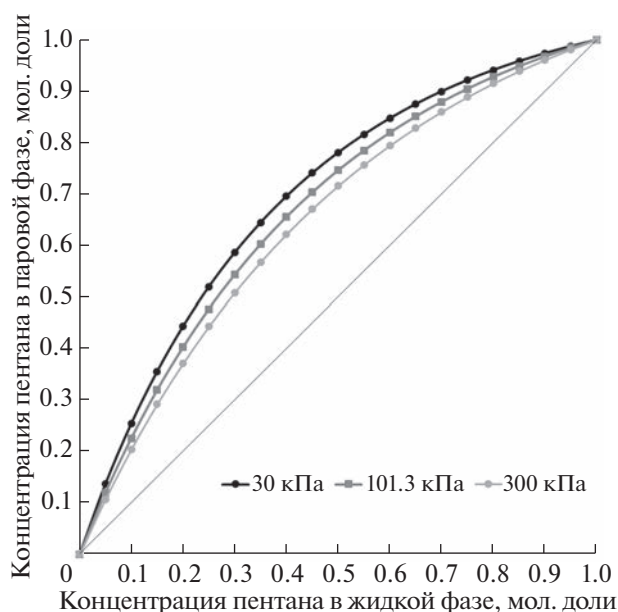
**Рис. 3.** Зависимости $y(x)$ для системы пентан–гексан при трех давлениях.

Таблица 6. Относительная летучесть пары ИБС(1)–ИБА(2) в присутствии тяжелокипящего РА

Конц. РА, мол. д.	Давление, кПа		
	101.3	66.7	40.0
РА–ДМСО			
0.2	0.95 (1.05)*	0.89 (1.13)	0.80 (1.24)
0.4	0.70 (1.44)	0.64 (1.57)	0.57 (1.75)
0.6	0.52 (1.93)	0.47 (2.12)	0.42 (2.41)
РА–БП			
0.2	1.47	1.39	1.28
0.4	1.60	1.52	1.41
0.6	1.72	1.64	1.54

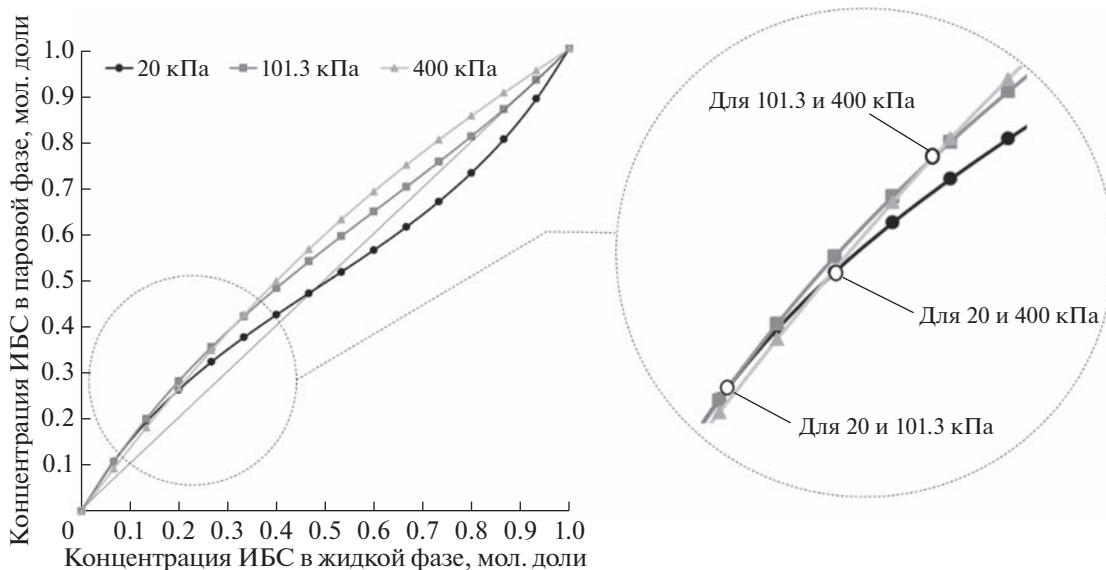
* Примечание: в скобках приведено значение α_{21} .

ставляющих. Добавленный третий компонент, в частности ДМСО, обладает низкой летучестью, поэтому исследование зависимости $\alpha(x, P)$ проводили в сечении производной диаграммы с концентрацией ДМСО 0.5 мол. долей, т.е. в сечении система рассматривалась как псевдобинарная [29].

На величину α в экстрактивных системах влияет не только избирательный характер межмолекулярного взаимодействия в составляющих 1-РА и 2-РА (соотношение γ_1/γ_2), но и факт разбавления исходной смеси разделяющим агентом. Добавление РА повышает температуру кипения смеси и может изменить соотношение P_1^0/P_2^0 в формуле (1), что особенно важно при наличии точки Банкрофта на зависимости $P(T)$ в рассматриваемом температурном диапазоне (системы ЦГ–ПС, ПС–ПА, ИБС–ИБА).

Принципиальным моментом при анализе влияния давления на относительную летучесть ис-

ходных (разделяемых) компонентов в присутствии разделяющих агентов в процессе ЭР является выполнение условия выделения в дистилляте одного и того же компонента, для которого значение α_{ij} должно быть больше единицы. Таким образом, необходимо исключить инверсию летучестей разделяемых компонентов, связанную с наличием азеотропов (как было показано на более простом примере бинарных систем), и возможную инверсию при использовании разделяющих агентов другой природы. В этом плане показательны системы спирт–сложный эфир, в которых в присутствии ДМСО повышается летучесть эфира, в присутствии БП – спирта. Данные табл. 6 иллюстрируют разное влияние природы РА на относительную летучесть пары ИБС–ИБА. В присутствии ДМСО повышается летучесть ИБА; в присутствии БП–ИБС.

**Рис. 4.** Зависимости $y(x)$ для бинарной системы ИБС–ИБА при трех давлениях.

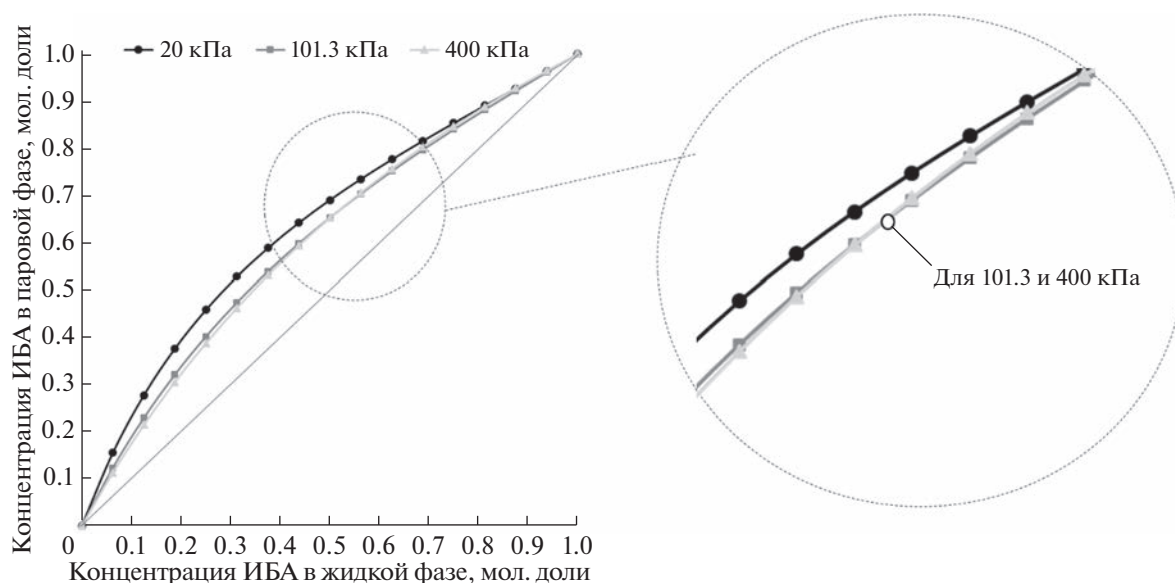


Рис. 5. Зависимости $y(x)$ для псевдобинарной системы ИБС–ИБА с ДМСО (сечение $x_{\text{ДМСО}} = 0.5$ мол. д.) при трех давлениях.

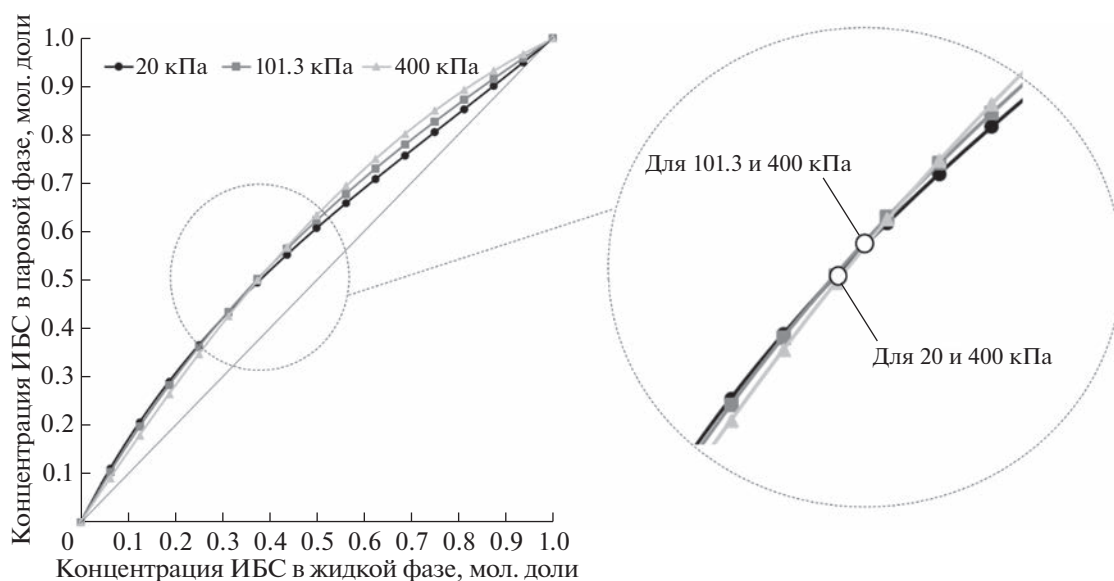


Рис. 6. Зависимости $y(x)$ для псевдобинарной системы ИБС ИБА с БП (сечение $x_{\text{БП}} = 0.5$ мол. д.) при трех давлениях.

Как видно, для ДМСО с повышением давления значение α_{21} уменьшается, а значение α_{12} увеличивается. При этом для корректного выбора давления в колонне ЭР нужно руководствоваться увеличением относительной летучести компонента, выделяемого в дистиллят в присутствии конкретного РА. Следовательно, при разделении смеси конкретного состава с выделением в дистилляте колонны ЭР ИБА рекомендуется технологически приемлемое понижение давления в колонне ЭР. Для БП при повышении давления растет относительная летучесть пары ИБС–ИБА и рекомендуется технологически приемлемое по-

вышение давление в колонне ЭР (в дистилляте выделяется ИБС).

Следует отметить, что группа тройных систем, содержащих сложные эфиры уксусной кислоты и спирты C_1 – C_4 нормального и изостроения, оказалась наиболее представительной. В качестве примера для системы ИБС–ИБА приведены зависимости, отражающие влияние давления на величину относительной летучести α в бинарной (рис. 4) и тройной системе на сечении с концентрацией разделяющего агента БП (рис. 5) и ДМСО (рис. 6) в 0.5 мол. долей. В табл. 7 приведены численные значения относительной летучести пары компо-

Таблица 7. Значения относительной летучести пары компонентов ИБС–ИБА при разных давлениях и для разного состава смеси

$x_{\text{ИБС}}$, мол. доли	20 кПа	101.3 кПа	400 кПа
0.067	1.68	1.67	1.41
0.1333	1.55	1.62	1.43
0.267	1.31	1.51	1.47
0.6	0.87	1.23	1.50

нентов ИБС–ИБА при трех давлениях (20, 101 и 400 кПа) для четырех концентраций ИБС: 0.067, 0.1333, 0.267 мол. д., 0.6 мол. д.

Для объяснения разного характера влияния давления на относительную летучесть дополнительно привлекалась информация о зависимостях $\gamma(x, P)$ в сечениях производной диаграммы, которая представлена в табл. 8.

Таблица 8. Значения коэффициентов активности при разных давлениях и составах исходной смеси (системы ИБС–ИБА)

Давление	20 кПа		101.3 кПа		400 кПа	
Бинарная система ИБС + ИБА						
$x_{\text{ИБС}} (\text{ИБА})$	$\gamma_{\text{ИБС}}$	$\gamma_{\text{ИБА}}$	$\gamma_{\text{ИБС}}$	$\gamma_{\text{ИБА}}$	$\gamma_{\text{ИБС}}$	$\gamma_{\text{ИБА}}$
0.0667	1.71	1.0	1.27	1.0	0.97	1.0
0.2	1.49	1.03	1.21	1.01	0.98	1.0
0.4667	1.2	1.15	1.1	1.07	1.0	1.0
0.6	1.11	1.25	1.06	1.12	1.0	1.01
0.8	1.03	1.49	1.01	1.24	1.0	1.03
Бинарная система ИБС + ДМСО						
0.0667	0.62	0.999	0.49	0.999	0.4	0.999
0.2	0.71	0.99	0.57	0.98	0.46	0.98
0.4667	0.86	0.93	0.75	0.90	0.63	0.87
0.6	0.92	0.89	0.84	0.83	0.74	0.77
0.8	0.98	0.80	0.95	0.66	0.091	0.54
Бинарная система ИБА + ДМСО						
0.0667	3.41	1.01	2.98	1.01	2.63	1.01
0.2	2.42	1.07	2.22	1.06	2.04	1.05
0.4667	1.47	1.38	1.42	1.34	1.37	1.30
0.6	1.25	1.67	1.22	1.59	1.20	1.52
0.8	1.06	2.45	1.05	2.26	1.05	2.09
Псевдобинарная система ИБС + ИБА (сечение $x_{\text{ДМСО}} = 0.5$ мол.д.)						
0.125	0.85	2.56	0.75	2.24	0.64	1.97
0.375	0.81	2.11	0.69	1.92	0.57	1.75
0.625	0.79	1.76	0.64	1.66	0.52	1.56
0.875	0.77	1.51	0.60	1.45	0.47	1.39
Бинарная система ИБС + БП						
0.06	1.48	1.001	1.18	1.00	0.96	0.999
0.2	1.42	1.01	1.19	1.01	0.998	0.999
0.5	1.21	1.13	1.12	1.07	1.03	1.01
0.6	1.14	1.22	1.08	1.12	1.02	1.03
0.8	1.04	1.53	1.03	1.30	1.01	1.09
Бинарная система ИБА + БП						
0.06	0.94	0.998	0.95	0.999	0.76	0.998
0.2	0.95	0.997	0.97	0.997	0.85	0.98
0.5	0.97	0.97	0.993	0.992	0.96	0.94
0.6	0.975	0.960	0.996	0.989	0.98	0.93
0.8	0.991	0.903	0.999	0.984	0.995	0.91
Псевдобинарная система ИБС + ИБА (сечение $x_{\text{БП}} = 0.5$ мол.д.)						
0.125	1.62	0.96	1.20	0.99	0.90	0.95
0.375	1.48	0.96	1.19	0.988	0.96	0.93
0.625	1.36	0.98	1.16	0.986	1.001	0.88
0.875	1.25	1.005	1.13	0.985	1.02	0.82

Как видно, в системе наблюдаются смешанные отклонения от идеального поведения (величина коэффициента активности принимает значения больше и меньше единицы). Последнее, как показали результаты исследования, является условием пересечения кривых фазового равновесия и появления областей концентраций в бинарной и псевдобинарной системе, в которых характер влияния давления на относительную летучесть различен. Таким образом, при выборе давления в колонне обычной и экстрактивной ректификации важно учитывать установленные закономерности, поскольку они оказывают влияние на составы конечных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана и проиллюстрирована примерами реальных систем зависимость относительной летучести компонентов (α_{ij}) бинарных систем разной природы (идеальные, неидеальные зетропные, азеотропные с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля) от состава исходной смеси, давления, соотношения теплот парообразования, характера отклонения парожидкостного равновесия от идеального поведения. Выявлено, что при проявлении смешанных отклонений в бинарных и в сечении с постоянной концентрацией РА тройных смесях следует ожидать разного влияния давления на относительную летучесть для разных составов исходных смесей. При этом рассматриваются закрепленный состав жидкой фазы, значения α_{ij} больше единицы и принимается допущение о том, что давление не меняет соотношения парциальных молярных теплот парообразования компонентов. Указанные допущения соответствуют реальным процессам ректификации и экстрактивной ректификации. Полученные нами результаты в ряде рассмотренных случаев подтверждают встречающееся в литературе эмпирическое правило о повышении относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии РА при понижении давления. Отчасти это связано с тем, что при выборе селективного РА исходная смесь в сечении $x_{РА} = \text{const}$ (при его достаточно высоком расходе) ведет себя как псевдобинарная псевдозетропная, поэтому в ней реализуется закономерность, характерная для зетропных смесей: относительная летучесть повышается при понижении давления. В то же время для систем, характеризующихся смешанными отклонениями, концентрационный симплекс разбивается на области, в которых при изменении давления значения коэффициента относительной летучести уменьшаются (увеличиваются). Данный факт позволяет на этапе выбора рабочего давления в колоннах усовершенствовать процедуру оптимизации процесса разделения смеси конкретного состава. Рекомендован массив информации, необходимый для установления характера влияния давления на относительную летучесть (данные ПЖР бинарных составляющих,

коэффициенты активности, коэффициенты распределения при разных давлениях).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-19-00620-П).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

А	ацетон
Б	бензол
В	вода
БС	бутанол
БП	бутилпропионат
Гс	гексан
Гп	гептан
ДМСО	диметилсульфоксид
ДО	диоксан
ИБА	изобутилацетат
ИБС	изобутанол
ИПС	изопропанол
ИПА	изопропилацетат
М	метанол
МА	метилацетат
МЭК	метилэтилкетон
Н	нонан
О	октан
П	пентан
ПЖР	паро-жидкостное равновесие
ПС	пропанол
ПА	пропилацетат
РА	разделяющий агент
Т	толуол
ЦГ	циклогексан
ХЛ	хлороформ
ЭА	этилацетат
ЭР	экстрактивная ректификация
ЭС	этанол
α_{ij}	коэффициент относительной летучести пары i - j компонентов
ΔH_i	теплота испарения
γ_i	коэффициент активности компонента
K	коэффициент распределения компонента между фазами
L_i	молярная теплота испарения, скрытая теплота парообразования
P_i^0	упругость пара при температуре кипения раствора
P	давление
R	универсальная газовая постоянная

T	температура
x	концентрация компонента в жидкой фазе
y	концентрация компонента в паровой фазе

ИНДЕКСЫ

0	чистый компонент
аз	азеотроп
ид	идеальный
исп	испарение
тп	точка пересечения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010.
2. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. № 17(2). С. 87. (Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // Fine Chem. Technol. 2022. № 17(2). P. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>)
3. Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Development of Flowsheet of Separation of a Phenol Production Mixture Based on the Analysis of Phase Equilibrium Diagrams // Theor. Found. Chemical Eng. 2023. V. 57. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0040579523010049>
4. Раева В.М., Фролкова А.К., Рыжкин Д.А. Закономерности экстрактивной ректификации смеси метанол–ацетонитрил–тетрагидрофуран–вода при разном давлении // Химическая технология. 2023. № 24(4). С. 151. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-4-151-159>
5. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 5. С. 3.
6. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X., Review of extractive distillation. Process design, operation optimization and control // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
7. Zhigang L., Chengyue L., Biaohua C. Extractive Distillation: A Review // Sep. Purif. Rev. 2003. № 32. 121.
8. Lv L., Li H., Zhang Z., Huang H. Comparison of the economy and controllability of pressure swing distillation with two energy-saving modes for separating a binary azeotrope containing lower alcohols // Processes. 2019. № 7. 730.
9. Wang K., Li J., Liu P., Lian M., Du T. Pressure swing distillation for the separation of methyl acetate-methanol azeotrope // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2019. № 14. P. 2319.
10. Cui C., Sun J. Rigorous desing and simultaneous optimization of extractive distillation systems considering the effect of column pressures // Chem. Engin. Process.: Process Intensif. 2019. V. 139. P. 68.
11. Frolkova A.K., Zhuchkov V.I., P.G. Rum'eantsev. Ionic liquids as separating agents in extractive rectification // Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 99. P. 215.
12. Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K. The choice of selective agents for extractive distillation by gas–liquid chromatography. Theor. Found. Chemical Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0040579517060185>
13. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов для снижения энергетических затрат на экстрактивную ректификацию смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с диметилформамидом // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 276. (Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Use of partially thermally coupled distillation systems and heat pumps for reducing the energy consumption in the extractive distillation of an isobutanol–isobutyl acetate mixture using dimethylformamide // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 3. C. 397).
14. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 578. (Anokhina E.A., Yakutin R.I., Timoshenko A.V. Purifying benzene from thiophene by extractive distillation using columns with side withdrawal in the vapor phase // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. T. 55. № 5. C. 880).
15. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Gaganov I.S. Extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures // Chem. Eng. Technol. 2021. T. 44. № 8. C. 1397.
16. Жучков В.И., Румянцев П.Г., Решетов С.А., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жидкости // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 44.
17. Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K. Study of the Selectivity of Binary Agents by Gas–Liquid Chromatography // Theor. Found. Chem. Eng. V. 54. 2020. P. 194.
18. Yang A., Sun S., Shi T., Xu D., Ren J., Shen W. Energy-efficient extractive pressure-swing distillation for separating binary minimum azeotropic mixture dimethyl carbonate and ethanol // Sep. and Pur. Tech. 2019. V. 229. P. 115817.
19. Shi T., Chun W., Yang A., Jin S., Shen W., Ren J., Gu J. The process control of the triple-column pressure extractive distillation with partial heat integration // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 238 P. 116416.
20. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных полиазеотропных смесей. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2014.
21. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Взаимные преобразования диаграмм единичных α -линий систем бутилбутират–масляная кислота–разделяющий агент // Химия и технология органических веществ. 2021. № 1(17). С. 21.

22. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н. Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират–масляная кислота // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 516. <https://doi.org/10.7868/S0040357116050018>
23. Бедретдинов Ф.Н., Прудников С.А., Челюскина Т.В. Математическое моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси бутилпропионат–пропионовая кислота // Химия и технология органических веществ. 2021. № 4 (20). С. 32.
24. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Ректификационное разделение промышленной смеси изобутилацетат–уксусная кислота–изоамилацетат // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 433. <https://doi.org/10.31857/S0040357123040097>
25. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
26. Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 1. С. 43.
27. Серафимов Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. Понятие идеального в химической термодинамике // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2012. Т. 7. № 5. С. 57.
28. Raeva V.M., Frolkova A.V., Serafimov L.A. Determination of concentration regions of existence of ternary azeotropes: systems showing mixed deviations from ideal behavior // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. T. 43. № 5. С. 676.
29. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами разделяющими агентами // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24.
30. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Преобразование диаграмм псевдоазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 2. С. 192.
31. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом // Тонкие химические технологии. 2020. № 15(4). С. 14.
32. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
33. База данных национального института стандартов и технологий (NIST). № 69. 2018.

УДК 66.023.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МИКРОСМЕШЕНИЯ В ОДНОСТУПЕНЧАТОМ МИКРОРЕАКТОРЕ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2023 г. Р. Ш. Абиев^{a, b, *}, Д. А. Потехин^{a, b}

^aФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

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

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

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

В статье рассматриваются результаты экспериментального и численного исследования гидродинамических характеристик вихревого струйного микрореактора — микро-ВСА-1, одна из областей применения которого — синтез оксидных материалов (например, перовскитоподобных материалов для солнечных панелей). Исследованы скорость диссипации энергии и качество микросмешения (с использованием йодид-йодатной методики) при различных способах подачи растворов в микро-ВСА-1 и в Т-образном миллиреакторе. Численное моделирование позволило выявить объемы с наибольшей скоростью диссипации энергии. Показано, что качество микросмешения в микро-ВСА-1 существенно выше, чем в Т-образном миллиреакторе, что обусловлено, среди прочего, локализацией зоны с наибольшей скоростью диссипации энергии вблизи горловины микро-ВСА-1.

Ключевые слова: микрореактор, удельная скорость диссипации энергии, качество микросмешения, статический смеситель, вихревые течения

DOI: 10.31857/S0040357123060015, **EDN:** ECKCWU

ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика — одно из перспективных направлений развития энергетики; на конец 2020 года выработка солнечной энергии от общей по всему миру составила 2.6% и с каждым годом увеличивается на 15–25% [1]. Несмотря на то, что из-за пандемии COVID-19 в 2020 г. общая выработка энергии снизилась, по солнечной энергии наблюдался рост. В России выработка солнечной энергии на 2020 год составила менее 2% (доля энергии, полученной при сжигании газа, составила почти 50%). Однако с каждым годом выработка солнечной энергии в России в год растет в среднем на 20% [1]. Солнечная энергия, в отличие от газа, относится к неисчерпаемым источникам энергии. В отличие от других источников неисчерпаемой энергии, солнечные батареи не оказывают существенного влияния на ближайшие участки экосферы. Солнечные панели используют в различных сферах — от повседневного быта до космической отрасли. Одним из основных направлений солнечной энергетики являются солнечные панели на основе перовскитоподобных элементов. Эти элементы интересны не только благодаря своей способности вырабатывать элек-

троэнергию, но и люминесценцией. Солнечные панели на основе перовскитов уже приблизились к лучшим коммерческим решениям на базе кремния при более низкой стоимости и даже опережают кремниевые панели в ширине спектра преобразуемого в электричество света. Одним из главных недостатков солнечной энергетики на сегодняшний день является высокая стоимость производства солнечных батарей, так как для выработки энергии используются редкоземельные элементы. Для синтеза оксидных материалов, в том числе перовскитов, сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе и СПбГТИ (ТУ) были разработаны несколько микрореакторов — со сталкивающимися струями (МРСС) и с затопленными струями (МРЗС) [2, 3], что позволило с высокой производительностью синтезировать субмикронные и наноразмерные частицы неорганических материалов, в том числе иттрий-алюминиевый гранат [4], наноситки гидросиликата магния [5]. В работе [6] показано, что частицы феррита висмута, синтезированные в МРЗС, имеют неприемлемо высокие значения среднего размера и дисперсии, по сравнению с частицами, синтезированными в МРСС. С 2019 г. начались разработки и исследования микрореак-

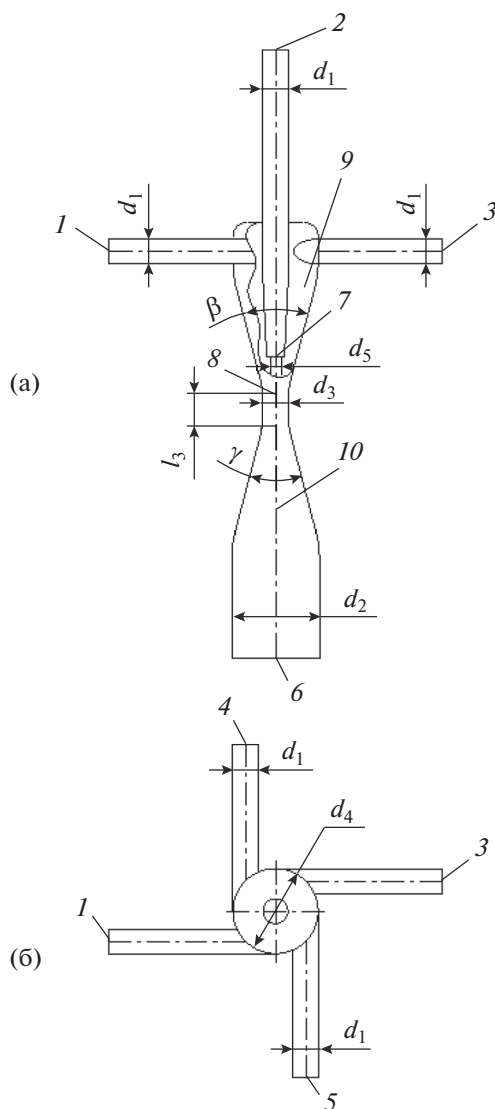


Рис. 1. Схема микро-ВСА-1: 1, 3, 4, 5 – тангенциальные патрубки; 2 – центральный патрубок; 6 – выпускной патрубок; 7 – сопло центрального патрубка; 8 – горловина; 9 – конфузور; 10 – диффузор; (а) – фронтальный вид, (б) – вид сверху.

торов с интенсивно закрученными потоками различной геометрии и различающимися технологическими возможностями [7а]. Один из них – одноступенчатый микровихревой струйный аппарат (**микро-ВСА-1**) [7–9]. Микрореакторы со сталкивающимися струями, как и микрореакторы с закрученными потоками, являются одним из современных средств интенсификации гидродинамики и массообмена [10–12]. В работе [11] приведены диаграммы современного оборудования и методов интенсификации процессов, в том числе включающих и химические реакции, а в [13] обсуждаются новые подходы к интенсификации в многофункциональных реакторах.

В недавнее время разработана концепция контролируемого синтеза, как в одно-, так и в двух-фазных микрореакторах [14–24], некоторые обобщения приведены в обзоре [25].

Схема аппарата изображена на рис. 1.

Аппарат обладает высоким качеством микро-смешения за счет высоких значений тангенциальной и осевой составляющих скорости в горловине, что достигается благодаря геометрии аппарата и кинематике потока [26–28]. Это позволяет получать наноразмерные частицы с высокой чистотой и контролируемыми размерами. Ранее в микрореакторах с закрученными потоками было синтезировано несколько сложных оксидов металлов [29], фториды кальция [30], материалы со структурой пироклора [31].

Благодаря отсутствию движущихся частей и уплотнений, а также высокой производительности, аппарат привлекателен для промышленного синтеза наночастиц. Несмотря на весьма компактные размеры установки на основе данного микрореактора (не более половины письменного стола), с его помощью можно получать до 10 м^3 в сутки суспензии с продуктом (примерно 200–300 кг/сут твердых частиц в пересчете на продукт).

Принцип действия аппарата (рис. 1) основан на преобразовании поступательного движения во вращательное с последующим ускорением потока [8, 26–28] и заключаются в следующем: растворы исходных реагентов подают в патрубки 1–5 (количество и тип используемых патрубков зависит от конкретных условий синтеза), по крайней мере один из них должен обеспечить закрутку потока.

Растворы, обладающие начальной окружной скоростью, попадают в зону сужения конфузора 9, радиус вращения потока жидкости уменьшается, а угловая скорость вращения относительно оси аппарата ω_z , как и тангенциальная v_t и радиальная v_r составляющие вектора скорости, увеличиваются [8, 26–28]. У входа в горловину 8 составляющая осевой скорости v_z достигает своего максимального значения. Таким образом, на входе в горловину все три компоненты скорости смеси в аппарате имеют максимальную величину. После горловины 8 поток попадает в диффузор 10, где происходит постепенное снижение скорости и восстановление давления. Благодаря геометрии аппарата удалось добиться соизмеримости всех трех компонентов скорости (радиальной, тангенциальной и осевой) и, тем самым, усилить конвективный перенос импульса, энергии и массы. Размеры микро-ВСА-1, представленного на рис. 1: $d_1 = 5 \text{ мм}$, $d_2 = 20 \text{ мм}$, $d_3 = 2.7 \text{ мм}$, $d_4 = 20 \text{ мм}$, $d_5 = 2.2 \text{ мм}$, $l_3 = 10 \text{ мм}$, $\beta = 30^\circ$, $\gamma = 35^\circ$ (габаритные размеры $70 \times 70 \times 140 \text{ мм}$). К преимуществам данного реактора можно отнести: низкие затраты

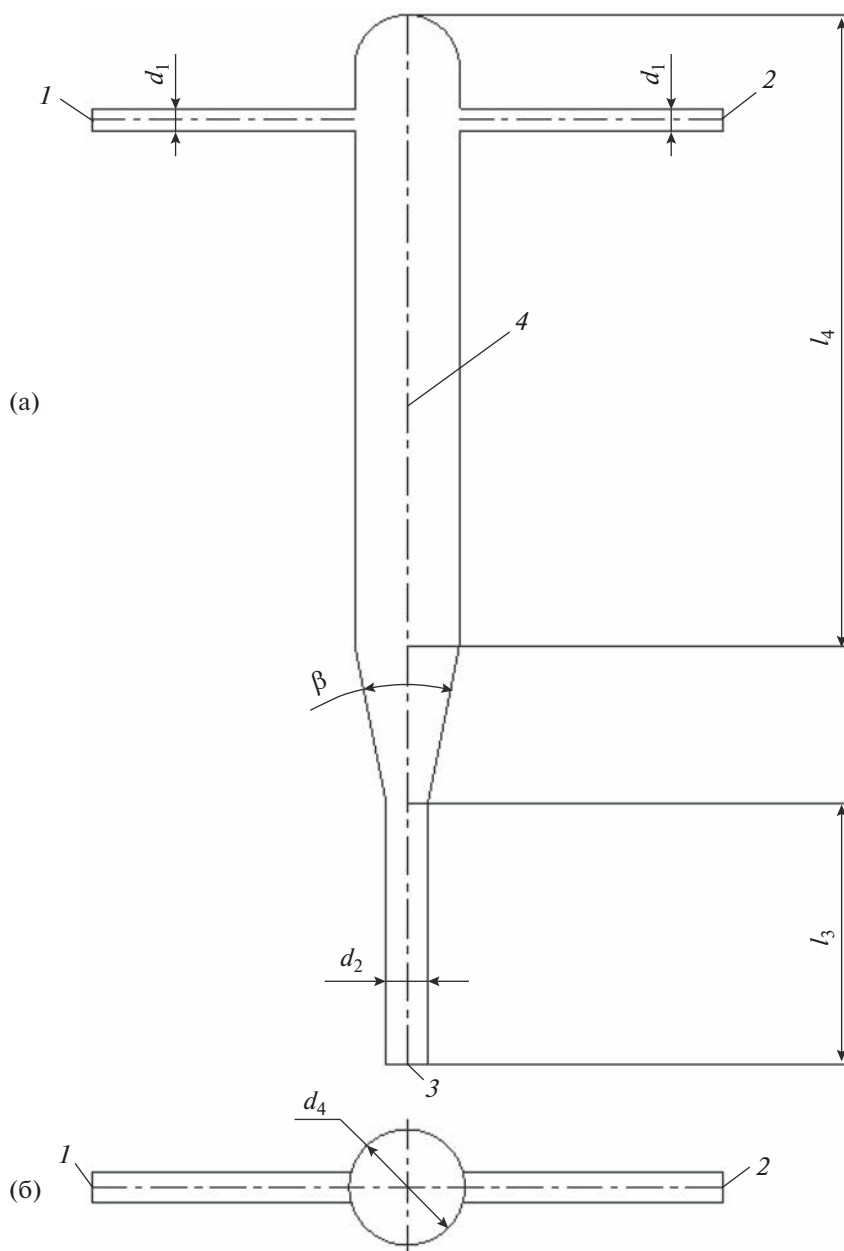


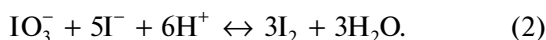
Рис. 2. Схема Т-образного реактора: 1, 2 — входные патрубки; 3 — выпускной патрубок; 4 — камера смешения; (а) — фронтальный вид, (б) — вид сверху.

энергии на смешение, непрерывность процесса, низкая металлоемкость и стоимость изготовления, высокая производительность, снижение непроизводительных затрат реагентов. Для сравнения эффективности реактора микро-ВСА-1 с одним из существующих аналогов был изготовлен Т-образный микрореактор с затопленными сталкивающимися струями (Т-mixer) (рис. 2) с размерами: $d_1 = 5$ мм, $d_2 = 8$ мм, $d_4 = 20$ мм, $l_3 = 50$ мм, $l_4 = 120$ мм, $\beta = 22^\circ$ (габаритные размеры: $320 \times 20 \times 200$ мм).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для анализа эффективности микрореакторов в процессах синтеза наноразмерных и субмикронных частиц необходимо определить, с одной стороны, качество микросмешения, а с другой — энергетические затраты, которые чаще всего характеризуют удельной скоростью диссипации энергии, являющейся показателем, универсальным для аппаратов различной геометрии и основанных на различных принципах действия.

Индекс сегрегации. Для оценки качества микросмешения использовался индекс сегрегации X_S , для микрореакторов его рекомендуется определять по йодид-иодатной методике [32–35]. Методика основана на параллельных конкурирующих реакциях Виллермо–Душмана – реакции нейтрализации (1) и окислительно-восстановительной (2):



Образовавшийся в реакции йод превращается в трийодид согласно реакции



Метод основан на измерении чувствительного к перемешиванию выхода йода, который зависит от конкуренции между нейтрализацией кислоты и ее ролью в освобождении йода в реакции Душмана. Реакция (2) быстрая, имеет тот же порядок времени, что и перемешивание на микроуровне (микросмешения), но гораздо медленней реакции (1). В случае идеального микросмешения, кислота расходуется только первой реакцией (1), которая протекает существенно быстрее окислительно-восстановительной реакции (2). Вторая реакция при этом не может протекать в силу стехиометрического недостатка серной кислоты.

В случае плохого микросмешения время расщепления серной кислоты может оказаться больше характерного времени окислительно-восстановительной реакции. В результате возникает локальное перенасыщение некоторых микрообъемов реактора серной кислотой, которая, после участия в реакции (1) с ионами бората, способна реагировать с ионами йодида и иодата с образованием йода I_2 (2). В этой системе ионы йода и йодида реагируют с образованием трийодида (3). Таким образом, концентрация образовавшегося трийодида является мерой сегрегации ионов в растворе [32–35].

Для нахождения концентрации трийодида с помощью спектрофотометра измеряют оптическую плотность D полученного на выходе из реактора раствора на длине волны 353 нм [34]. По формуле Бугера–Ламберта–Бера находят концентрацию трийодида в полученном растворе:

$$C_{\text{I}_3^-} = \frac{D}{E_{353}L}. \quad (4)$$

В формуле (4) $E_{353} = 2395.9 \text{ м}^2/\text{моль}$ – коэффициент экстинкции на длине волны 353 нм [33], L – длина оптического пути (в рассматриваемом случае $L = 10 \text{ мм}$). Индекс сегрегации показывает, насколько степень микросмешения в реакторе

близка к идеальной и варьируется от $X_S = 0$ (идеальное микросмешение) до $X_S = 1$ (полная сегрегация ионов или молекул). Индекс сегрегации рассчитывают по формуле:

$$X_S = \frac{Y}{Y_{\text{ST}}}. \quad (5)$$

Селективность по определяемому веществу (суммарно йоду и трийодиду) находят по формуле:

$$Y = \frac{4(C_{\text{I}_2} + C_{\text{I}_3^-})}{C_{\text{H}^+}}. \quad (6)$$

Селективность при полной сегрегации определяют по формуле:

$$Y_{\text{ST}} = \frac{6C_{\text{IO}_3^-}}{6C_{\text{IO}_3^-} + C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}. \quad (7)$$

Удельная скорость диссипации энергии. Для изучения процесса гидродинамики в микрореакторе были найдены следующие параметры: мощность, затрачиваемая на перемешивание, и удельная скорость диссипации энергии. Мощность, затрачиваемую на перемешивание, находили из уравнения Бернулли, полученного для реакторов с двумя или более входными патрубками и одним выпускным патрубком [36, 37]:

$$\begin{aligned} & \rho g Q_{\text{Ia}} \left(z_{\text{Ia}} + \frac{P_{\text{Ia}}}{\rho g} \right) + \rho g Q_{\text{Ib}} \left(z_{\text{Ib}} + \frac{P_{\text{Ib}}}{\rho g} \right) + \\ & + \rho Q_{\text{Ia}} \alpha_{\text{Ia}} \frac{v_{\text{Ia}}^2}{2} + \rho Q_{\text{Ib}} \alpha_{\text{Ib}} \frac{v_{\text{Ib}}^2}{2} = \\ & = \rho Q_2 \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + \rho g Q_2 \left(z_2 + \frac{P_2}{\rho g} \right) + \\ & + \rho g Q_{\text{Ia}} h_{w_{\text{Ia}}} + \rho g Q_{\text{Ib}} h_{w_{\text{Ib}}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Предполагалось, что вся диссипируемая в аппарате мощность затрачивалась на деформацию элементов жидкости, а в конечном счете – на перемешивание, и находилась по формуле (9):

$$N = \rho g Q_2 h_w = \rho g Q_{\text{Ia}} h_{w_{\text{Ia}}} + \rho g Q_{\text{Ib}} h_{w_{\text{Ib}}}. \quad (9)$$

Удельная скорость диссипации энергии, часто используемая как универсальный показатель энергетической напряженности процессов перемешивания, в том числе микросмешения, рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{N}{m}. \quad (10)$$

Для понимания особенностей гидродинамики исследуемого аппарата было выполнено несколько серий численных расчетов с использованием программы Comsol Multiphysics v. 6.1 (модуль Turbulent Flow, k - ε). Граничные условия на входных патрубках задавались средней скоростью потока

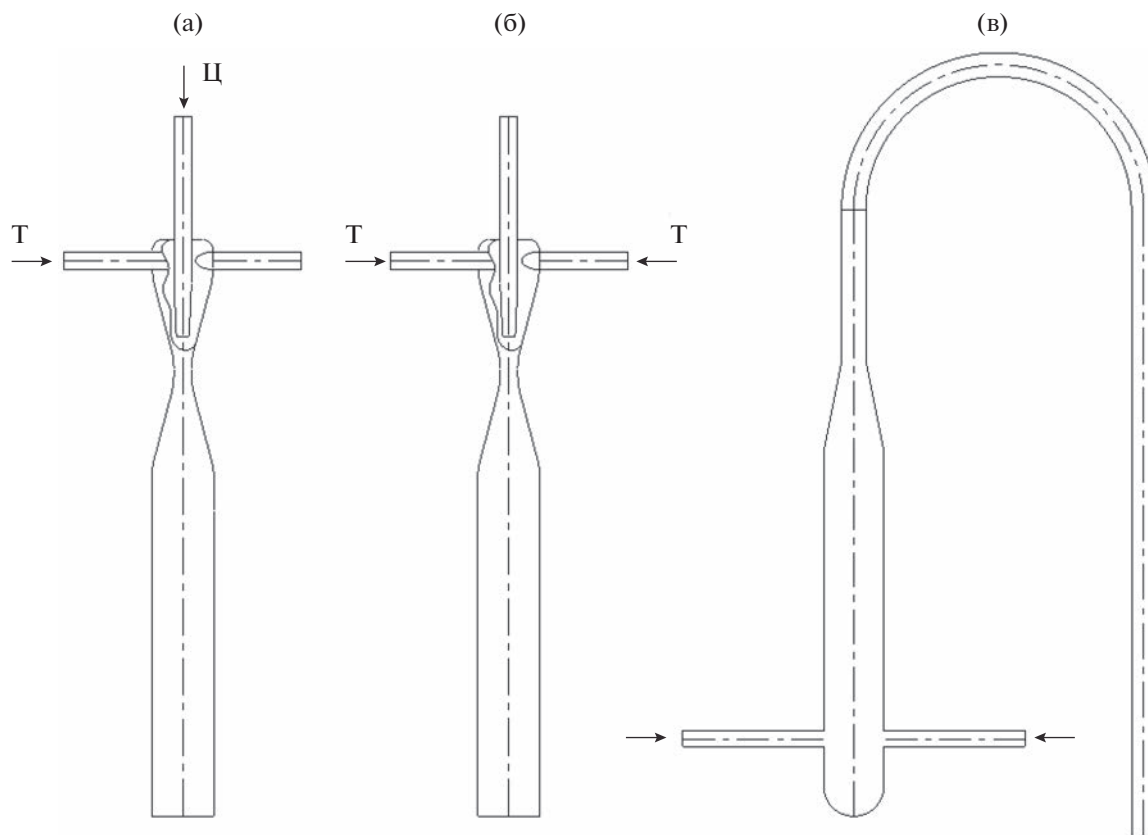


Рис. 3. Варианты подачи растворов в реакторы: (а) – микро-ВСА-1, подача в один тангенциальный и центральный патрубки; (б) – микро-ВСА-1, подача в два тангенциальных патрубка, расположенных друг напротив друга; (в) – Т-образный реактор, подача в два горизонтальных патрубка расположенных друг напротив друга.

(например, 3.979 м/с при расходе 3.0 л/мин) при диаметре начальной зоны патрубков в 4 мм (диаметр шланга и тройника, на которых проводились измерения в эксперименте), на выпускном патрубке атмосферным давлением. Свойства среды соответствовали свойствам воды при температуре 20°C, поскольку концентрация реагирующих веществ крайне мала, чтобы изменить плотность и вязкость воды.

В программе Comsol Multiphysics методом конечных элементов наряду с уравнениями неразрывности и Навье–Стокса (в стационарной постановке) решалась система уравнений для определения кинетической энергии турбулентности k и удельной скорости диссипации энергии ϵ .

Для проверки численной сходимости предварительный расчет проводился на сетках с уменьшающимся размером элемента, пока не была достигнута заданная точность не более 4%. В основных расчетах использовалась сетка “normal” с числом элементов 548×10^3 на микро-ВСА № 1 и 386×10^3 на Т-образном реакторе.

Для обобщения результатов расчетов из программы Comsol Multiphysics использовались следующие параметры:

$$\Phi = \frac{V_{\text{dis}}}{V_{\text{total}}}, \quad (11)$$

$$\Theta = \frac{\epsilon_{\text{total}}}{\epsilon_{\text{total.tub}}}, \quad (12)$$

$$\Psi = \frac{\epsilon_{\text{neck}}}{\epsilon_{\text{total}}}, \quad (13)$$

$$\zeta = \frac{N_{\text{dis}}}{N_{\text{total}}} = \frac{\epsilon_{\text{neck}} \rho V_{\text{dis}}}{\epsilon_{\text{total}} \rho V_{\text{total}}} = \Psi \Phi. \quad (14)$$

Поскольку зона с максимальной диссипацией энергии приходилась в микро-ВСА-1 на горловину, для скорости диссипации в такой зоне использован индекс “neck”, этот же термин условно применен и к Т-образному реактору.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки. В экспериментах использовалась лабораторная установка, модификации

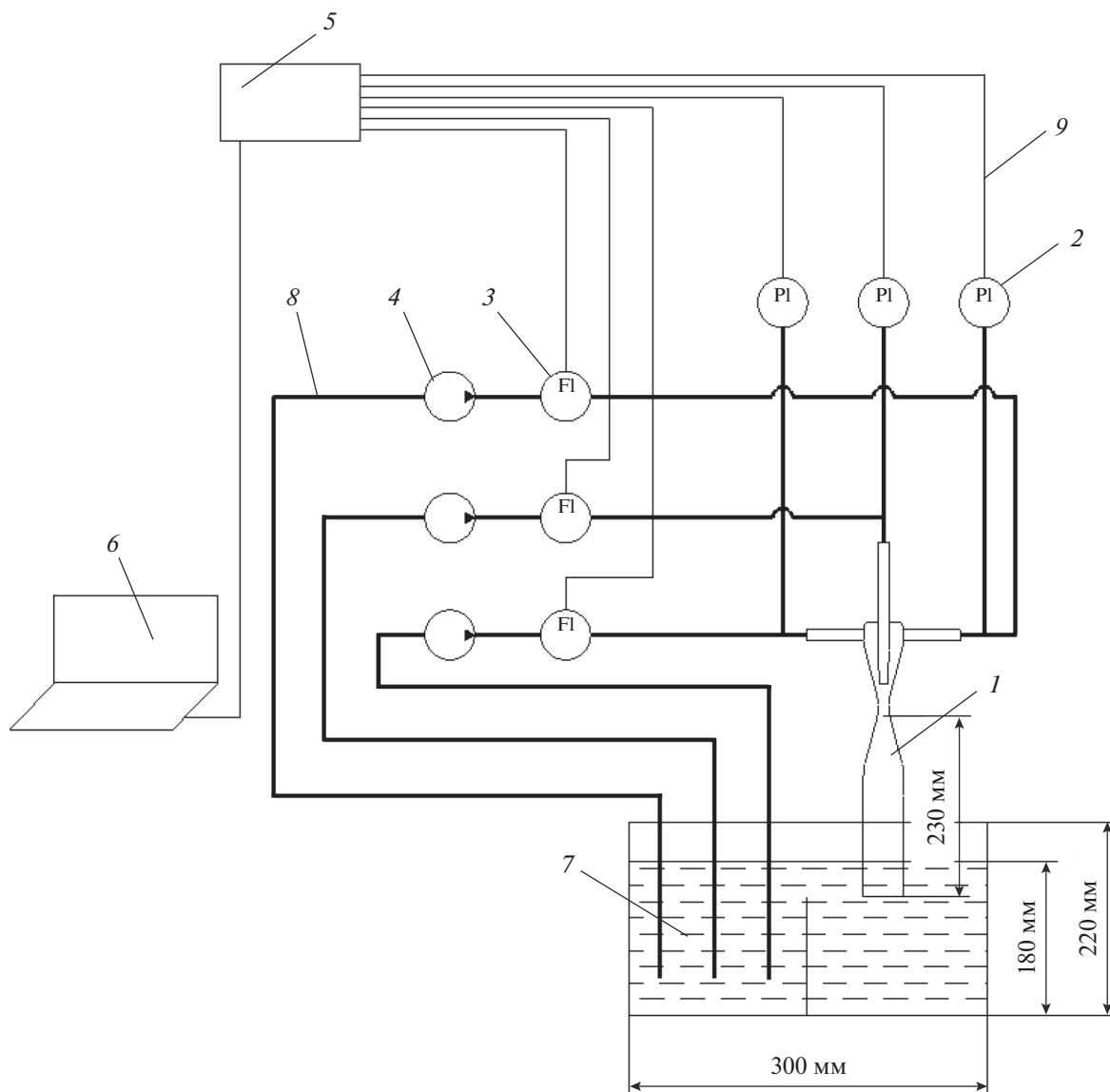


Рис. 4. Схема лабораторной установки для определения удельной скорости диссипации энергии: 1 – исследуемый реактор; 2 – манометры; 3 – расходомеры; 4 – насосы; 5 – АЦП; 6 – ноутбук; 7 – емкость с водой; 8 – полимерные трубы; 9 – линии передачи данных.

которой (для определения удельной скорости диссипации энергии и для измерения индекса сегрегации) изображены на рис. 4 и рис. 5.

Растворы подавали в аппараты по фторопластовым и полиуретановым шлангам с внутренним диаметром 4 мм с помощью шестеренных насосов TOPSFLO модели MG213XK/DC24WI (рабочий расход до 3.6 л/мин, давление до 7 бар). Экспериментальным путем было найдено время разгона насосов до заданного расхода, которое составило не более 0.5 с. Для измерения расходов использованы электромагнитные расходомеры Badger Meter M2000 с погрешностью 0.25%, показания которых не зависят от плотности, темпера-

туры и давления измеряемой жидкости. Для измерения давления использованы манометры марки “Элемер” (модель АИР-20/М2) с погрешностью 0.6%. Сигналы от всех приборов были подключены к ноутбуку с помощью аналогово-цифрового преобразователя L-CARD E14-440 с погрешностью измерений 0.05%. Все приборы прошли тарировку, погрешность которой составила не более 3%. Для измерения массы реагентов использовались аналитические весы OHAUS Pioneer PX-224 первого класса точности. Для измерения оптической плотности растворов по йодид-иодатной методике использовался спектрофотометр ОКБ Спектр “СФ-2000” с погрешностью 1%.

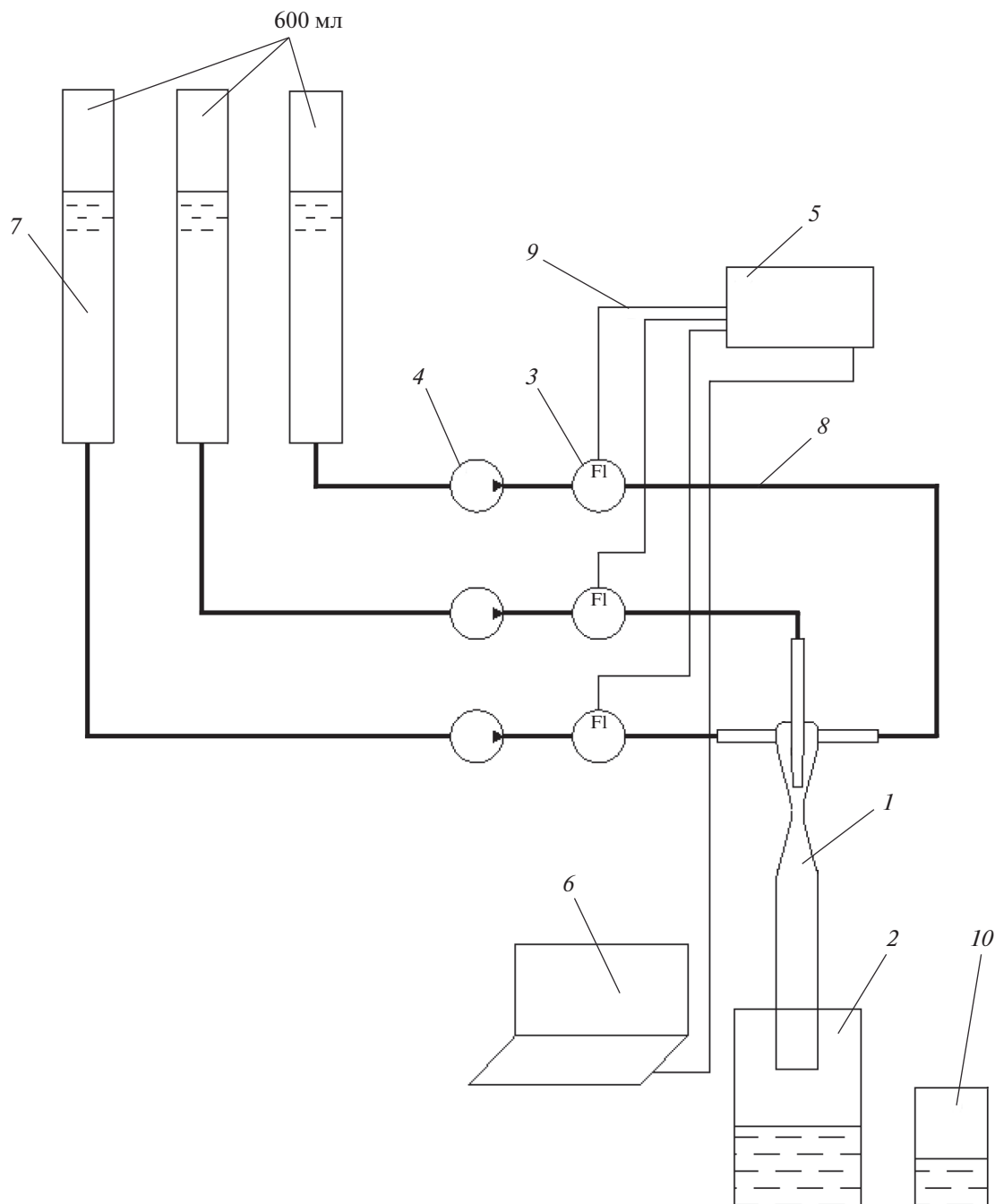


Рис. 5. Схема лабораторной установки для определения индекса сегрегации: 1 — исследуемый реактор; 2, 10 — стаканы; 3 — расходомеры; 4 — насосы; 5 — АЦП; 6 — ноутбук; 7 — емкости; 8 — полимерные трубки; 9 — линии передачи данных.

Методология. Исследовались два различных метода подачи в микро-ВСА-1: через тангенциальный и центральный патрубки (Т + Ц) (при этом раствор серной кислоты подавался через центральный патрубок (рис. 3а); через два тангенциальных патрубка (Т + Т), расположенных диаметрально противоположно (рис. 3б). При проведении опытов для полного заполнения растворами Т-образный реактор переворачивался на 180°, к

его выходу был присоединен шланг из ПВХ внутренним диаметром 8 мм и длиной 430 мм.

Эксперименты проводились при суммарном расходе от 2 л/мин (так как при более низких расходах не весь объем аппаратов заполнялся жидкостью, а показания измерительных приборов сильно колебались из-за пульсаций объема газа, образовавшегося в аппарате) до 7 л/мин (соответствует максимальному суммарному расходу использу-

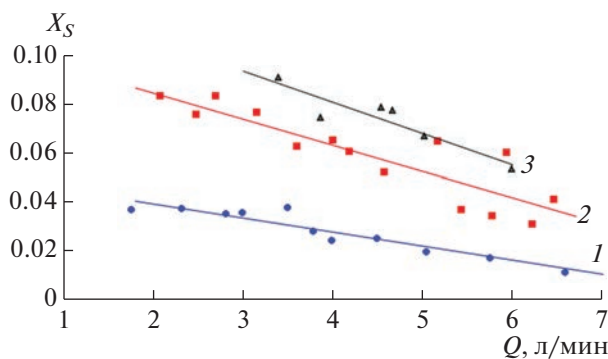


Рис. 6. Зависимость индекса сегрегации от суммарного расхода: 1 — микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 — микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 — Т-образный реактор. Точки — эксперимент, линии — результат регрессионного анализа.

мых насосов). Для стабилизации потока и удобства сбора продукта к выпускному патрубку микро-ВСА-1 была присоединена трубка длиной 200 мм и внутренним диаметром 20 мм. При вычислении полного объема реактора удлиняющие трубки у микро-ВСА № 1 и Т-образного реактора не учитывались.

При исследовании качества микросмешения по йодид-иодатной методике в ходе предварительных экспериментов была найдена оптимальная концентрация серной кислоты 0.0198 моль/л, которая позволяет охватить все типы подключения на всем диапазоне расходов в интервале линейности закона Бугера—Ламберта—Бера.

Установка для исследования качества микросмешения изображена на рис. 5. В ней, в отличие от установки на рис. 4, отсутствовали манометры, а вся система работала “на проток”. Растворы исходных веществ помещались в емкости 7. В экспериментах раствор с продуктами, образовавшимися в аппаратах при пуске насосов и непосредственно перед их остановкой, собирался в отдельный стакан 10, основная часть раствора собиралась в стакан 2 и подвергалась дальнейшему анализу. Данная смесь помещалась в спектрофотометр для нахождения оптической плотности в течение 1 мин; в каждом опыте на СФ-2000 измеряли образцы в пяти кварцевых кюветах в автоматическом режиме. Каждый опыт повторяли не менее трех раз. По методике, изложенной выше, рассчитывали индекс сегрегации [32–35].

Для измерения скорости диссипации энергии использовалась установка, изображенная на рис. 4. В замкнутом контуре установки циркулировала дистиллированная вода. В течение всего эксперимента проводили замеры температуры воды ртутным термометром с ценой деления шкалы 0.1°C. В приемную емкость для предотвращения попа-

дания пузырьков воздуха из реактора во всасывающую линию установили разделительную перегородку.

Поскольку в диффузоре и выпускной трубке 6 микрореактора микро-ВСА-1 (рис. 1) под действием центробежных сил жидкость отбрасывалась к стенкам и занимала не полное сечение, использование формул (8) и (9) для нахождения мощности, затрачиваемой на перемешивание, стало бы не вполне корректным. Для заполнения выпускную трубку погружали в воду (рис. 4), в результате появлялась определенность по данным на выходе из аппарата для уравнения Бернулли (8). Наряду с экспериментальными методами для нахождения удельной скорости диссипации энергии использовали численное моделирование в программном пакете Comsol Multiphysics 6.1, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из графиков, представленных на рис. 6, следует, что микро-ВСА-1 при подаче в патрубки Т + Ц продемонстрировал наилучшее качество смешения. В зависимости от расхода индекс сегрегации X_S находится в диапазоне 0.04–0.01.

При подаче в патрубки Т + Т микро-ВСА-1 индекс сегрегации X_S оказался от 2 до 4 раз выше, причем при более высоких расходах отношение значений X_S для двух способов подключения в микро-ВСА-1 становится более значительным. Это связано с тем, что контакт между растворами при подключении Т + Т происходит в широкой зоне аппарата с минимальными скоростями растворов, где уровень ϵ минимальный и качество микросмешения существенно ниже.

Качество микросмешения в Т-образном реакторе хуже, чем в микро-ВСА-1 при подаче в патрубки Т + Т примерно на 10%, и в 2.2–4.4 раза хуже, чем при подаче в патрубки Т + Ц. Во всех наблюдаемых зависимостях значение индекса сегрегации уменьшается с увеличением суммарного расхода. Методом наименьших квадратов получены аппроксимационные уравнения $X_S = f(Q)$ для линий, показанных на рис. 6; наилучшее соответствие показали линейные зависимости:

$$X_{S_{\text{mTC}}} = 0.0509 - 0.00576Q_{\text{mTC}}, \quad (15)$$

$$X_{S_{\text{mTT}}} = 0.106 - 0.0107Q_{\text{mTT}}, \quad (16)$$

$$X_{S_{\text{T}}} = 0.132 - 0.0128Q_{\text{T}}. \quad (17)$$

Коэффициенты детерминации для уравнений (15), (16) и (17) составили 0.891, 0.774 и 0.846 соответственно.

На рис. 7 показаны зависимости мощности N , затрачиваемой на перемешивание, от суммарного

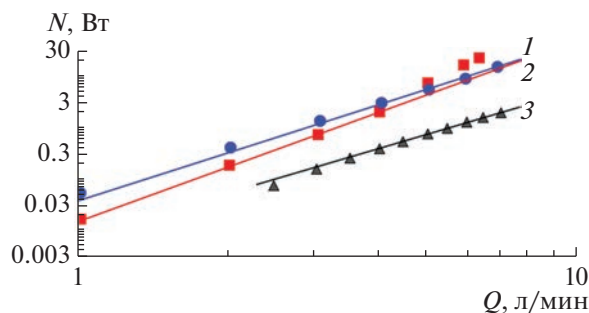


Рис. 7. Зависимость мощности, затрачиваемой на перемешивание от суммарного расхода: 1 – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 – Т-образный реактор. Точки – эксперимент, линии – результат регрессионного анализа.

расхода Q , найденные экспериментальным путем. Из графиков видно, что в Т-образном реакторе значения N ниже, чем в микро-ВСА-1 на порядок, что свидетельствует об ограниченных возможностях по диссипации энергии, а значит, и по интенсификации смешения в Т-образном реакторе. Низкие значения индекса сегрегации означают, что качество микросмешения при подаче Т + Ц наилучшее по сравнению с двумя другими способами смешения в исследованном интервале расходов.

Из рис. 7 видно, что при подаче в патрубки Т + Т при $Q > 4$ л/мин происходит отклонение от прямой для мощности, затрачиваемой на перемешивание в микро-ВСА-1. По-видимому, это отклонение от линейности (в логарифмических координатах) обусловлено появлением кавитации в горловине аппарата (рис. 8), на создание которой и затрачивается дополнительная энергия. Поэтому линия 2 на рис. 7 была построена по точкам, которые соответствуют расходам $Q < 4$ л/мин. Линии на рис. 7 аппроксимированы уравнениями:

$$N_{\text{mTC}} = 0.0369Q_{\text{mTC}}^{3.12}, \quad (18)$$

$$N_{\text{mTT}} = 0.0145Q_{\text{mTT}}^{3.54}, \quad (19)$$

$$N_{\text{T}} = 0.00726Q_{\text{T}}^{2.87}. \quad (20)$$

Отметим, что в уравнениях (18)–(20) значения показателя степени близки к теоретическому значению 3.0, при этом повышенные его значения в уравнениях (18) и (19) можно также, по-видимому, отнести к возникновению кавитации в центре вихря в горловине и в начале конфузора.

Возникновение кавитации в зоне горловины затопленного аппарата при подаче в патрубки Т + Т хорошо видно на рис. 8. Когда аппарат не затоплен, то при таком же подключении патрубков (Т + Т) в горловине происходит подсос воздуха из атмосферы (рис. 9). По-видимому, подача растворов в



Рис. 8. Кавитация в горловине в микро-ВСА-1 при подключении Т + Т в затопленном аппарате при расходе 6 л/мин.

два тангенциальных патрубка приводит к существенной закрутке потока и усилению вакуума в зоне горловины (по сравнению с подключением Т + Ц).

По результатам моделирования гидродинамики в исследованных аппаратах в программе Comsol Multiphysics были найдены зоны в реакторах, где происходит основная (наибольшая) диссипация энергии. Распределения удельной скорости диссипации энергии (в $\text{м}^2/\text{с}^3 = \text{Вт}/\text{кг}$) для трех случаев представлены на рис. 10–12. Под “основной зоной” здесь понимается область, где концентрируется большая часть диссипируемой энергии, т.е. где скорости диссипации энергии наиболее высокая для данной геометрии аппарата и при заданных расходах.

Границы зон с высокой скоростью диссипации энергии для трех исследованных случаев представлены на рис. 13. Значения объемов и удельной скорости диссипации, найденные при численном моделировании, и значения ϕ , Θ , ψ и ζ , рассчитанные с помощью уравнений (11)–(14), представлены в табл. 1.



Рис. 9. Подсос воздуха в горловине в микро-ВСА-1 при подключении Т + Т в незатопленном аппарате при расходе 6 л/мин.

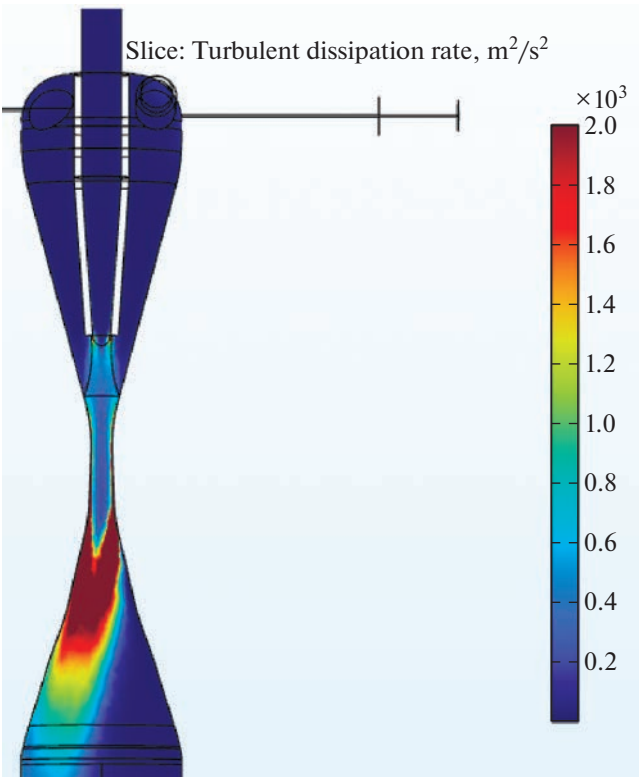


Рис. 10. Распределение удельной скорости диссипации энергии в микро-ВСА-1 при подаче Т + Ц (суммарный расход 6 л/мин), результаты расчета в программе Comsol.

Результаты численного моделирования показали, что в Т-образном реакторе половина диссипирующей энергии приходится на входные патрубки, где процесс смешения еще не происхо-

дит. Объем зоны максимальной диссипации V_{dis} в микро-ВСА № 1 при подключении Т + Ц больше, чем при подаче Т + Т примерно в 1.7 раза, но и энергии в этой зоне диссипируется больше.

Таблица 1. Сравнение энергетических характеристик трех исследованных вариантов (результаты моделирования в пакете Comsol)

Тип реактора	Q_{Σ} , л/мин	ψ	ϕ	ζ	Θ	V_{dis} , мм ³	V_{total} , мм ³	ϵ_{neck} , Вт/кг	ϵ_{total} , Вт/кг
микро-ВСА-1 (подача Т + Ц)	3	7.03	0.103	0.724	0.816	1650	16000	468	67
	4	7.01		0.723	0.800			1079	154
	5	6.89		0.711	0.785			1990	289
	6	6.89		0.711	0.778			3344	485
микро-ВСА-1 (подача Т + Т)	3	9.32	0.063	0.590	0.819	950	15000	544	58
	4	9.54		0.604	0.815			1278	134
	5	10.06		0.637	0.881			2665	265
	6	10.34		0.655	0.921			4769	461
Т-образный	3	1.51	0.234	0.354	0.773	11000	47000	8.1	5.4
	4	1.56		0.365	0.769			15.8	10.1
	5	1.61		0.376	0.767			27.8	17.3
	6	1.63		0.382	0.769			44.6	27.4

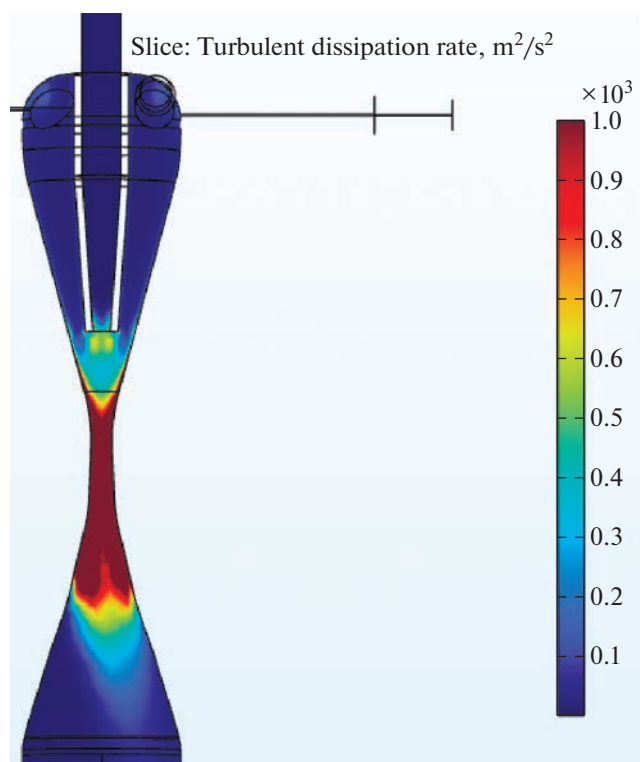


Рис. 11. Распределение удельной скорости диссипации энергии в микро-ВСА-1 при подаче Т + Т (суммарный расход 6 л/мин), результаты расчета в программе Comsol.

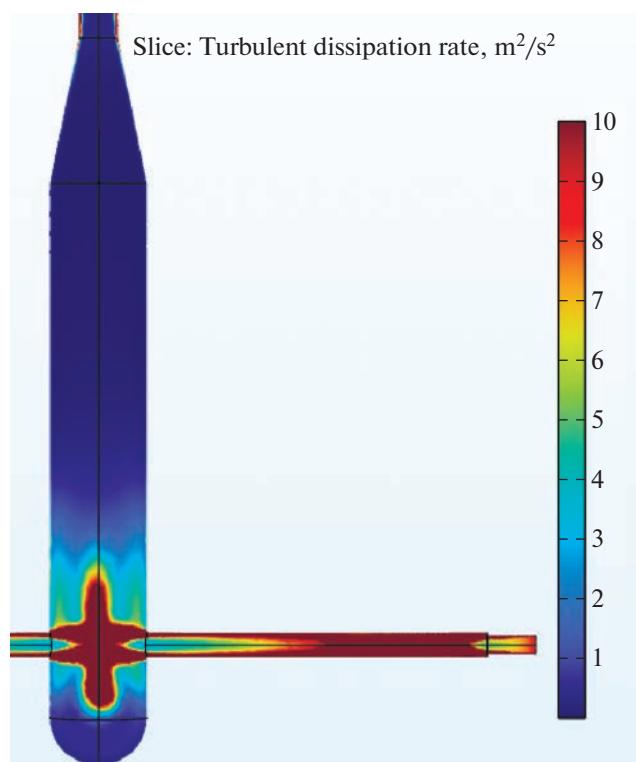


Рис. 12. Распределение удельной скорости диссипации энергии в Т-образном реакторе (суммарный расход 6 л/мин), результаты расчета в программе Comsol.

В итоге получена сопоставимая удельная скорость диссипации энергии в зоне максимальной диссипации в аппарате микро-ВСА № 1 при различных способах подключения, а именно, значения ϵ_{neck} в микро-ВСА при подаче Т + Т примерно в 1.16–1.42 раза выше, чем при подаче Т + Ц (с увеличением расхода значение растет). Отметим, что объем зоны с максимальной скоростью диссипации в Т-образном реакторе на порядок больше, чем в микро-ВСА, при этом уровень скорости диссипации ϵ_{neck} на два порядка ниже. Этим, в частности, и обусловлено снижение качества микросмешения в Т-образном аппарате по сравнению с микро-ВСА.

Значения ϵ_{total} при способе подачи Т + Ц в 1.16 до 1.05 раза выше (значение снижается с ростом расхода), чем при способе подачи Т + Т, а значение комплексного показателя ζ , характеризующего отношение мощностей в зоне с максимальной диссипацией к общей диссипации мощности, выше (от 1.09 раз для $Q = 6.0$ л/мин до 1.23 раз для $Q = 3.0$ л/мин). т.е. этот показатель вряд ли можно считать основным при анализе причин улучшения качества микросмешения по объему аппарата для способа Т + Ц.

Важно еще раз отметить, что несмотря на относительно высокие значения скорости диссипации в горловине для способа Т + Т, контакт между растворами происходит в широкой части аппарата, где значения ϵ минимальные, что и приводит к снижению индекса сегрегации при таком способе контактирования растворов.

Относительные объемы зоны с максимальной скоростью диссипации (значения параметра ϕ) для способов Т + Ц (10.3%) и Т + Т (6.3%) сопоставимы, и существенно ниже, чем для Т-образного аппарата (23.4%), что является показателем более высокой объемной концентрации диссипируемой энергии в микро-ВСА в зоне горловины.

На рис. 14а представлена зависимость средней скорости диссипации энергии по объему аппаратов ϵ_{total} от суммарного расхода Q , а на рис. 14б — зависимость средней скорости диссипации энергии в зонах повышенной диссипации ϵ_{neck} от суммарного расхода Q . Диссипируемая мощность была найдена экспериментально по формулам (8), (9), а объем — моделированием в Comsol. Из графиков на рис. 14а следует, что микро-ВСА-1 превосходит Т-образный реактор по средней скорости диссипации энергии по всему объему примерно на порядок, а по средней скорости дисси-

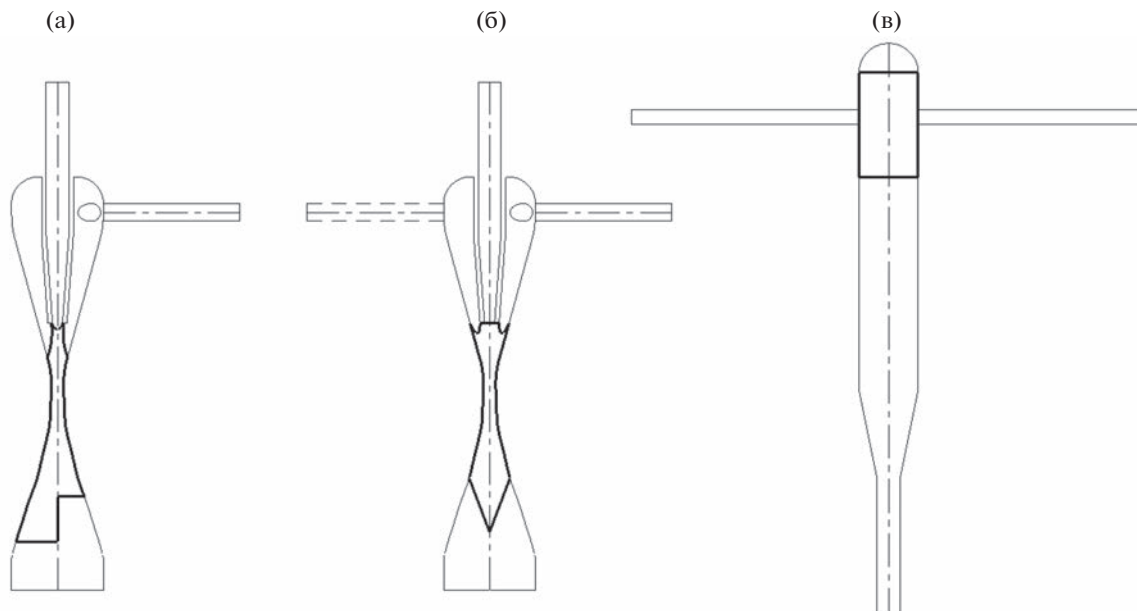


Рис. 13. Зоны высокой скорости диссипации энергии, найденные в результате численного моделирования: (а) – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); (б) – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); (в) – Т-образный.

пации энергии в зоне горловины (рис. 14б) – на два порядка. При этом при обоих способах подачи в микро-ВСА-1 значения ϵ_{neck} примерно одинаковы, а при расходах около $Q = 1$ л/мин ϵ_{total} при подключении Т + Ц примерно в два раза больше, чем при подключении Т + Т. При этом при больших расходах ($Q > 5$ л/мин) для обоих способов подачи значения ϵ_{total} примерно одинаковы. Средняя скорость диссипации энергии в микро-ВСА-1 при максимальном расходе составляет 1500 Вт/кг. Определены параметры уравнений, аппроксимирующих экспериментальные точки на рис. 14а:

$$\epsilon_{\text{total.exp.mTC}} = 2.049Q_{\text{mTC}}^{3.03}, \quad (21)$$

$$\epsilon_{\text{total.exp.mTT}} = 0.841Q_{\text{mTT}}^{3.48}, \quad (22)$$

$$\epsilon_{\text{total.exp.T}} = 0.121Q_{\text{T}}^{2.86}, \quad (23)$$

а также для точек, представленных на рис. 14б:

$$\epsilon_{\text{neck.exp.mTC}} = 14.5Q_{\text{mTC}}^{3.02}, \quad (24)$$

$$\epsilon_{\text{neck.exp.mTT}} = 7.17Q_{\text{mTT}}^{3.56}, \quad (25)$$

$$\epsilon_{\text{neck.exp.T}} = 0.164Q_{\text{T}}^{2.96}. \quad (26)$$

На рис. 15 представлены линии зависимости скорости диссипации энергии в зоне повышенной диссипации от суммарного расхода, найденные с помощью численного моделирования в программе Comsol, аналогичные графикам на рис. 14б. Найденны уравнения линий, аппроксимирующих точки на рис. 15:

$$\epsilon_{\text{neck.num.mTC}} = 21.5Q_{\text{mTC}}^{2.82}, \quad (27)$$

$$\epsilon_{\text{neck.num.mTT}} = 15.3Q_{\text{mTT}}^{3.20}, \quad (28)$$

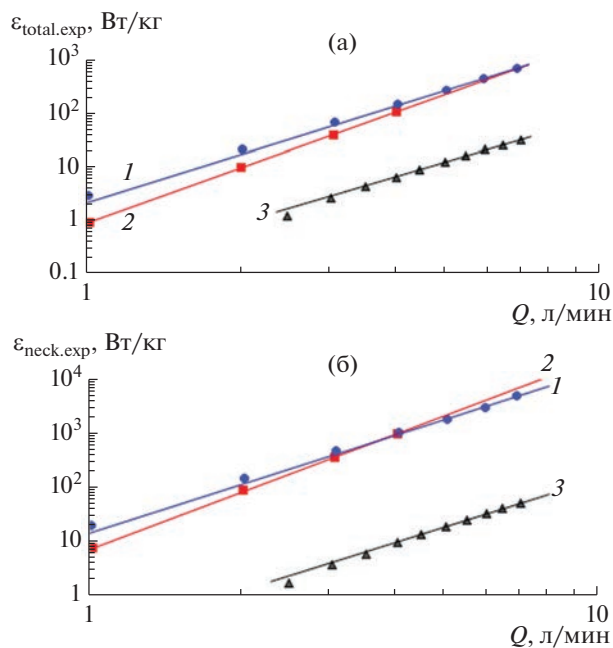


Рис. 14. Зависимость средней скорости диссипации энергии от суммарного расхода (результаты эксперимента): (а) – во всем объеме аппарата; (б) – в зоне высокой скорости диссипации; 1 – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 – Т-образный реактор. Точки – эксперимент, линии – результат регрессионного анализа.

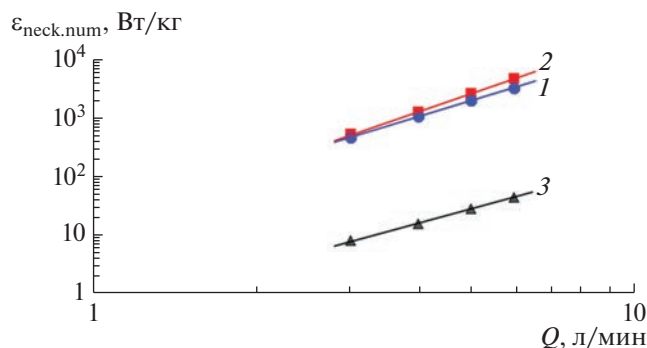


Рис. 15. Зависимость средней скорости диссипации энергии в объеме повышенной диссипации энергии от суммарного расхода (результаты численного моделирования): 1 – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 – Т-образный реактор. Точки – эксперимент, линии – результат регрессионного анализа.

$$\varepsilon_{\text{neck.num}_T} = 0.481Q_T^{2.53}. \quad (29)$$

На рис. 16 представлены зависимости индекса сегрегации от скорости диссипации энергии в области высокой скорости диссипации (зоне горловины). Графики на рис. 16а построены по экспериментальным данным, а на рис. 16б – по результатам численного моделирования в программе Comsol. Из графиков на рис. 16 видна общая закономерность, известная из работ [35–37], характеризующаяся улучшением качества микросмешения с повышением скорости диссипации энергии. Несмотря на то, что скорость диссипации энергии в реакторе микро-ВСА-1 при подаче Т + Т сопоставима с подачей Т + Ц, качество микросмешения при подаче Т + Т хуже в два раза при одинаковых значениях ε . Таким образом, удельная скорость диссипации энергии не является однозначным фактором, определяющим качество микросмешения; аналогичные выводы можно сделать из графиков, представленных в [34] при сравнении микрореакторов восьми типов. По нашему мнению, в данном случае этот эффект связан с тем, что зона с высокой скоростью диссипации энергии начинается от плоскости среза сопла, а при подаче растворов по способу Т + Т вещества начинают смешиваться в камере, где скорость диссипации намного ниже; при подаче растворов по способу Т + Ц раствор, подаваемый через осевой патрубок, попадает непосредственно в зону с высокой скоростью диссипации энергии.

Точки, представленные на рис. 16а, аппроксимированы линейными уравнениями:

$$X_{S_{\text{mTC}}} = 0.0363 - 6.67 \times 10^{-6} \varepsilon_{\text{neck.exp}_{\text{mTC}}}, \quad (30)$$

$$X_{S_{\text{mTT}}} = 0.0760 - 8.06 \times 10^{-6} \varepsilon_{\text{neck.exp}_{\text{mTT}}}, \quad (31)$$

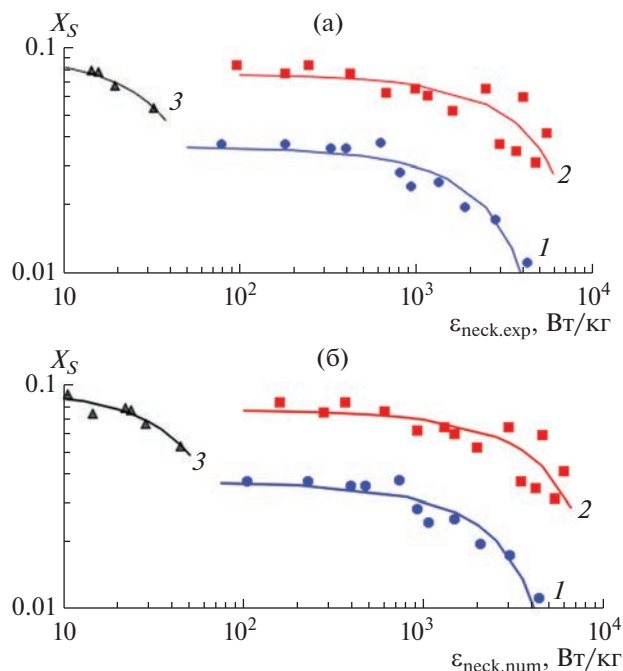


Рис. 16. Зависимость индекса сегрегации от средней скорости диссипации энергии в объеме высокой скорости диссипации: (а) – экспериментальные данные; (б) – результаты численного моделирования; 1 – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 – Т-образный реактор. Точки – эксперимент, линии – результат регрессионного анализа.

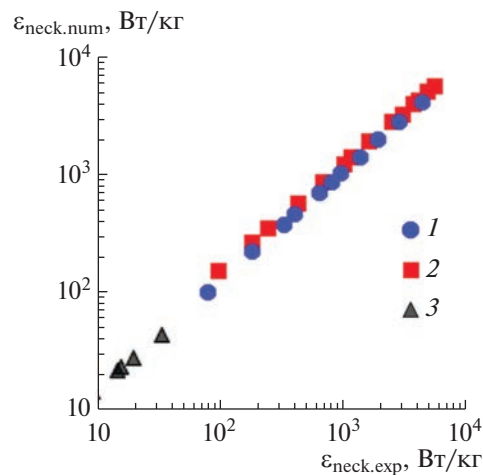


Рис. 17. Зависимость средней скорости диссипации энергии, полученной путем численного моделирования, в объеме повышенной диссипации энергии от средней скорости диссипации энергии, полученной экспериментально, в объеме повышенной диссипации энергии (результаты численного моделирования): 1 – микро-ВСА-1 (подача Т + Ц); 2 – микро-ВСА-1 (подача Т + Т); 3 – Т-образный реактор.

$$X_{S_T} = 0.0939 - 1.23 \times 10^{-3} \varepsilon_{\text{neck.exp}_T}. \quad (32)$$

Коэффициенты детерминации для уравнений (30), (31) и (32) составили 0.858, 0.692 и 0.854 со-

ответственно. На рис. 17 представлен корреляционный график, характеризующий достаточно высокую степень соответствия результатов численного моделирования экспериментальным данным (по средней скорости диссипации энергии в горловине).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди двух исследованных реакторов наиболее оптимальным является смещение в микро-ВСА-1, причем из двух способов подачи предпочтительной является подача в тангенциальный и центральный патрубки. Данный способ подачи обеспечивает более чем в два раза лучшее качество микросмешения (по значениям X_S) при сопоставимой скорости диссипации энергии, чем при подаче в два тангенциальных патрубка. Т-образный миллиреактор уступает микро-ВСА-1 по качеству микросмешения. Это обусловлено тем, что в микро-ВСА-1 диссипация энергии происходит в существенно меньшем локальном объеме, за счет чего достигаются удельные значения диссипации до 5000 Вт/кг, причем через этот объем проходит вся масса контактирующих растворов. Кроме того, наличие интенсивной закрутки и ввод второго раствора в уже разогнавшийся закрученный поток (при способе подачи Т + Ц) обеспечивают повышенное качество микросмешения. Выявленные в данной работе результаты позволяют объяснить причины получения в микро-ВСА-1 наноразмерных и субмикронных частиц с высокой чистотой (отсутствие примесных фаз) и минимальным размером агрегатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-63-47016.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, моль/л
D	оптическая плотность
d	диаметр, м
g	ускорение свободного падения, м/с ²
h_0	потери напора, м
L	длина оптического пути, м
l	длина, м
m	масса, кг
N	мощность, Вт
P	давление, Па
Q	объемный расход, м ³ /с
V	объем, м ³
V_{dis}	объем зоны аппарата с наибольшей диссипацией энергии, мм ³
V_{total}	общий объем аппарата, мм ³

v	скорость потока, м/с
X_S	индекс сегрегации
Y	селективность в эксперименте
Y_{ST}	полная селективность
z	высота, м
α	коэффициент Кориолиса
β	угол при вершине конфузора, °
γ	угол при вершине диффузора, °
E_{353}	коэффициент экстинкции трийодида на длине волны 353 нм, м ² /моль
ε	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг (или м ² /с ³)
ζ	отношение скорости диссипации энергии в зоне с высокой скоростью диссипации энергии к скорости диссипации во всем объеме аппарата, Вт/Вт
Θ	отношение диссипируемой энергии в объеме аппарата к диссипируемой энергии в объеме аппарата вместе с удлиняющей трубкой, Вт/Вт
ρ	плотность, кг/м ³
Φ	относительный объем зоны с максимальной скоростью диссипации
Ψ	отношение средней удельной скорости диссипации энергии в зоне высокой скорости диссипации и во всем объеме реактора, отн. ед.
ω	угловая скорость, с ⁻¹

ИНДЕКСЫ

1, 1a, 1b	входные патрубки
2	выпускные патрубки
3	горловина
4	камера смешения
5	сопло
dis, neck	зона максимальной диссипации
exp	экспериментальные результаты
num	результаты численного моделирования
total	общий объем аппарата (не считая выпускной трубки)
total.tub	общий объем аппарата, включая выпускную трубку
mTC	микро-ВСА-1 при подаче в два тангенциальных патрубка
mTT	микро-ВСА-1 при подаче в тангенциальный и центральный патрубки
T	T-образный реактор
r	радиальная составляющая
t	тангенциальная составляющая
x, y, z	координаты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Statistical Review of World Energy / BP. Whitehouse Associates. London. 2021. № 70. С. 72.
2. *Абиев Р.Ш., Сироткин А.А.* О влиянии гидродинамических условий на микросмешение в микрореакторах со сталкивающимися струями // Теор. основы хим. технол. 2022. Т. 56. № 1. С. 11. [Abiev, R.S., Sirotkin, A.A. Effect of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Impinging-Jets Microreactors. Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 1. 9. <https://doi.org/10.1134/S0040579522010018>].
3. *Sirotkin A.A., Abiev R.Sh.* Effect of energy dissipation rate on the micromixing in a microreactor with free impinging jets // New Materials, Compounds and Applications. 2022. V. 6. № 3. P. 191.
4. *Kudryashova Yu.S., Zdravkov A.V., Abiev R.Sh.* Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Using a Microreactor with Impinging Jets // Glass Physics and Chemistry, 2021. V. 47. № 3. P. 260. <https://doi.org/10.1134/S108765962103007X>
5. *Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Котова М.Е., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1192 <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110112>. [Maslennikova T.P., Gatina E.N., Kotova M.E., Ugolkov V.L., Abiev R.Sh., Gusev V.V. Formation of Magnesium Hydroxide Nanoscrolls with the Chrysotile Structure from Nanocrystalline Magnesium Hydroxide and Their Thermally Stimulated Transformation. Inorganic Materials. 2022. V. 58. № 11. P. 1152. <https://doi.org/10.1134/S0020168522110115>].
6. *Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO_3 // Журн. неорг. хим. 2021. Т. 66. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X> [Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusev V.V. Role of Hydroxide Precipitation Conditions in the Formation of Nanocrystalline BiFeO_3 // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>].
7. *Abiev R.S., Almjashveva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V.* Microreactor synthesis of nanosized particles: The role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // Chem. Eng. Res. & Des. 2022. № 178. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.003>
8. *Абиев Р.Ш.* Микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов. Пат. 2736287 РФ. 2020.
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. № 11. P. 49. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020049>
10. *Gorak A., Stankiewicz A.* Research Agenda for Process Intensification [https://www.google.com/search?q=Research+Agen-](https://www.google.com/search?q=Research+Agen-da+for+Process+Intensification&oeq=Re-search+Agenda+for+Process+Intensifica-tion&aqs=chrome..69i57j69i64.1565j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8)
11. *Stankiewicz A., Moulijn J.A.* Process intensification: transforming chemical engineering // Amer. Inst. Chem. Eng. January 2000. P. 22.
12. *Moulijn J.A., Makkee M., van Diepen A.* Chemical Process Technology. Wiley. 2001.
13. *Dautzenberg F.M., Mukherjee M.* Process intensification using multifunctional reactors // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 251.
14. *Zhao C.-X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J.* Nanoparticle synthesis in microreactors // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 1463. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>
15. *Nightingale A.M., deMello J.C.* Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis // Advanced Materials. 2013. V. 25. № 13. P. 1813. <https://doi.org/10.1002/adma.201203252>
16. *Mbwahnche R.C., Matyushkin L.B., Ryzhov O.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A.* Synthesis of quantum dot nanocrystals and plasmonic nanoparticles using a segmented flow reactor // Optics and Spectroscopy. 2017. V. 122. P. 48.
17. *Luo L., Yang M., Chen G.* Continuous synthesis of TiO_2 -supported noble metal nanoparticles and their application in ammonia borane hydrolysis // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 251. P. 117479. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117479>
18. *Kawase M., Suzuki T., Miura K.* Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. P. 4875. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.032>
19. *Marchisio D.L., Barresi A.A., Garbero M.* Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation // AIChE J. 2002. V. 48. № 9. P. 2039. <https://doi.org/10.1002/aic.690480917>
20. *Marchisio D.L., Rivautea L., Barresi A.A.* Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation // AIChE J. 2006. V. 52. P. 1877. <https://doi.org/10.1002/aic.10786>
21. *Schwarzer H.-C., Peukert W.* Combined Experimental/Numerical Study on the Precipitation of Nanoparticles // AIChE J. 2004. V. 50. P. 3234. <https://doi.org/10.1002/aic.10277>
22. *Vacassy R., Lemaître J., Hofmann H., Gerlings J.H.* Calcium carbonate precipitation using new segmented flow tubular reactor // AIChE J. 2000. V. 46. P. 1241.
23. *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>
24. *Tanimu A., Jaenicke S., Alhooshani K.* Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications // Chem. Eng. J. 2017. V. 327. P. 792. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.161>
25. *Абиев Р.Ш.* Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // Журн. прикл.

- химии. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822110019>
 [Abiev R.Sh. Chemical and Biochemical Reactors for Controlled Synthesis of Organic and Inorganic Compounds // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 11. P. 1653.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222110015>].
26. Абиев Р.Ш. Вихревой струйный аппарат и способы его включения (варианты). Патент 2262008 РФ. 2005.
 27. Абиев Р.Ш., Некрасов В.А., Панова Д.Д. Использование вихревого струйного аппарата в качестве пеногенератора в производстве пенобетона. Изв. СПбГТИ(ТУ). 2012. № 14(40). С. 67.
 28. Абиев Р.Ш., Васильев М.П., Доильнищын В.А. Исследование процесса вакуумной дегазации воды при помощи вихревого струйного аппарата. Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 28(54). С. 64.
 29. Fedorenko N.Yu., Abiev R.Sh., Kudryashova Yu.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Mjakin S.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows. *Ceramics International*. 2022. V. 48(9). P. 13006.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.174>
 30. Абиев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Александров А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микро-реакторе с интенсивно закрученными потоками // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929.
 31. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Leonov A.A., Nevedomskiy V.N., Voznesenskiy S.S., Gusarov V.V. Pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ system: Physicochemical and hydrodynamic aspects of its production using a microreactor with intensively swirled flows // *Adv. Powder Technol.* 34 (2023) 104053.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104053>
 32. Fournier M.C., Falk L., Villermaux J. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Experimental approach // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 22. P. 5053–5064.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00270-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00270-9)
 33. Guichardon P., Falk L. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure // *Chemical Engineering Science*. 2000. V. 55. P.4233.
 34. Commenge J., Falk L. Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers // *Chemical Engineering and Processing*. 2011. V. 50. P. 979.
 35. 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>
 36. Абиев Р.Ш., Макушева И.В. Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // Теор. основы хим. технол. 2022. Т. 56. С. 137. [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>].
 37. Abiev R.Sh., Makusheva I.V. Energy Dissipation Rate and Micromixing in a Two-Step Micro-Reactor with Intensively Swirled Flows // *Micromachines*. 2022. V. 13. №. 11. P. 1859.
<https://doi.org/10.3390/mi13111859>

УДК 66.048.625

ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ ЭТИЛАЦЕТАТ–ЭТАНОЛ–ВОДА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. А. В. Клинов^а, *, А. Р. Хайруллина^а, А. В. Малыгин^а, И. М. Давлетбаева^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: alklin@kstu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Изучено влияние аминоксифира борной кислоты, полученного на основе триэтаноламина, борной кислоты и триэтиленгликоля, на условия парожидкостного равновесия в азеотропных бинарных смесях этилацетат–этанол, этилацетат–изопропанол и трехкомпонентной смеси этилацетат–этанол–вода. Исследования проводились как экспериментальными методами открытого испарения на эбулиометре Свентославского, так и моделированием с использованием метода UNIFAC. Определены отсутствующие в литературе параметры взаимодействия группы ССОО (в составе этилацетата) с группой бора В. Предложена схема разделения азеотропной смеси этилацетат–этанол–вода экстрактивной ректификацией.

Ключевые слова: азеотропные растворы, экстрактивная ректификация, паро-жидкостное равновесие, метод UNIFAC

DOI: 10.31857/S0040357123060118, **EDN:** HGBSXV

ВВЕДЕНИЕ

Этилацетат (ЭА) является важным химическим соединением, имеющим широкий спектр промышленного применения, например, в качестве растворителя эфиров целлюлозы, при производстве красок, клеящих материалов, ароматизаторов. ЭА используется также в качестве экстрагента, в фармацевтической и других областях промышленности [1]. Применение этилацетата быстро возрастает из-за его низкой токсичности [2, 3] и его ежегодное производство составляет около 1.2 млн тонн [4]. Основной способ промышленного производства этилацетата связан со взаимодействием уксусной кислоты, этанола и серной кислоты в присутствии воды [5]. Как известно, смесь этилацетата, этанола и воды имеет область расслаивания и образует тройной азеотроп с температурой кипения 70.2°C, содержанием 82.6 мас. % эфира, 8.4 мас. % этанола и 9 мас. % воды. Все бинарные смеси, состоящие из этих трех компонентов, так же образуют азеотропы, два из которых гомогенные (этанол–вода, азеотроп, кипящий при 78.2°C и содержащий 96 мас. % этанола; этилацетат–этанол, азеотроп, кипящий при 71.8°C и содержащий 69.2 мас. % этилацетата) [6] и гетерогенный азеотроп (этилацетат–вода, кипящий при 70.38°C и содержащий 8.47 мас. % воды) [7–9].

Этанол так же широко применяется во многих областях промышленности и является одним из наиболее часто используемых видов биотоплива. Производство безводного этанола стало одним из важнейших вопросов во многих странах мира из-за больших усилий, направленных на использование биотоплива и уменьшения загрязнения и воздействия на окружающую среду [10]. Следовательно, выделение этилацетата и этанола из их водных смесей является важной задачей для топливной и химической промышленности.

Для разделения жидких смесей в основном используется метод дистилляции. Однако разделение азеотропных смесей обычной дистилляцией невозможно. Это обстоятельство ведет к необходимости использования специальных видов разделения, таких как экстрактивная или азеотропная дистилляция [11–15], экстракция, мембранные процессы и т.д. [16–18].

В случае экстрактивной ректификации к азеотропной смеси добавляется экстрагент, который увеличивает относительную летучесть компонентов [19, 20]. В работах [21–23] нами представлены исследования свойств аминоксифиров борной кислоты, синтезированных с использованием борной кислоты, триэтаноламина и различных гликолей и триолов, в которых показана эффективность использования аминоксифиров борной кислоты в

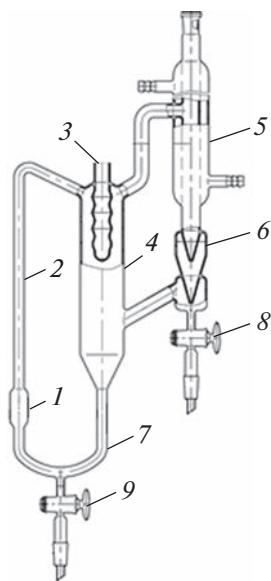


Рис. 1. Эбулиометр Свентославского: 1 — куб, 2 — насос Коттреля, 3 — карман для термометра, 4 — сепарационное пространство, 5 — холодильник, 6 — счетчик капель, 7 — переточная труба, 8, 9 — проботоотборный кран дистиллята и кубового остатка.

качестве экстрагента для экстрактивной ректификации водных растворов.

В данной работе проведены исследования влияния аминоэфиров борной кислоты на условия равновесия пар—жидкость в смесях этилацетат—изопропанол и этилацетат—этанол—вода с целью использования аминоэфиров борной кислоты в качестве экстрагентов для разделения этих азеотропных смесей. Все экспериментальные исследования в данной работе проводились с использованием аминоэфира борной кислоты (АЭБК), синтезированного на основе триэтиленгликоля. Характеристики парожидкостного равновесия для тройной системы этилацетат + изопропанол + АЭБК были получены при атмосферном давлении (101.32 кПа). По полученным экспериментальным ТРХУ данным для смеси этилацетат—изопропанол были определены неизвестные ранее параметры модели UNIFAC, что позволит моделировать условия равновесия пар—жидкость в растворах этилацетат—этанол—вода в присутствии аминоэфиров борной кислоты, синтезированных с использованием различных гликолей и триолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования фазового равновесия.

В работе использовались два метода экспериментального изучения условий фазового равновесия пар—жидкость: метод открытого испарения и метод измерения на эбулиометре типа Свентослав-

ского. Метод открытого испарения является менее трудоемким и достаточно быстро позволяет качественно и количественно оценить влияние добавления разделяющего агента на условия фазового равновесия в азеотропной смеси в определенном интервале концентраций [24]. В том случае, когда этот метод показывал необходимую степень влияния на относительную летучесть компонентов смеси, исследования условий парожидкостного равновесия на эбулиометре проводились для конкретного концентрационного состава.

Экспериментальные исследования фазового равновесия пар—жидкость по методу открытого испарения подробно описаны в предыдущих работах [21–23]. Результаты эксперимента по данному методу испарения обрабатывались с использованием уравнения материального баланса. Масса i -й порции дистиллята P_i и его состав y_i , измеренные в ходе эксперимента, позволяют определить зависимость изменения состава кипящей смеси x_i от ее массы L_i (кривые остаточных концентраций) согласно уравнениям материального баланса:

$$x_{i+1} = \frac{L_i x_i - P_{i+1} y_{i+1}}{L_i - P_{i+1}}, \quad i = 0 \dots n-1, \quad (1)$$

$$L_{i+1} = L_i - P_{i+1}, \quad (2)$$

где n — количество отобранных проб дистиллята, L_0 — исходное количество смеси, за x и L принималась концентрация легколетучего компонента в смеси и масса кипящей смеси без учета экстрагента.

Для измерения равновесных составов паровой и жидкой фаз в работе использовался эбулиометр Свентославского [25] (ПАО “Химлаборприбор”), схема которого представлена на рис. 1.

Методика проведения измерения равновесных составов паровой и жидкой фаз, а также достоверность получаемых на эбулиометре Свентославского результатов, подробно описаны в предыдущих работах [21–23].

Методы и оборудование для измерения составов. Приготовление исходных смесей и определение массы, отобранных в ходе эксперимента проб дистиллята, проводилось на весах ShincoADJ с погрешностью измерения ± 0.0001 г.

Содержание воды в исходных реагентах и в отобранных пробах дистиллята определялось на волюметрическом титраторе фирмы MettlerToledo “V20 Compact Karl Fischer Volumetric” по методу Карла Фишера (с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$).

Покомпонентный состав смеси определялся на лабораторном хроматографе “Кристалл 5000” (ЗАО СКБ “Хроматэк”) с детектором по теплопроводности. При проведении исследований ис-

пользовалась капиллярная колонка ZB-FFAP $50 \times 0.32 \times 0.50$ в режиме контроля температуры 75°C , газ–носитель–гелий, температура детектора 220°C .

Моделирование условий фазового равновесия пар–жидкость. При невысоких давлениях связь между равновесными концентрациями компонента i в паровой y_i и жидкой фазах x_i определяется следующим соотношением:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^S(T)}{P}, \quad (3)$$

здесь γ_i коэффициент активности, P_i^S давление насыщенных паров чистого компонента i ; P – давление в системе. Основную сложность в выражении (3) представляет расчет коэффициентов активности. Для исследуемых в данной работе систем коэффициенты активности определялись на основе метода групповых составляющих UNIFAC (UNIQuac Functional-group Activity Coefficients) [26], который часто используется для предсказательных расчетов фазовых равновесий жидкость–пар, жидкость–жидкость, в том числе для целей ректификационного и экстракционного разделения веществ [27]. В основе метода UNIFAC лежит концепция группового вклада, т.е. взаимодействие между двумя молекулами представляется в виде взаимодействий между атомами или группами атомов составляющих молекулу. Предполагается, что характеристики межгруппового взаимодействия будут не сильно зависеть от принадлежности групп различным молекулам, т.е. от их атомного окружения в молекуле. Несмотря на то, что это предположение не всегда справедливо, число параметров, необходимых для описания коэффициентов активности разных веществ и их смесей, оказывается несоизмеримо меньше самого количества веществ. Кроме того, важным достоинством модели UNIFAC является ее предсказательные способности в условиях отсутствия каких-либо экспериментальных данных для веществ, входящих в рассматриваемую систему (состоят из атомов (групп) параметры взаимодействия для которых известны).

В модели UNIFAC различают основные группы и подгруппы. Подгруппы основной группы энергетически идентичны, то есть они имеют одни и те же энергетические параметры взаимодействия с другими группами и различаются только геометрическими характеристиками. Например, в одну основную группу CH_2 включаются подгруппы CH_3 , CH_2 , CH , C алифатических углеводородов и так далее.

При разбиении молекул на группы следует учитывать взаимное влияние близко расположенных полярных групп. Именно поэтому самостоятельной считается сложноэфирная группа

СОО и ее нельзя заменить простой суммой карбонильной CO- и эфирной -O- групп и т.д. [27]. В рамках модели UNIFAC для молекул воды и различных спиртов такое разбиение уже предложено в работе [28], а детали разбиения молекулы АЭБК, полученной с использованием триэтиленгликоля, показаны в [21–23]. Предлагается разбиение молекул АЭБК на следующие группы: В – группа бора, CH_2 – группа алканов, CH_2O – эфирная группа, CH_2N – аминогруппа, OH – группа спирта. Таким образом, АЭБК состоит из 35 – CH_2 , 42 – OCH_2 , 6 – В, 9 – OH и 1 – NCH_2 групп. Этилацетат состоит из 1 – CH_3 , 1 – CH_2 , 1 – CH_3COO групп.

Отсутствующие в литературе данные по параметрам взаимодействия групп CH_2 , OCH_2 , NCH_2 , OH , H_2O с группой В ранее были определены в работе [22]. В данном исследовании по полученным экспериментальным данным были определены параметры взаимодействия группы СОО (в составе этилацетата) с группой бора В. Анализ базы данных UNIFAC Matrix 2020 по параметрам группового взаимодействия для модели UNIFAC, представленной в Dortmund Data Bank (DDB) [29], показал отсутствие значений этих параметров. Группа СОО является основной для многих сложных эфиров, поэтому идентификация ее энергетических параметров с группой бора позволит выполнять предсказательные расчеты коэффициентов активности различных эфиров в смесях с АЭБК.

Очевидно, что использование модели UNIFAC для описания условий фазового равновесия пар–жидкость, оказывается эффективным для растворов АЭБК. Так как молекулы АЭБК, синтезированные на основе различных гликолей, будут отличаться только количеством функциональных групп, это дает возможность предсказательного моделирования влияния АЭБК различного строения на относительную летучесть компонентов исследуемой смеси.

Коэффициенты активности в модели UNIFAC представляют в виде:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (4)$$

Первое слагаемое называют комбинаторным вкладом, а второе – остаточным. Для определения комбинаторного вклада в коэффициент активности требуются данные по параметрам группового объема R и групповой поверхности Q , которые связаны по значениям Ван-дер-Ваальсовского группового объема $V\omega_k$ и площади поверхности $A\omega_k$ (van der Waals group volume and surface areas) [30, 31]:

$$R_k = \frac{V\omega_k}{15.17}, \quad (5)$$

Таблица 1. Точность расчета условий фазового равновесия пар–жидкость по модели UNIFAC

Азеотропная смесь	Средняя ошибка по температуре	Средняя ошибка по концентрации	Азеотроп расчет	Азеотроп эксперимент
этилацетат–этанол	0.15	3.35	Гомогенный $T = 71.19^{\circ}\text{C}$ 68.60 мас. % этилацетата	Гомогенный $T = 71.8^{\circ}\text{C}$ 69.2 мас. % этилацетата [6–9]
этилацетат–изопропанол	0.74	5.75	Гомогенный $T = 73.94^{\circ}\text{C}$ 72.50 мас. % этилацетата	Гомогенный $T = 75.3^{\circ}\text{C}$ 75 мас. % этилацетата [6–9]
этилацетат–вода	1.38	4.59	Гетерогенный $T = 70.89^{\circ}\text{C}$ 91.4 мас. % этилацетата	Гетерогенный $T = 70.4^{\circ}\text{C}$ 91.9 мас. % этилацетата [6–9]
этанол – вода	0.21	0.38	Гомогенный $T = 78.05^{\circ}\text{C}$ 95.6 мас. % этанола	Гомогенный $T = 78.2^{\circ}\text{C}$ 9 мас. % этанола [6–9]
этилацетат–этанол–вода			Гомогенный $T = 70.46^{\circ}\text{C}$ 84.1 мас. % эфира, 8.6 мас. % этанола и 7.3 мас. % воды	Гомогенный $T = 70.3^{\circ}\text{C}$ 83.2 мас. % эфира, 9 мас. % этанола и 7.8 мас. % воды [6–9]

$$Q_k = \frac{A_{\omega_k}}{2.5 \times 10^9}. \quad (6)$$

Для группы бора В были взяты величины $R_k = 0.9371$, $Q_k = 0.9809$ [22], для остальных групп использовались стандартные значения геометрических параметров [32].

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности в групповых моделях представляется суммой вкладов групп, которые характеризуются параметром группового взаимодействия a_{mn} :

$$\psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right). \quad (7)$$

Для каждого взаимодействия между группами n и m используется два параметра a_{mn} и a_{nm} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В задачи проведенных исследований входило экспериментальное подтверждение влияния АЭБК на относительную летучесть компонентов исследуемых смесей и получение достаточного количества экспериментальных данных по условиям фазового равновесия пар–жидкость (ТРХУ-данных), позволяющих определить значения неизвестных энергетических параметров эфирной группы СОО с группой бора В. В работе [22] было показано, что для определения параметров модели UNIFAC достаточно экспериментальных данных, полученных для АЭБК с одним типом гликоля, например АЭБК. Эти параметры будут обеспечивать удовлетворительную точность расчета фазового равновесия в рассматриваемых си-

стемах при замене АЭБК на АЭБК, полученных с использованием других гликолей.

Для корректного анализа влияния АЭБК на относительную летучесть компонентов исследуемой в работе смеси и определения адекватных значений неизвестных параметров по ТРХУ данным, необходимо, чтобы модель UNIFAC адекватно описывала условия фазового равновесия в бинарных смесях этилацетат–этанол, этилацетат–изопропанол, этанол–вода, этилацетат–вода. Удовлетворительная точность описания ТРХУ данных моделью UNIFAC для системы этанол–вода была показана в работе [22]. Здесь была проверена точность описания моделью UNIFAC ТРХУ данных для остальных бинарных смесей и тройной смеси этилацетат–этанол–вода (табл. 1).

Средняя ошибка рассчитывалась по формуле:

$$\Delta = (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}) / X_{\text{exp}} \times 100, \%. \quad (8)$$

Из табл. 1 видно удовлетворительное описание моделью UNIFAC концентраций, температур и азеотропных точек.

Для проверки адекватности модели UNIFAC по описанию области расслоения результаты расчета сравнивались с литературными данными [33–35] при температурах 20–25°C в тройной системе этилацетат–этанол–вода. В тройных системах этилацетат–этанол–вода расслоение происходит из-за ограниченной растворимости воды и эфира.

Результаты сравнения расчета и экспериментальных данных по области расслоения приведены на рис. 2, согласно которому результаты рас-

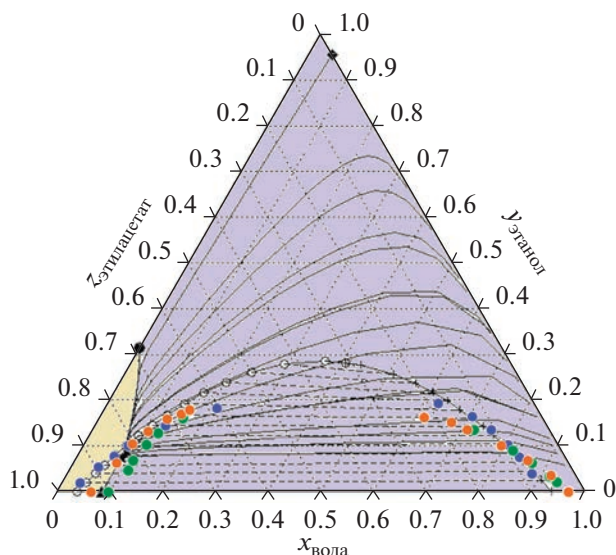


Рис. 2. Линии остаточных концентраций и область расслоения в смеси этилацетат–этанол–вода: синие круги [34], оранжевые круги [35], зеленые круги [33], линия – расчет по модели UNIFAC.

чета по модели UNIFAC достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 2 так же показаны рассчитанные с использованием модели UNIFAC линии остаточных концентраций. Видно, что трехкомпонентная смесь этилацетат–этанол–вода относится к классу 1.0-1.a по классификации Серафимова, которая включает 25 классов допустимых топологических структур диаграмм по парожидкостному равновесию для тройных смесей [36, 37]. Она содержит четыре особые точки, три бинарных азеотропа и один тройной, который разбивает диаграмму на две области дистилляции, разделенные линиями, соединяющими точку тройного азеотропа и бинарных азеотропов этилацетат–вода и этилацетат–этанол. Во второй дистилляционной области поведение дистилляционных линий не имеет особенностей и соответствует распределению чистых компонентов по летучестям (этилацетат–этанол–вода). Поэтому для надежной оценки влияния АЭБК на условия парожидкостного равновесия в исследуемой смеси по процессу открытого испарения был взят начальный состав, принадлежащий первой дистилляционной области: 0.8504 мас. доли этилацетата, 0.0966 мас. доли этанола, 0.053 мас. доли воды.

На основе метода открытого испарения была выполнена оценка влияния АЭБК на относительную летучесть выбранной смеси этилацетат–этанол–вода. На рис. 3–4 представлены линии остаточных концентраций, полученных для данной смеси при добавлении АЭБК в количестве 60 мас. %.

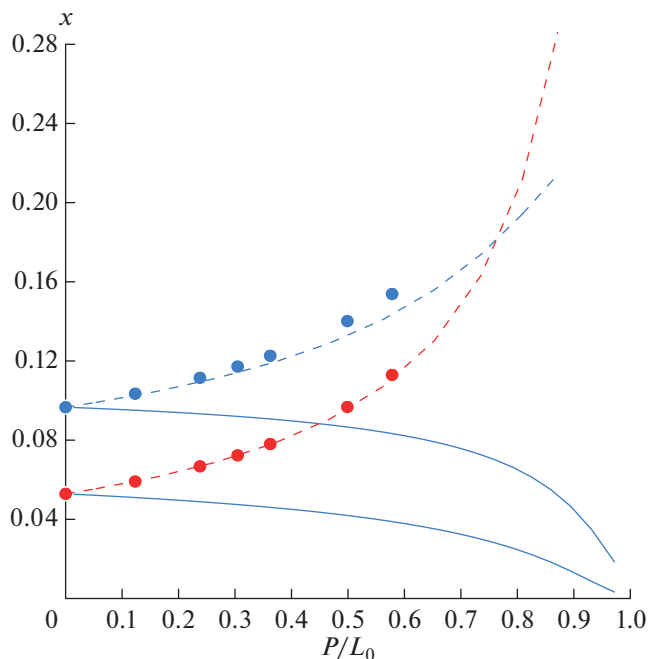


Рис. 3. Кривые остаточных концентраций для смеси этилацетат–этанол–вода–АЭБК: геометрические фигуры – экспериментальные данные (синие круги – этанол, красные круги – вода); расчет по модели UNIFAC (табл. 3): для смеси без АЭБК – сплошные линии, с добавлением АЭБК 60 мас. % – пунктирные линии.

Как видно из представленных рисунков, добавление АЭБК в смесь этилацетат–этанол–вода уменьшает относительную летучесть этанола и воды (рис. 3) и увеличивает относительную летучесть этилацетата (рис. 4), что приводит к его более быстрому истощению в кубе. Такое поведение линий открытого испарения является следствием исчезновения азеотропной точки в присутствии АЭБК.

Для определения энергетических параметров группы ССОО с группой бора В необходимы данные по парожидкостному равновесию для растворов, в которых присутствуют этилацетат и АЭБК. Так как АЭБК по сравнению с этилацетатом можно считать не летучим, ТРХУ-данные для бинарной смеси этилацетат – АЭБК являются недостаточно информативными для надежного определения параметров. Поэтому были использованы ТРХУ-данные для трехкомпонентных смесей. При этом принимались во внимание следующие факторы: бинарная смесь этилацетат–вода расслаивается, что затрудняет экспериментальные исследования; этанол высокой чистоты является труднодоступным. Вследствие этого неизвестные параметры модели UNIFAC были определены по ТРХУ данным для смеси этилацетат–изопропанол–АЭБК, так как изопропанол высокой чистоты

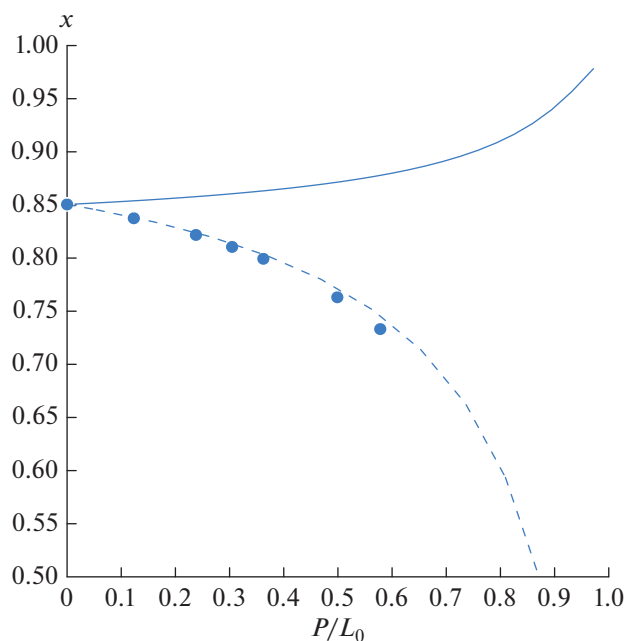


Рис. 4. Кривые остаточных концентраций для смеси этилацетат—этанол—вода—АЭБК: геометрические фигуры — экспериментальные данные (этилацетат), расчет по модели UNIFAC (табл. 3); для смеси без АЭБК — сплошные линии, с добавлением АЭБК 60 мас. % — пунктирные линии.

ты является более доступным по сравнению с этанолом, а его групповой состав (по виду групп) не отличается от этанола.

Измерение условий фазового равновесия пар—жидкость в трехкомпонентной системе этилацетат—изопропанол—АЭБК осуществлялось на эбулиометре при атмосферном давлении. Эксперимент проводился для двух концентраций АЭБК (20 и 60 мас. %). Для каждой из этих концентраций было измерено порядка 8–9 точек с различным соотношением этилацетат—изопропанол. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 5–6 и в табличном виде (табл. 2). Из рис. 5–6 видно, что добавление АЭБК в систему этилацетат—изопропанол увеличивает концентрацию этилацетата в паровой фазе. Азеотропная точка пропадает при содержании АЭБК более 20 мас. %.

По полученным экспериментальным ТРХУ данным (табл. 2) определялись энергетические параметры модели UNIFAC взаимодействия групп В с эфирной группой ССОО. Эти параметры отражают межмолекулярное взаимодействие этилацетата с АЭБК. Для определения параметров взаимодействия группы В с эфирной группой ССОО использовался метод наименьших квадратов. Средняя ошибка по температуре составила 2.8 мас. %, по концентрации 4.5 мас. %. Полученные значения параметров приведены в табл. 3.

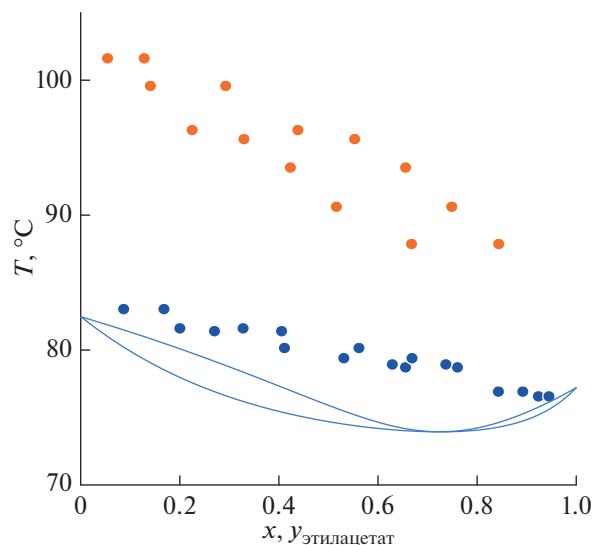


Рис. 5. Диаграмма ТХУ для системы этилацетат—изопропанол—АЭБК: сплошная линия — АЭБК 0%, синие круги — АЭБК 20 мас. %, оранжевые круги — АЭБК 60 мас. %).

Расчетным путем проверялось влияние АЭБК на бинарную смесь этилацетат—этанол. На рис. 7 представлены результаты моделирования фазового равновесия пар—жидкость для системы этилацетат—этанол в присутствии АЭБК. Видно, что в системе этилацетат—этанол азеотроп исчезает при добавлении АЭБК порядка 60 мас. %. Этилацетат в присутствии АЭБК становится легколетучим компонентом во всем диапазоне концентраций смеси.

Таким образом, добавление АЭБК в бинарные смеси этилацетат—изопропанол, этилацетат—этанол делает этилацетат в этих смесях легколетучим компонентом. Можно надеяться, что добавление АЭБК в трехкомпонентную систему этилацетат—этанол—вода даст возможность убрать все азеотропы и разделять эту смесь с использованием экстрактивной ректификации.

Адекватность определенных параметров модели UNIFAC (табл. 3) проверялась путем сравнения рассчитанных и экспериментальных линий остаточных концентраций для смеси этилацетат—этанол—вода в присутствии АЭБК, результаты которого представлены на рис. 3–4. Рассчитанные значения были получены путем решения уравнения открытого испарения [24]. Как видно из рисунка, экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются.

Далее, используя математическое моделирование, было исследовано влияние АЭБК на трехкомпонентную смесь этилацетат—этанол—вода. На рис. 8 приведены рассчитанные кривые остаточных концентраций для смеси этилацетат—этанол—вода при добавлении АЭБК 60 мас. %. Со-

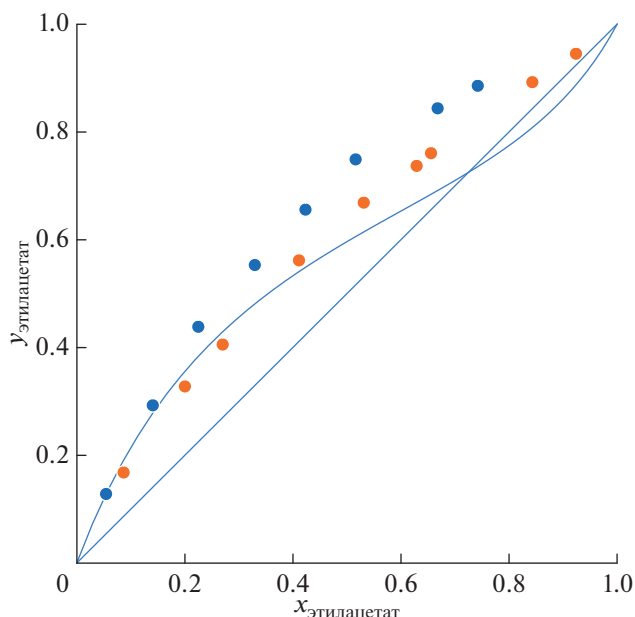


Рис. 6. УХ диаграмма для смеси этилацетат–изопропанол–АЭБК: сплошная линия – бинарная смесь АЭБК 0%, оранжевые круги – АЭБК 20 мас. %, синие круги – АЭБК 60 мас. %.

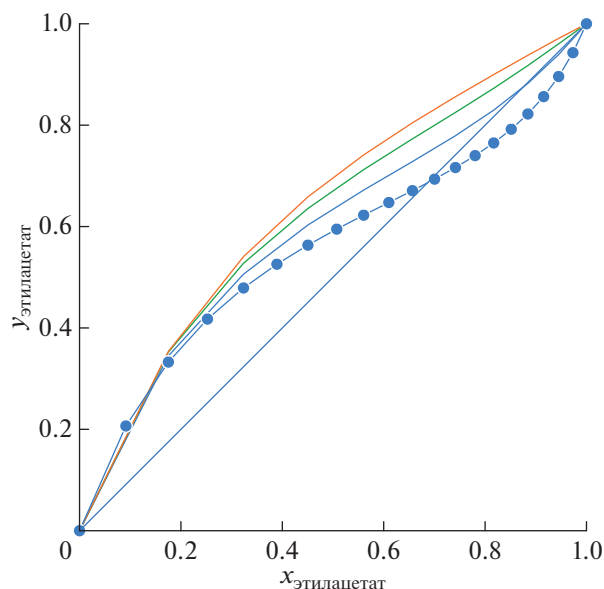


Рис. 7. УХ дигарамма для системы этилацетат–этанол–АЭБК. Линии – расчет по модели UNIFAC (табл. 3), точки экспериментальные данные [38]. Концентрация АЭБК: точки, синяя линия – 20 мас. %, зеленая линия – 40 мас. %, оранжевая линия – 60 мас. %.

гласно рис. 8, без АЭБК дистилляционные линии стремятся к чистому этилацетату, а при добавлении АЭБК линии стремятся в противоположном направлении. Следовательно, добавление АЭБК в тройную смесь этилацетат–этанол–вода приводит к разрушению трех бинарных азеотропов и тройного азеотропа соответственно, что говорит об эффективности применения АЭБК в качестве экстрагента. При этом, легколетучим компонентом становится этилацетат, труднолетучим – вода, а этанол занимает среднее положение по летучести.

Технологическая схема для разделения смеси этилацетат–этанол–вода с использованием АЭБК. На рис. 9 представлена классическая технологическая схема разделения трехкомпонентной смеси этилацетат–этанол–вода с использованием в качестве экстрагента АЭБК. В первой ректификационной колонне К-I из разделяемой смеси выделяется этилацетат, который уходит с дистиллятом. Из куба колонны К-I удаляется смесь этанола с водой и экстрагентом. Далее эта трехкомпонентная смесь подается в ректификационную колонну К-II, где происходит отделение этанола, который концентрируется в дистилляте. Смесь экстрагента с водой из куба колонны К-II удаляется и направляется в аппарат простой перегонки К-III, где при пониженном давлении регенерируется АЭБК, а с дистиллятом уходит вода. Поток регенерированного АЭБК разделяется на два для подачи на первые тарелки в колонны К-I и К-II.

Моделирование данной технологической схемы проводилось в среде ChemCad 6.5. Процесс ректификации в колонне рассчитывался по модели теоретической тарелки, допущение о постоянстве мольных потоков пара и жидкости не использовалось. Условия фазового равновесия пар–жидкость описывались моделью UNIFAC.

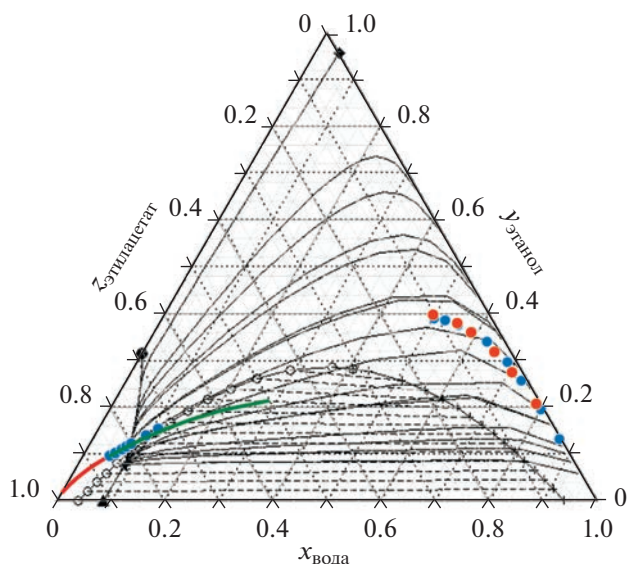


Рис. 8. Кривые остаточных концентраций для смеси этилацетат–этанол–вода. Линии АЭБК 0 мас. %, точки – АЭБК 60 мас. %.

Таблица 2. Экспериментальные ТРХУ-данные для смеси этилацетат–изопропанол–АЭБК

$T, ^\circ\text{C}$	P мм рт. ст.	X_{IPA}	$X_{\text{ЭЦ}}$ мас. дол	Y_{IPA}	$Y_{\text{ЭЦ}}$ мас. дол
АЭБК 0.6 мас. дол					
84.98	760	0.09	0.25	0.11	0.88
87.85	760	0.11	0.23	0.15	0.84
90.61	760	0.16	0.18	0.25	0.75
93.52	760	0.21	0.15	0.34	0.65
95.62	760	0.23	0.11	0.45	0.55
96.29	760	0.27	0.08	0.56	0.44
99.56	760	0.30	0.05	0.70	0.30
101.61	760	0.33	0.02	0.87	0.13
АЭБК 0.2 мас. дол					
76.56	760	0.06	0.71	0.05	0.94
76.91	760	0.12	0.65	0.11	0.89
78.71	760	0.26	0.49	0.24	0.76
78.93	760	0.28	0.48	0.26	0.74
79.39	760	0.36	0.41	0.33	0.67
80.14	760	0.45	0.31	0.44	0.56
81.39	760	0.56	0.20	0.60	0.40
81.60	760	0.62	0.15	0.67	0.32
83.03	760	0.71	0.06	0.83	0.17

Таблица 3. Энергетические параметры взаимодействия групп

Group- m	Group- n	a_{mn}	a_{nm}
B	CCOO	−176.49	981.00

Отсутствующие в базе параметры группы бора брались из работы [22] и табл. 3. Условиями моделирования было получение этилацетата, этанола и воды чистотой не менее 99%. В расчетах варьировалось число тарелок в колонне, тарелка питания и флегмовое число. Соотношение экстрагент-

та к питанию в первой колонне было принято 1.25 : 1, что обеспечивало концентрацию АЭБК в жидкой фазе порядка 60 мас. %.

Результаты расчета основных параметров технологической схемы (рис. 9) представлены в табл. 4.

Согласно данным, представленным в табл. 4, полученные результаты свидетельствуют об эффективности предлагаемого метода разделения в трехкомпонентной смеси этилацетат–этанол–вода с используемым в качестве экстрагента АЭБК(ТЭГ). Показатели чистоты выделяемых компонентов: этилацетат – 99.16 мас. % (поток 2),

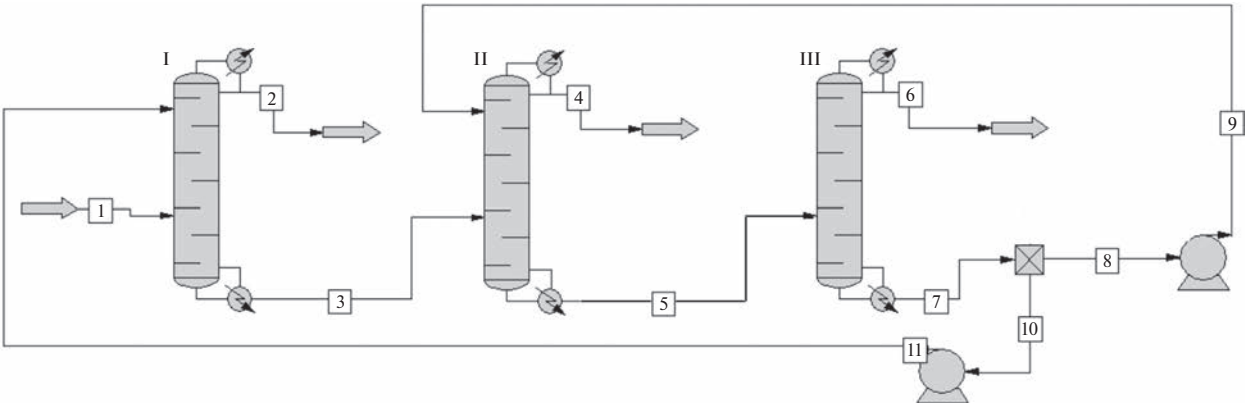


Рис. 9. Технологическая схема получения этилацетата с малым содержанием воды и последующей регенерацией экстрагента АЭБК.

Таблица 4. Результаты расчета основных параметров технологической схемы разделения смеси этилацетат—этанол—вода

Поток	Этилацетат, мас. дол	Этанол, мас. дол	Вода, мас. дол	АЭБК, мас. дол	T , °C	P , бар	Расход, кг/ч
1	0.85	0.1	0.05	0	75	1	100
2	0.9916	0.0046	0.0038	0	70.334	1	85.71
3	0.00005	0.0583	0.0467	0.89495	131.61	1	164.45
4	0.00085	0.99525	0.0039	0	77.902	1	9.62
5	0	0.0001	0.0476	0.9523	160.337	1	164.3
6	0	0.0041	0.9959	0	45.395	0.1	4.66
7	0	0	0.02	0.98	117.138	0.1	159.63
8	0	0	0.02	0.98	117.138	0.1	9.57
9	0	0	0.02	0.98	117.33	1	9.57
10	0	0	0.02	0.98	117.138	0.1	150.06
11	0	0	0.02	0.98	117.33	1	150.16

этанол — 99.53 мас. % (поток 4), вода — 99.59 мас. % (поток 6).

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что АЭБК является перспективным экстрагентом для дистилляционного разделения бинарных и трехкомпонентных смесей, состоящих из этилацетата, этанола и воды. К достоинствам АЭБК можно отнести чрезвычайно малую летучесть, возможность молекулярной модификации за счет использования в синтезе различных гликолей, а также высокую степень влияния на относительную летучесть компонентов исследуемой смеси. Было показано, что бинарные и тройные азеотропы в этой системе исчезают при добавлении АЭБК.

Для моделирования условий фазового равновесия пар—жидкость по собственным экспериментальным данным определены неизвестные ранее энергетические параметры модели UNIFAC, описывающие взаимодействия групп В с эфирной группой СООО. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными ТРХУ данными и кривыми остаточных концентраций показали удовлетворительное согласие.

С учетом данных, представленных в наших предыдущих работах [22, 23], полученная матрица параметров UNIFAC позволяет с удовлетворительной точностью рассчитывать и прогнозировать коэффициенты активности рассматриваемых компонентов в смеси с АЭБК различного молекулярного строения. Это дало возможность использовать модель UNIFAC для расчета и поиска оптимальных схем экстрактивной ректификации смеси этилацетат—этанол—вода.

Предложена технологическая схема разделения трехкомпонентной смеси этилацетат—этанол—вода экстрактивной ректификацией с последующей регенерацией экстрагента. Показано, что требуемое содержание этилацетата и спирта ≥ 99 мас. % в дистилляте, может быть получено при содержании экстрагента 60 мас. %. Это говорит о высокой разделительной способности АЭБК по отношению к смесям состоящих из этилацетата, этанола и воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-01261-22-00 “Энергосберегающие процессы разделения жидких смесей для регенерации промышленных растворителей”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

y_i	состав дистиллята
x_i	состава кипящей смеси
P_i	масса дистиллята
L_i	масса кипящей смеси
L_0	исходное количество смеси
n	количество отобранных проб дистиллята
γ	коэффициент активности
P^s	давление насыщенных паров чистого компонента
P	давление в системе
R	параметр группового объема
Q	параметр групповой поверхности
$V\omega_k$	групповой объем Ван-дер-Ваальса
$A\omega_k$	площадь поверхности Ван-дер-Ваальса

a_{mn}, a_{nm} параметры энергетического взаимодействия
 T температура

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Liu W.B., Tan S.Y. Present situation and trend of technology of ethyl acetate // *Applied Science and Technology*. 2003. V. 3. P. 51.
2. Hu W.W., Zhang X.H., Zhang Q.G., Liu Q.L., Zhu A.M. Pervaporation dehydration of ethyl acetate mixtures using poly (vinyl alcohol)–silica hybrid membranes // *J. Applied Polymer Science*. 2012. V. 126. № 2. P. 778.
<https://doi.org/10.1002/app.36962>
3. Zhang X.H., Qing L.L., Ying X., Zhu A.M., Chen Yu, Zhang Q.G. Pervaporation dehydration of ethyl acetate/ethanol/water azeotrope using chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) blend membranes // *J. Membrane Science*. 2009. 327. № 1–2. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.034>
4. Otera J., Nishikido J. Esterification: methods, reactions, and applications. 2nd completely rev. and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. P. 374.
5. Справочник нефтехимика. Т. 1 / Под ред. Огородникова С.К. Л.: Химия, 1978.
6. Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed. NY: McGraw-Hill, 1923. P. 1919.
7. Bruno Thomas J., Haynes, William M., Lide David R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 44th ed. Город: издательство. Год. P. 2643.
8. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник / Под ред. Когана В.Б. Л.: Химия, 1971. С. 848.
9. Gmehling J., Menke J., Krafczyk J., Fischer K. Azeotropic Data. N.Y.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 1994.
10. Bastidas P.A., Gil I.D., Rodríguez G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation // *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 20th. 2010.
11. Lei L. A combined process of salt extraction with azeotropic distillation for separation of acetic acid–water mixture // *A Novel Process for Purification of Ethyl Acetate Petrochem. Technol.* 1990. V. 11. P. 749.
12. Zhang Z., Zhang W., Yang Z., Cui X. Solvent for separating ethyl acetate–ethanol by extractive distillation // *J. Chemical industry and engineering-China*. 2004. V. 55. № 2. P. 226.
13. Xu X.E. Advance in Catalytic Distillation // *Petrochem. Technol.* 1989. V. 18. P. 642.
14. Lei Z., Li C., Chen B. Extractive Distillation: A Review // *Sep. Purif. ReV.* 2003. V. 32. P. 121.
15. Gu Z., Zhi H., Ma Z., Yao H. Study on composite extractive distillation of ethyl acetate–ethanol–water // *Computers and applied chemistry*. 2005. V. 22. № 6. P. 466.
16. Zhang D.L., Deng Y.F., Li C.B., Chen J. Separation of Ethyl Acetate–Ethanol Azeotropic Mixture Using Hydrophilic Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 1995.
<https://doi.org/10.1021/ie070658m>
17. Chen J., Deng Y.F., Zhang D.L. Method for extracting and separating ethyl acetate–ethanol system using ion liquid. Patent 1962571 A. Китай. 2007.
18. Hasanoglu A., Salt Y., Keleşer S., Özkan S., Dincer S. Pervaporation separation of ethyl acetate–ethanol binary mixtures using polydimethylsiloxane membranes // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2005. V. 44. № 3. P. 375.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.06.001>
19. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control // *Chemical Engineering Research and Design*. 2019. V. 141. P. 229.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
20. Lei Z. et al. Extractive distillation with ionic liquids: a review // *AIChE J.* 2014. V. 60. № 9. P. 3312.
<https://doi.org/10.1002/aic.14537>
21. Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khayrullina A.R., Malygin A.V., Dulmaev S.E., Davletbaeva A.R., Mukhametzyanov T.A. Organoboron ionic liquids as extractants for distillation process of binary ethanol + water mixtures // *Processes*. 2020. V. 8. № 5. P. 628.
<https://doi.org/10.3390/pr8050628>
22. Klinov A.V., Malygin A.V., Khayrullina A.R., Dulmaev S.E., Davletbaeva I.M. Alcohol Dehydration by Extractive Distillation with Use of Aminoethers of Boric Acid // *Processes*. 2020. V. 8. № 11. P. 1466.
<https://doi.org/10.3390/pr8111466>
23. Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khayrullina A.R., Malygin A.V., Madaminov N.V. Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile–Ethanol–Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid // *Processes*. 2022. V. 10. № 10. P. 2125.
<https://doi.org/10.3390/pr10102125>
24. Gmehling J., Kleiber M., Kolbe B., Rarey J. Chemical Thermodynamics for Process Simulation / Weinheim, Germany: WILEY-VCH. 2019. P. 808.
25. Swietoslawski W. Azeotropy and Polyazeotropy. NY: Macmillan Company, 1963.
26. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. Group–contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // *AIChE J.* 1975. V. 21. № 6. P. 1086.
<https://doi.org/10.1002/aic.690210607>
27. Морачевский А.Г., Куранов Г.Л., Балашова И.М., Пиотровская Е.М., Пукинский И.Б., Алексеева М.В., Викторов А.И., Смирнова Н.А., Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия. 1989.
28. Li Z. et al. Prediction of phase equilibria in tributyl phosphate extraction system using the unifac group contribution method // *Thermochimica acta*. 1990. V. 169. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80155-r](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80155-r)
29. <http://ddbonline.ddbst.com/DBSearch/onlinedboverview.exe>
30. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, 1987. P. 753 ISBN 10:0070517991.
31. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // *AIChE j.* 1975. V. 21. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
32. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii // *The J. Physical Chemistry*. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
33. Arce A., Alonso L., Vidal I. Liquid–liquid equilibria of the systems ethyl acetate + ethanol + water, butyl acetate + ethanol + water, and ethyl acetate + butyl acetate + water // *J. Chemical Engineering of Japan*. 1999.

- V. 32. № 4. P. 440.
<https://doi.org/10.1252/jcej.32.440>
34. *Beech D.G., Glasstone S.* Solubility influences. Part V. The influence of aliphatic alcohols on the solubility of ethyl acetate in water // *J. Chemical Society*. 1938. P. 67.
35. *Lin H., Yeh Ch., Hong G., Lee M.* Enhancement of liquid phase splitting of water + ethanol + ethyl acetate mixtures in the presence of a hydrophilic agent or an electrolyte substance // *Fluid phase equilibria*. 2005. V. 237. № 1–2. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.08.009>
36. *Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S.* // *Acta chim. Hungar.* 1971. V. 69. P. 383.
37. *Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S.* Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // *Chemical engineering science*. 2003. V. 58. № 10. P. 1903.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6)
38. *Qunsheng Li, Jiguo Zhang, Zhigang Lei, Jiujuan Zhu, and Fengying Xing.* Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate // *J. Chem. Eng. Data* 2009. V. 54. № 2. P. 193.
<https://doi.org/10.1021/je800175s>

УДК 621

ЭНЕРГОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ КАК РЕЗОНАНСНО-ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

© 2023 г. И. Н. Дорохов*

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

**e-mail: indorokhov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.09.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Развенчан миф об особой квантовой механике, отличающейся от классической механики. На самом деле есть раздел классической механики, относящийся к волновой теории, в которой рассматривается частицеподобная волна, а не частица, обладающая свойствами волны. Новая квантовая механика, свободная от лишних сущностей, допущений и гипотез, позволяет избавиться от многих накопившихся противоречий в теоретической физике, физической химии, квантовой химии и расширяет методологическую базу инженерных дисциплин, открывая новые способы и приемы решения практических задач, что показано на примере рассмотрения химической связи как резонансно-избирательного взаимодействия.

Ключевые слова: осциллятор вещества, осциллятор окружающей среды, энергия, система, состояние, силы, потоки

DOI: 10.31857/S0040357123060027, **EDN:** FOBAYN

ВВЕДЕНИЕ

С позиций системно-энергодинамического подхода существующее квантово-механическое объяснение строения атомов химических элементов на основе планетарной модели Резерфорда–Бора (излагаемое в любом учебнике по физике и физической химии), нуждается в принципиальном пересмотре, в первую очередь потому, что электрон не является точечным объектом, имея размеры, превосходящие на три порядка размеры атомного ядра [1–7]. Поэтому электрон не может вращаться вокруг ядра атома, как это принято копенгагенской моделью атома. В атоме в принципе не существуют ни электронные орбиты, ни орбитали. Кроме того, характеристики детерминированного электрона в атоме не могут зависеть от квантовых чисел в формуле, сконструированной Ридбергом, и являющихся следствием решения абстрактно-формального уравнения Шредингера. Энергетические уровни электронов в этом уравнении не могут быть характеристиками самих электронов, так как принимают достаточно малые по сравнению с энергией электрона и к тому же отрицательные значения. Ограниченность применения методов традиционной квантовой механики для описания химических процессов, вытекающих из свойств и структуры электронных оболочек атомов, осознается в последние десятилетия многими крупными учеными. Отмечаются

многочисленные несоответствия, имеющие место при объяснении химических явлений в рамках квантовой химии. В частности, констатируется, что “идеальные совпадения квантово-химических расчетов с экспериментальными данными говорят не о корректности теории, а о неограниченных подгоночных расчетных возможностях квантовой химии” [8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Осцилляторы вещества и окружающей среды. До сих пор физика, термодинамика, физическая химия и другие науки изучали передачу энергии в вещественной (структурированной) части материи, которая составляет не более 5% Вселенной. Основная передача энергии происходит в остальной скрытой массе неструктурированной материи, единственная форма движения которой колебательная со сплошным (континуальным) спектром, что обуславливает ее невидимость (отсюда термин “темная” материя) [9]. Поэтому окружающую среду в виде неструктурированной материи (предвещества) естественно считать сплошным (континуальным) множеством осцилляторов с фоновым частотным спектром. Осцилляторы предвещества представляют собой бегущие волны, переносящие энергию. Излучатели, т.е. осцилляторы вещества в виде структурированных форм барионной материи (электронов,

протонов, нейтронов, атомов, молекул, наночастиц, клеток растений и живых организмов) преобразуют энергию предвещества в другие ее формы в виде замкнутых (стоячих) волн, число которых счетно [4, 6, 10, 11]. Колебания осцилляторов вещества передается окружающей среде, модулируя в ней бегущие волны со спектром, отличным от сплошного (фонового), что делает структурированное вещество видимым (“светлым”). Для наблюдателя структурированная материя воспринимается различными излучениями: световым, тепловым, электромагнитным, рентгеновским, хемилюминесценцией, фотолюминесценцией, электролюминесценцией, радиантными, торсионными, микролептонными, хрональными, биополями и др.

Аналитическая модель возникновения осцилляторов вещества в виде электрона, протона и нейтрона из предвещества впервые построена Н.А. Магницким (2010) [5–7]. Им предложен механизм взаимодействия вещества и предвещества в виде свертки бегущей волны в замкнутую волну удвоенного периода, в результате которой появляются две элементарные частицы с массой и противоположными спинами. Показано, что электрон является первой простейшей бифуркацией удвоения периода из бесконечного каскада бифуркаций согласно универсальной теории Фейгенбаума–Шарковского–Магницкого (ФШМ) [7]. По этой теории найденные элементарные частицы далеко не исчерпывают возможного набора элементарных частиц, которые могут появиться в бесконечном количестве в результате бифуркаций в нелинейной системе уравнений динамики движения предвещества. Отсюда вытекают два важных следствия: структурированная материя рождается из неструктурированной непрерывно, как и обратный самопроизвольный (радиоактивный) распад барионной материи; попытки экспериментального обнаружения как наиболее простой (самой элементарной), так и наиболее сложной из элементарных частиц бесперспективны. Вместо представления элементарной частицы точечной, как это принято сейчас, построен вариант внутренней структура элементарных частиц, а также атомов и молекул вещества. Это позволило с позиций классической механики дать аналитическое описание структуры атомов всех химических элементов таблицы Д.И. Менделеева (надежно подтвержденное экспериментально), а самой таблице Д.И. Менделеева вернуть ее первоначальный вид, который был существенно искажен многочисленными подгонками под надуманные постулаты и допущения традиционной квантовой теории.

В повседневной практике человек столкнулся прежде всего со световым и тепловым излучением, поэтому они стали в первую очередь предметом его изучения. Многочисленные природные

явления электромагнетизма привели к понятию электромагнитного излучения, проявлениями которого стали считать свет и тепло. Однако фактов, свидетельствующих о существовании излучений неэлектромагнитной природы накопилось настолько много, что, выражаясь словами академика В.А. Трапезникова, “отмахиваться от них нельзя, не рискуя погубить науку” [12].

С позиций энергодинамики разнообразные излучения различимы по последствиям и не сводятся одно к другому, как и все природные процессы, а взаимодействие между неструктурированным и структурированным веществом носит силовой характер [9]. В частности, это проявляется в равновесии вещества и предвещества на любой частоте ν и в его нарушении. Детальное равновесие системы “вещество—предвещество” означает соблюдение равенства потенциала какого-либо i -го структурированного элемента вещества ψ_i , излучающего на частоте ν_i , и соответствующего потенциала колебаний предвещества $\tilde{\Psi}$, (или обращения в нуль градиента потенциала на границе между ними). При этом равновесие носит динамический характер, вследствие чего поле потенциала ψ_i , распознаваемое (детектируемое) прибором в структурированном веществе, определяет индивидуальный амплитудно-частотный “портрет” этого вещества. Колебания вещества модулирует колебания в предвеществе и благодаря отсутствию в нем диссипации могут быть перенесены на любые расстояния (в этом суть квантовой запутанности). Колебания предвещества воздействует только на те частицы вещества (осцилляторы вещества), которые имеют близкие к резонансным частоты собственных колебаний.

Ввиду континуальности множества мод колеблющегося предвещества взаимодействие идет во всем спектре частот, характерных для структурных элементов вещества. Например, свет — это часть диапазона колебаний предвещества, которая находится в резонансе с колебаниями электронов вещества и проявляется в нем в виде оптических эффектов. В общем же случае волны предвещества вступают в резонанс с любыми структурными элементами вещества, различающимися не только зарядом, но и спином, массой, моментом инерции и т.п. Часть этих колебаний веществом рассеивается в виде теплового излучения. В рентгеновском диапазоне частот волны предвещества взаимодействуют с веществом значительно слабее, так что многие вещества, в том числе металлы, оказываются для них почти прозрачными. На них не действуют электромагнитные экраны, однако их упорно приписывают электромагнитным волнам. На других частотах волны предвещества вызывают фотоэффект, ионизацию, диссоциацию, фотосинтез, фотоядерные реакции и т.п. Надо подчеркнуть, что любое излучение — это не пере-

нос энергии “после того, как она покинула одно тело и еще не достигла другого”, как представлял это Максвелл [13], а процесс превращения энергии из одной формы в другую и последующий его перенос волнами материального носителя.

Итак, предвещество — это упорядоченная материальная система, обладающая единственной колебательной формой движения, обеспечивающей только перенос энергии, а превращение энергии — результат взаимодействия осцилляторов предвещества (бегущих волн) и вещества (стоячих волн). Взаимодействие между ними проявляется в виде модуляции волн предвещества волнами вещества. Любое излучение есть процесс превращения энергии вещества в энергию предвещества с присущими ему свойствами с последующим переносом и частичным восстановлением этих свойств в исходной форме в приемнике излучения. В частности, излучению не обязательно обладать электромагнитными свойствами, чтобы переносить в пространстве электромагнитную энергию вещества — для этого ему достаточно колебаний плотности несущей среды, которые будут вновь преобразованы в электромагнитную энергию в детекторе или любом другом приемнике этого вида энергии.

В том, что открытые Г. Герцем волны, не сводятся к электромагнитным, пытался убедить его Н. Тесла, который в своих экспериментах обнаружил особую радиантную форму энергии, явно не электромагнитную. Для этого он в 1889 г. совершил вояж из Америки в Европу к Г. Герцу, но тот был уже безнадежно болен. Именно стремление свести все излучения к одному электромагнитному обусловило раскол в физике в начале XX в. Физика светового излучения создавалась трудами Т. Юнга, Х. Гюйгенса, О. Френеля, теплового — Г. Кирхгофа, Р. Клаузиуса, М. Планка, электромагнитного — Дж. Максвелла, М. Фарадея, Г. Герца и многих других ученых. Упомянутый раскол в физике связан с попытками создать единую теорию излучений. Одни исследователи объясняли излучение с позиций корпускулярной модели строения вещества, другие — континуальной модели сплошной среды. Позиции первых существенно укрепились с открытием эффекта Комптона [14], фотоэффекта [15, 16] и его релятивистской трактовки А. Эйнштейном [17], позиции вторых — после обнаружения у электрона волновых свойств (дифракции) [18], открытия радиантной энергии Н. Теслы [19], а также уединенных структурно устойчивых волн “возвышения” (солитонов), обладающих частицеподобными свойствами [20, 21]. Выяснилось, что солитоны возникают не только на поверхности жидкости, но и в слоистой жидкости, в плазме, в оптических и газовых средах, в нервных тканях, космосе. Стало ясно, что правильнее говорить не о волновых свойствах частиц, а о частицеподобных свойствах

волн. В энергодинамике принята вторая точка зрения, как и мнение Э. Шредингера: “...вообще существуют только волны. Как свет, так и то, что раньше принималось за частицы, на самом деле являются волнами. Значит, вообще не существует частиц, и материю, которую раньше считали себе как состоящую из волн. Это в значительной степени способствовало бы достижению единства нашей картины мира” [22], а также астрофизика Д. Джинса: “в природе существуют волны и только волны: замкнутые волны, которые мы называем материей, и незамкнутые волны, которые мы называем излучением или светом” [23, 24]. С развитием наблюдательной астрономии было обнаружено, что волны плотности материи возникают и в так называемом “космическом вакууме” (пространстве с плотностью порядка 10^{-27} г/см³). Они проявляются не только в виде “ударных волн” (обнаруженных телескопом “WISE” впереди звезды “Zeta Ophiuchi”, движущейся со скоростью 24 км/с [25]), но и в явлении “long delayed echoes” — спорадического возникновения в космической среде геоцентрически ориентированных поверхностей (“радиозеркал”), вызывающих отражение радиосигнала [26].

Традиционной квантовая механика внесла специфическое понятие “корпускулярно—волновой дуализм”. Это понятие порождено исключительно корпускулярной точкой зрения на строение материи. В волновой концепции никакого дуализма нет, ибо сами волны представляют собой поток дискретных материальных образований. Особенно это проявляется, когда такими образованиями являются односторонние импульсные периодические возмущения среды. Именно с помощью таких односторонних волн усиливающего трансмиттера Н. Тесла (1889) обнаружил особое (радиантное) излучение с признаками силового воздействия. Односторонние импульсные волны электрического тока высокой частоты (в несколько мегагерц), излучаемые трансмиттером, преобразовывались в продольные “ударные” волны окружающей среды, подобные акустическим. Они имели сверхсветовую скорость, огромную проникающую способность и ряд других необычных свойств [19]. Концентрация радиантной энергии была настолько велика, что во время эксперимента на полуострове Лонг Айленд (1903) по свидетельству очевидцев засветилось все небо над Восточной Атлантикой.

Роковая ошибка Планка. Явление переноса электромагнитного возмущения в пространстве экспериментально впервые было зафиксировано Г. Герцем (1878) в опытах с электрическим разрядником спустя 15 лет после предсказания существования электромагнитных волн Дж. Максвеллом (1860–1865). Теория и практика лучистого теплообмена создана Г. Кирхгофом (1859) рабо-

тами о тепловом равновесии, а также Дж. Стефаном и Л. Больцманом. Согласно экспериментальному закону Стефана-Больцмана (1884) лучеиспускательная способность абсолютно черного тела (АЧТ) пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры его поверхности. Однако получить аналогичный закон для произвольных тел физикам долго не удавалось. Положение осложнялось тем, что наряду с лучистым теплообменом в окружающей среде наблюдается много других излучений (таких как фотосинтез, фотоэффект, фотоионизация, фотолюминесценция, фотоакустические явления, фотоядерные реакции и т.п.), которые по своим последствиям отличаются от лучистого теплообмена, обладающего ограниченным диапазоном длин волн 0.4 до 40 мкм. В 1900 г. М. Планку удалось сконструировать удачную формулу для описания лучистого теплообмена с позиций равновесной термодинамики (другой термодинамики в то время не существовало). Она хорошо описывала экспериментальные данные в широком диапазоне температур и частот колебаний и сыграла ключевую роль в квантово-релятивистской революции в физике. Однако никакой революции не случилось бы, если к тому времени был бы разработан аппарат неравновесной термодинамики и при анализе законов излучения пользовались не термостатикой, а термокинети- кой [27].

Часть физиков начала XX столетия, вопреки резким возражениям русского физика П. Лебедева, приписали излучению в полости АЧТ определенную температуру и энтропию на том основании, что оно находится в “тепловом” равновесии со стенками полости АЧТ [28]. Излучение приняли за некую субстанцию (подобно средневековому флюиду теплорода), заполняющую воображаемую полость в АЧТ и обладающую свойствами идеального газа с определенной температурой T и энтропией S и находящейся в тепловом равновесии с оболочкой полости. При этом М. Планк выдвинул постулат квантования энергии осциллятора вещества, находясь в рамках представлений равновесной термодинамики. Согласно ему энергия осциллятора ϵ_n состоит из n неделимых частей (квантов) $\epsilon_v = h\nu$, каждая из которых пропорциональна частоте ν и может отдаваться или приобретаться только дискретными порциями, кратными натуральным числам $n = 1, 2, \dots, \infty$. При этом коэффициент пропорциональности h постулировался как универсальная величина (квант действия), не зависящая ни от природы осциллятора, ни от частоты ν и амплитуды A_v его колебаний [29]. Кроме того, во избежание “фиолетовой катастрофы” Планк, следуя закону излучения Рэлея-Джинса [30], предположил, что число осцилляторов вещества N_v , колеблющихся в бесконечно малом промежутке частот $d\nu$, по отношению к

их общему числу N уменьшается экспоненциально с увеличением числа n осцилляторов, подчиняясь при этом статистике Больцмана

$$N_v/N = \exp(-\epsilon_n/kT),$$

где k – величина, которую Планк назвал “постоянной Больцмана”. Эти допущения совместно с рядом других, противоречащих классической физике, послужили основой для сконструированного им “закона” теплового излучения. Дополнительно был принят еще ряд серьезных допущений. Во-первых, при выводе формулы Планк, раскладывая ϵ_n в ряд по n , предполагал частоту ν постоянной, поэтому такой метод усреднения не мог предотвратить “ультрафиолетовую катастрофу”. Во-вторых, предположение о существовании теплового равновесия между излучением и излучателем противоречило известному уже в то время экспериментальному факту, что процесс лучистого энергообмена не прекращается при достижении теплового равновесия между телами и продолжается до абсолютного нуля температур. В-третьих, как показал А. Эйнштейн, уже на длине волны 0.5 мкм и $T = 1700$ К энергия постулированного кванта ϵ_v в 6.5×10^7 раз превышает энергию самого осциллятора, найденную по величине внутренней энергии излучателя, что порождало еще одну проблему избыточной мощности квантов сверхвысоких частот [31]. В-четвертых, осталось не замеченным еще одно серьезное противоречие вывода Планка: энергия кванта $\epsilon_v = h\nu$ как частицы, названной впоследствии фотоном, возрастала с частотой ν . Однако это противоречило известному из теории колебаний выражению для плотности энергии волны [32]:

$$\rho_v = \rho A_v^2 \nu^2 / 2, \quad (1)$$

где ρ , A_v , ν – плотность среды распространения волны, ее амплитуда и частота.

Если взять производную от плотности энергии волн по числу волн N_v , колеблющихся на этой частоте, получим

$$\epsilon_v = d\rho_v/dN_v = \rho A_v^2 c^2 / 4\pi\nu. \quad (2)$$

Из (2) видно, что энергия одиночной волны ϵ_v с увеличением частоты уменьшается, т.е. волны становятся “мельче”, уподобляясь затухающей “ряби” на воде [33]. Именно это предотвращает “ультрафиолетовую катастрофу”, а не уменьшение числа осцилляторов N_v с частотой, как это допустил М. Планк. Кроме того, Планк не учел того, что согласно (2) энергия волны ϵ_v зависит как от амплитуды колебаний волны A_v , так и от плотности колеблющейся среды ρ .

Де Бройль, исходя из постулата Планка об универсальном кванте действия и специальной

теории относительности (СТО) А. Эйнштейна, в свою очередь, сконструировал соотношение

$$\lambda = h/mv, \quad (3)$$

где $\lambda = v/v$ — длина электромагнитной волны, “связанной” с частицей массы m , породившее понятие дуализма “частица—волна”. Это понятие нашло поддержку у большинства физиков и по сей день господствует в теоретической физике. Однако сам М. Планк до конца жизни считал проблему теплового излучения нерешенной и не оставлял попыток усовершенствовать обоснование своего закона [34].

Согласно энергодинамике излучение относится к упорядоченной форме энергообмена, что делает необходимым для его описания использование термодинамических параметров процесса, а не состояния. Тогда закон теплового излучения естественно вытекает из понятий классической физики без каких-либо предварительных постулатов, но с учетом того, что лучистая энергия переносится волнами, дискретными как во времени, так и в пространстве. При этом в формуле (3) длиной волны λ становится отношение $\lambda = h/p_v$, где p_v — импульс бегущей волны, а не абстрактного фотона. Тогда соотношение Де Бройля без надуманного понятия “универсальной” постоянной Планка и трактовки СТО, становится естественным следствием частицеподобных свойств волны.

Понятие “равновесное излучение” приписывалось исключительно тепловому излучению, занимающему ничтожную часть спектра и воспринимаемому телами как теплота из-за рассеяния энергии в материальном теле. Ошибка М. Планка заключалась в подмене стационарного состояния (обусловленного равенством падающего на АЧТ и излученного им потока лучистой энергии) тепловым равновесием, характеризующимся прекращением процесса теплообмена. Эта часть лучевой энергии (тепловое излучение) воспринимается веществом в виде рассеянной в нем тепловой энергии (анергии). Основную часть лучистой энергии вещество воспринимает как совершенную над ним упорядоченную работу (инергию) в виде упомянутых выше явлений фотосинтеза, фотоэффекта, фотолюминесценции, фотоакустических эффектов, фотоядерных реакций и т.п. Итак, излучение есть обмен между окружающей средой и телами потоками энергии разного спектрального состава, при этом возникает стационарное состояние АЧТ, характеризующееся равенством потоков излучаемой и поглощаемой энергии, что несовместимо с понятием теплового равновесия, при котором любые процессы прекращаются.

Амплитудно-частотный потенциал. С позиции энергодинамики процесс излучения подчиняется тем же законам, что и процессы теплопроводности,

электропроводности, диффузии и т.п. В самом деле, представим полную производную dp_v/dt от плотности волны в виде суммы локальной и конвективной части:

$$\begin{aligned} dp_v/dt &= (\partial p_v/\partial t)_r + (\mathbf{c}\nabla)p_v = \\ &= (\partial p_v/\partial t)_r + \rho A_b \mathbf{v} \nabla(A_b v). \end{aligned}$$

Слагаемому $\rho A_b \mathbf{v} \nabla(A_b v)$ легко придать форму произведения $\mathbf{j}_r \cdot \mathbf{X}_r$ плотности потока носителя лучистой энергии $\mathbf{j}_r = \rho A_b \mathbf{v} \mathbf{c}$ на движущую силу лучистого энергообмена $\mathbf{X}_r = -\nabla(A_b v) = -\nabla\psi_r$, где $\psi_r = A_b v$ — амплитудно-частотный потенциал, введенный В.А. Эткиным (2010) [35]. Тогда закон лучистого энергообмена записывается в единой форме с другими процессами термодинамики необратимых процессов (ТНП) в виде законов Фурье, Фика, Ома, Навье, Дарси и др. [34]:

$$\mathbf{J}_v = -L_v \mathbf{X}_v, \quad (4)$$

где $\mathbf{J}_v$ — поток энергоносителя на частоте v ; $\mathbf{X}_v = -\nabla\psi_v$; L_v — так называемый феноменологический коэффициент, аналогичный коэффициентам теплопроводности, электропроводности, диффузии и т.п. Согласно (4), монохроматический поток волн в поглощающей или рассеивающей среде распространяется в направлении убывания потенциала волны $\psi_v = \psi_r$, а его плотность $\mathbf{J}_v = \mathbf{j}_r$ пропорциональна градиенту этого потенциала $\mathbf{X}_v$. Именно это и обуславливает “красное смещение” света между относительно неподвижными галактиками и пропорциональное расстоянию между ними, а не их “разбегание”.

Такое описание стационарных процессов излучения подчеркивает недопустимость отождествления двух принципиально различных процессов: а) колебательного процесса в системе, соответствующего уравнению (1) и локальной производной $(\partial p_r/\partial t)_r$; б) процесса переноса лучистой энергии в пространстве, соответствующего конвективной производной $(\mathbf{c}\nabla)p_v$. Это важно не только потому, что позволяет получить закон излучения Планка без использования постулата о квантовании энергии. Становится предельно ясным, что квантуется не энергия осцилляторов, которая в установившемся процессе взаимопревращения кинетической и потенциальной энергии вообще остается неизменной во времени, а поток дискретных материальных носителей лучистой энергии (будь то фотон или волна, обладающая импульсом $\mathbf{j}_r = \mathbf{J}_v = \rho A_b \mathbf{v} \mathbf{c}$). Ведь не придет в голову считать океан состоящим из капель только потому, что так выпадают осадки! Тем самым, вопреки постулатам М. Планка, становится ясно: квантуется не энергия как функция состояния объекта, а сам процесс энергообмена между ним и окружающей средой [33].

При таком подходе энергия колебаний любого (n -го) осциллятора вещества ϵ_n (атома, молекулы) становится суммой энергий ϵ_{nv} всех его гармоник $n = 1, 2, 3$ и т.д.

$$\epsilon_n = \sum_n \epsilon_{nv},$$

а частота приобретает смысл числа волн, возбуждаемых в окружающей среде осциллятором в единицу времени. Для нахождения средней величины энергии осциллятора $\bar{\epsilon}_v$ в ансамбле N осцилляторов можно воспользоваться тем же статистическим приемом, который применил М. Планк при выводе его формулы. Выражение экспоненты $\exp(-\epsilon_v/kT)$ разлагается в бесконечный ряд по n с последующей его аппроксимацией выражением

$$\bar{\epsilon}_v = \epsilon_v / [\exp(\epsilon_v/kT) - 1].$$

Если теперь воспользоваться выражением спектральной плотности осцилляторов, полученным Рэлеем

$$n_v = dN/dv = 8\pi v^2/c^3,$$

величину J_v можно найти интегрированием $\bar{\epsilon}$ по N :

$$J_v = (8\pi v^2/c^3) \bar{\epsilon}_v / [\exp(\bar{\epsilon}_v/kT) - 1]. \quad (5)$$

Закон излучения (5) аналогичен закону Планка, однако в данном случае никаких постулатов относительно $\bar{\epsilon}_v$ не выдвигалось, а значение $h = h_0$ определяется из опыта, например, с помощью экспериментального закона Стефана–Больцмана $J_r = \sigma_r T^4$ (σ_r – постоянная Стефана–Больцмана):

$$\bar{\epsilon}_v = \rho_A c^3 / 4\pi v = h_0 v. \quad (6)$$

Если в (5) учесть постулат Планка $\epsilon_v = h_0 v$, то закон (5) переходит в его закон.

Итак, универсальный закон излучения (5) сформулирован без каких-либо постулатов, противоречащих классической физике, но с учетом того, что лучистая энергия переносится волнами, дискретными как во времени, так и в пространстве. Не менее важно, что величина кванта действия h_0 теперь предстает как усредненная величина, носящая статистический характер и характеризующая осциллятор АЧТ как целое, а не как выдуманный универсальный квант действия, единый для всех микропроцессов независимо от их природы. Теперь он получается усреднением по всем гармоникам осциллятора, а не по квантовым числам непонятного происхождения. Тем самым обнаруживается “незаконнорожденность” понятия квантового числа Планка, как и самого квантования энергии как функции состояния.

Таким образом, нет никакого противоречия между классической и квантовой механикой, объявленного в начале XX в. Квантовый подход обусловлен колебательной формы движения окружающей среды: изменение энергии в приро-

де обусловлено дискретным потоком энергоносителя в виде одиночных волн. Становится предельно ясно, что нет никакой специфической квантовой физики со своими особыми законами, а есть раздел единой физики, изучающий дискретные (волновые) процессы. При этом истинным квантом излучения является обычная волна, явным образом дискретная как во времени, так и в пространстве. Дискретность процесса излучения объясняется самой природой волновой формы движения. Наглядные примеры такого подхода к анализу явлений, описание которых считалось возможным только методами особой (квантовой) механики, приведены ниже, взятые из работы [33].

Энергодинамика фотоэффекта. При изучении электромагнитных волн в экспериментах с разрядником Г. Герц (1878) обнаружил усиление разряда при его освещении. Таким образом был установлен внешний фотоэффект [15]. Первые исследования фотоэффекта, проведенные А. Столетовым (1888), установили следующие его закономерности [16]:

Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой света и не зависит от падающего светового потока J_v' .

Количество электронов, вырываемых с поверхности металла в секунду (фототок I) прямо пропорционален световому потоку J_v .

Если частота света меньше некоторой определенной для данного вещества минимальной частоты ν_0 (“фиолетовой границы”) фотоэффект не возникает. При этом величина “запирающего потенциала” (напряжения $\Delta\phi_0$, задерживающего испускание фотоэлектронов), линейно возрастает с частотой излучения и не зависит от его интенсивности J_v . У щелочных металлов эта “красная граница фотоэффекта” лежит в диапазоне частот видимого света.

Указанные закономерности были подтверждены экспериментально другими физиками. Однако волновая теория света не могла в то время удовлетворительно объяснить независимость энергии фотоэлектронов от интенсивности светового потока и существование его “фиолетовой границы”. Эвристическое обоснование этих особенностей дал А. Эйнштейн (1905) [17]. Опираясь на постулат М. Планка о кванте действия и свою теорию СТО, он записал баланс энергии при фотоэффекте через энергию кванта излучения $h\nu$, названного впоследствии фотоном:

$$E_k = h\nu - W_e, \quad (7)$$

где E_k – кинетическая энергия фотоэлектрона; W_e – работа выхода электрона (энергия ионизации атома). Согласно этому выражению, фотоэффект не возникает, если энергия фотона $h\nu < W_e$,

т.е. недостаточна для ионизации атома (совершения работы выхода). Согласно (7) при увеличении частоты фотонов их энергия, а, следовательно, и кинетическая энергия E_k испускаемых фотокадом электронов линейно возрастает, что влечет за собой увеличение запирающего потенциала. Из (7) видно, что величины E_k и W_e имеют размерность Дж/электрон, в то время как член $h\nu$ — Дж/фотон. Это значит, что молчаливо постулируется “однофотонная” фотоэмиссия, когда для “выбивания” одного электрона достаточно одного фотона. Однако из последующих экспериментов стало известно, что “квантовый выход” Y_e , т.е. отношение числа поглощенных фотонов к числу эмитированных электронов колеблется в действительности от ~ 0.5 до $\sim 10^4$. К тому же величина Y_e зависит не только от энергии фотонов, но и от свойств фотокаатода, его поверхности, температуры и т.п. Последнее учитывается величиной “интегральной” и “спектральной” чувствительности фотокаатода. Однако это обстоятельство выражением (7) не учитывается, поскольку в нем

$$\partial E_k / \partial \nu = h = \text{const}$$

независимо от природы фотокаатода. Таким образом, объяснение А. Эйнштейна квантовой природы фотоэффекта оказалось неполным. Такую неполноту признавал сам А. Эйнштейн, назвав свое объяснение эвристическим в статье [37].

Отмеченные противоречия устраняются, если в уравнении баланса (7) заменить h на h_3 из (5) и ввести величину квантового выхода Y_e с размерностью “электрон/фотон”:

$$E_k = h_3 \nu Y_e^{-1} - W_e. \quad (8)$$

Тем самым учитывается спектральная чувствительность фотокаатода:

$$\partial E_k / \partial \nu = h_3 Y_e^{-1}.$$

Как видим, присутствие величины квантового выхода Y_e в уравнении баланса эффекта (7) обязательно. Однако в таком случае особенности фотоэффекта можно объяснить и без привлечения квантовой механики.

Действительно, величина Y_e^{-1} имеет смысл отношения потока волн J_e (тока). Этот ток представляет собой частное от деления фототока I_r на заряд электрона e . В таком случае выражение (8) может быть записано в виде:

$$E_k = h_3 \nu / J_e - W_e. \quad (9)$$

Из скорректированного соотношения для фотоэффекта следуют 3 вывода.

Внешний фотоэффект $I_e = eJ_e$ возникает только тогда, когда

$$h_3 \nu / J_e > W_e,$$

что указывает на существование его “фиолетовой границы” (3-й закон Столетова).

Учитывая, что согласно (8) $h_0 \nu$ представляет собой плотность потока монохроматического излучения J_r , представим его в форме:

$$I_e = eJ_e = (E_k + W_e)J_r. \quad (10)$$

Из этого выражения при постоянстве E_k и W_e следует пропорциональность фототока I_e световому потоку J_r (2-й закон Столетова).

Из (8) следует, что для предотвращения фототока I_r к фотокаатоду необходимо приложить обратное напряжение $I_e R_e = -\Delta \Phi_0$, где R_e — сопротивление цепи фотокаатода. В таком случае

$$-\Delta \Phi_0 = [h_3 \nu (E_k + W_e) - I_e] R_e. \quad (11)$$

Отсюда видно, что “запирающий потенциал” Φ_0 линейно возрастает с частотой излучения ν (1-й закон Столетова).

Таким образом, законы фотоэффекта получаются без привлечения постулатов Планка и СТО. Более того, учет волновой природы излучения облегчает понимание и других особенностей фотоэффекта: его селективный (резонансный) характер, проявляющийся в резком возрастании фототока на некоторых частотах; отсутствие задержки во времени между возникновением светового потока и фототока, обусловленное их синхронностью; нелинейность зависимости его от интенсивности света и от угла облучения и т.п. Становится понятен и разброс значений постоянной Планка при ее определении из уравнения (7) как производной $h = (\partial W_e / \partial \nu)$ при $E_k = 0$, поскольку на ее величину может оказывать влияние квантовый выход Y_e , различный для разных фотокаатов.

Таким образом, для объяснения фотоэффекта нет необходимости принимать какие-либо “квантовые” постулаты, а сам факт дискретности светового потока как состоящего из волн несколько не препятствует использованию законов классической физики.

Обоснование закона формирования спектральных серий. В 1885 г. швейцарский ученый И. Бальмер подобрал эмпирическую формулу, описывающую все известные на то время спектральные линии атома водорода. Чуть позже И. Ридберг (1890) обобщил ее на случай водородоподобных атомов, придав ей вид закона:

$$\nu = R(1/m^2 - 1/n^2), \quad (12)$$

где $m = 1, 2, 3$ и т.д.; $n = m + 1, m + 2$ и т.д. — некоторые числа; $R = 3.29 \times 10^{15} [\text{с}^{-1}]$ — постоянная его имени, которая может быть весьма точно вычислена по данным о спектре водорода. Попытки дать классическое объяснение дискретности спектральных линий и найти физический смысл величин m и n не привели к успеху. С квантово-

механических позиций этот закон был интерпретирован Н. Бором (1913) на основе планетарной модели атома Резерфорда. При этом постулировалось, что излучение происходит в момент “перескока” электрона с одной устойчивой орбиты на другую. Это лишало смысла понятие “процесс”, поскольку после обсуждения на Сольвеевском конгрессе (1927) пришлось признать этот “перескок” лишенным длительности (иначе длина испускаемого фотона как пакета волн оказывалась недопустимо большой). Кроме того, поскольку частота ν фотона зависит от параметров как исходной, так и нижележащей орбиты, пришлось признать, что электрон каким-то непостижимым образом “знает”, на какую орбиту он “перескочит”. Такое “объяснение” нарушало причинно-следственную связь явлений. Возник конфликт между идеалистическими формулировками квантовой механики и естественными материалистическими концепциями, что затормозило развитие науки.

Ограниченность планетарной модели Резерфорда—Бора состояла в упрощенном механическом понимании силы и не учете того, что атом — это элемент системы. На самом деле механика является равноправным партнером среди других форм движения материи, а на смену чисто механического понятия силы приходит более широкое понимание энергодинамической силы. Сила любой природы F_i порождает пропорциональный ей поток J_i соответствующего энергоносителя. Это находит отражение в феноменологических законах теплопроводности, диффузии, упругости и т.п., имеющих в случае единственной силы F_i вид, аналогичный (3) $J_i = L_i F_i$, где L_i — соответствующий коэффициент пропорциональности. В случае излучения роль такого потока J_i переходит к числу волн ν_0 , исходящих из окружающей излучатель среды и поглощаемых атомом в единицу времени. Исходя из этого, соотношению (12) можно придать вид [33]:

$$\nu_m/\nu_n = (1 - n_m^2/n_n^2). \quad (13)$$

Соотношение (13) соответствует закону (12), в котором ν_n выражена отношением R/m^2 . Оно является естественным следствием оболочечной модели атома [4, 6], в которой электроны представляют собой замкнутые сферические волны, колеблющиеся на гармонических частотах $\nu = n\nu_0$ и группирующихся в виде оболочек вокруг ядра. Согласно этой модели электронные оболочки располагаются на определенных расстояниях от ядра $r_0 = n_0\lambda = n_0c/\nu_0$ и $r = n\lambda_0 = nc/\nu_0$. Здесь частоты спектра излучения дискретны и по мере увеличения номера гармоники сходятся к своему верхнему пределу ν_n . Однако теперь вместо гипотетических квантовых чисел фигурируют известные величины, свойственные любым колебательным

системам. Получает объяснение возрастание номера спектральных серий Лаймана ($n_m = 1$), Бальмера ($n_m = 2$), Пашена ($n_m = 3$), Брэкета ($n_m = 4$), Пфунда ($n_m = 5$) и т.д. по мере увеличения атомной массы или зарядового числа ядра атомов Z_e . При этом нет необходимости вводить таинственные “квантовые числа” как свойства, присущие только микромиру. Признание существования таких чисел равносильно возврату в средневековье, когда все непонятное приписывалось действию невесомых “флюидов”.

Энергодинамика и стационарное волновое уравнение Шрёдингера. Стационарное уравнение Шрёдингера [22]

$$\nabla^2\Psi + (8\pi^2m/h^2)(E - U_p)\Psi = 0 \quad (14)$$

играет в квантовой механике ту же роль, что и закон Ньютона в классической механике. Оно описывает движение квантовых объектов в полях внешних сил. От более общего нестационарного уравнения оно отличается отсутствием члена $i\hbar(\partial\Psi/\partial t)$, имеющего целью отразить эволюцию волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Наличие в нем мнимой величины $i\hbar$ приводит к тому, что физический смысл может иметь лишь квадрат волновой функции, который последователи копенгагенской школы трактуют как плотность вероятности нахождения частицы в данной области пространства. Без этого члена уравнение Шрёдингера лишается таинственности и становится вполне выводимым из обычного уравнения пространственной монохроматической волны [32]

$$\nabla^2\Psi + k^2\Psi = 0, \quad (15)$$

в котором волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ приобретает смысл некоторой колеблющейся величины, в частности, амплитуды колебаний электронов A_e , плотности энергии волны ρ_e и т.п., а волновое число k выражено через параметры электронов как осцилляторов $k = 2\pi/\lambda$. Такое представление основывалось на идее Луи де Бройля отразить дуализм “частица—волна”, сопоставляя электрону некую волну с длиной $\lambda = h/p$, где $p = mv$ — импульс электрона. Однако, как было отмечено выше, согласно волновой концепции строения материи дуализм выражается в наличии у волны “частицеподобных” свойств, а не наоборот. Это становится особенно очевидным, если осциллирующий электрон рассматривать как солитон. Поэтому возможность представления волнового числа $k = 2\pi/\lambda$ через параметры электрона не вызывают никаких сомнений. В таком случае, умножив и поделив $k^2 = 4\pi^2/\lambda^2$ на квадрат импульса электрона $p^2 = E_k/2m$ и заменив p^2 на основании гипотезы де Бройля на λ^2/h^2 , получим

$$k^2 = 8\pi^2mE_k/h^2.$$

Поскольку E_k определяется разностью между полной энергией электрона E (его гамильтонианом) и его же потенциальной энергией U_p в поле центральных сил, мы непосредственно приходим к уравнению Шрёдингера (14). Его решения в зависимости от условий однозначности могут давать как непрерывные, так и дискретные значения энергии, т.е. не требуют ее квантования. В этой логике гипотеза де Бройля понадобилась лишь для перехода от классических параметров к квантовым. Однако в свете нового закона излучения (5) этого можно было и не делать — достаточно перейти на волновую концепцию строения вещества без вероятностной интерпретации волновой функции Ψ и принципа неопределенности. При этом не пришлось бы прибегать к каким-либо гипотезам и постулатам или вступать в противоречие с классической физикой. Такой подход открывает возможность синтеза классической и квантовой (волновой) механики на единой платформе и возвращения физики на классический путь развития.

Изложенный подход снимает и другое противоречие, связанное с тем, что у любого материального носителя света (эфира, газа фотонов, физического вакуума, темной материи и т.п.) отсутствуют электрические и магнитные свойства. Как упоминалось выше, колебательный процесс в любых структурных элементах (частицах) барионного вещества модулирует в окружающей небарионной материи бегущие волны с отличным от фонового спектром, что и делает барионное вещество видимым (“светлым”). Это значит, что “светоносной средой” становится сама небарионная материя с существующими в ней бегущими волнами. Поэтому прав был Н. Тесла [19], обнаруживший неэлектромагнитную природу света и экспериментально показавший, что электромагнитные колебания вещества преобразуются в светоносной среде в колебания иной (“радиантной”) природы и восстанавливают свою исходную форму в детекторе или приёмнике излучения (если тот обладает этой формой энергии). Становится ясным, почему лазерное (монохроматическое) или рентгеновское излучение содержит составляющую, для которой обычные электромагнитные экраны практически не являются преградой [38].

Из вышесказанного видно, что введенные энергодинамикой понятия обобщенных движущих сил и обобщенных потенциалов лучевой формы энергии позволяют сформулировать квантовый подход к описанию природных явлений без привлечения ненужных постулатов, а именно: дать классическое обоснование закона излучения Планка; вывести классическим путем уравнение Шрёдингера; дать классическое объяснение происхождения спектральных серий и фотоэффекта, т.е., по существу, сформулировать на классической основе фундамент квантовой механики и обосновать единство классических и квантовых

методов. При этом многие существующие так называемые экспериментальные “аномалии”, противоречащие современной квантовой теории, становятся простыми и очевидными следствиями волновой природы излучения [33].

Резонансно-избирательное взаимодействие. С позиций энергодинамики в континуальном множестве частот бегущих волн предвещества всегда найдется волна, частота которой совпадет с частотой собственных колебаний частицы вещества. В результате резонанса амплитуда колебаний частицы вещества резко возрастает и модулирует в окружающем пространстве волну излучения, позволяющую различать ту или иную форму структурированного вещества. На сегодня различаются 118 химических элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева. Если молекула состоит из конечного числа атомов, то число молекул, как возможных сочетаний атомов из этого числа, тоже конечно. Это позволяет считать множество частот осцилляторов вещества счетным в отличие от континуального множества частот колебаний предвещества.

Любая волна (акустическая, гидравлическая, электромагнитная, а также волна предвещества) подобна диполю, что обуславливает силовой характер ее взаимодействия с веществом. При этом сила проявляется как градиент амплитудно-частотного потенциала [35]. Поэтому любые взаимодействия, осуществляемые посредством осциллирующей промежуточной среды, как бы ее ни называли (эфиром или полем) также приобретают силовой характер, который определяется не какой-либо особой природой действующих сил, а резонансным усилением энергообмена на частотах собственных колебаний различных структурных элементов взаимодействующих агентов. В энергодинамике такое взаимодействие принято называть резонансно-избирательным.

Такая природа взаимодействия подтверждается многочисленными явлениями резонансного излучения, наблюдаемые в природе. Резонансно-избирательное силовое взаимодействие в веществе может осуществляться полем любой осциллирующей скалярной величины, причем оно не обязательно электромагнитное. Таково, в частности, резонансное поглощение энергии упругих или электромагнитных волн; “безразличие” к атомам иного “сорта”, выражающееся в понятии парциального давления; взаимодействие различных химических реагентов в определенных для каждого из них кратных соотношениях; явления катализа в химических реакциях; селективная проводимость мембран по отношению к различным веществам и растворам; избирательная абсорбция определенных веществ поверхностью тел; диффузия, осмос, фильтрация веществ через полупроводниковые мембраны; синхронизация частот излучения в лазерах; избирательное взаимодействие белков с РНК и избирательное воздействие фармацевтических средств на организм;

преимущественное воспроизведение одних клеток и уничтожение других в процессах эволюции и т.д. и т.п. [39].

Влияние волнового резонанса подтверждено экспериментально обнаруженными эффектами дифракции электронов и нейтронов на кристаллах, дифракции электронов на фольге, аномального уменьшения сечения рассеяния электронов атомами аргона (эффект Рамзауэра) и др. [40, 41]. В технологии синтеза аммиака известен резонансный эффект повышения скорости химической реакции в колонне синтеза аммиака [42, 43]. Волновой резонанс наблюдается в химических реакциях между энзимами, где скорость реакции превышала скорость диффузии реагентов [44].

Энергодинамическая трактовка избирательного взаимодействия как естественного следствия резонансного волнового энергообмена принципиально отличается от принятой в физике элементарных частиц концепции “обменного” (не силового) взаимодействия. Это обуславливает скептическое отношение к нескончаемым попыткам поиска частиц-переносчиков взаимодействия типа бозона Хиггса, требующим колоссальных затрат на экспериментальное оборудование. С энергодинамической точки зрения более перспективен поиск технических возможностей для нарушения равновесия тел с окружающей средой, что открывает возможность получения неисчерпаемой упорядоченной свободной энергии колебательного движения.

К резонансно-избирательному взаимодействию относятся процессы, протекающие в открытых системах, обменивающихся веществом с окружающей средой через полупроницаемые границы системы. От обычного конвективного массообмена эти процессы отличаются изменением состава системы. К ним относятся процессы диффузии через границы системы, сопровождающиеся изменением числа молей вводимых k -х веществ N_k в отсутствие теплообмена и объемной деформации компонентов. Таковы процессы осмоса, отличающиеся от диффузии наличием тепловых и объемных эффектов смесеобразования, электроосмоса заряженных k -х веществ, фильтрации, седиментации (осаждения взвешенных примесей под действием сил тяготения), центрифугирования (разделения веществ под действием центробежных сил) и т.п. [45]. В классической термодинамике, основанной на соотношении Гиббса (формула (5) в [3]) все они описываются с использованием химического потенциала

$$\mu_k = (\partial U / \partial N_k)_{S,V,N_i},$$

где $N_k \neq N_i$, что делает эти процессы *неразличимыми*. В действительности энтропия многокомпонентной системы $S = \sum_k s_k N_k$ и ее объем $V = \sum_k v_k N_k$, где s_k и v_k молярные энтропия и объем, не могут быть константами, т.к. с необходимостью изменяются при изменении состава системы даже при низ-

менной массе M вследствие различия парциальных молярных энтропий s_k и объемов v_k . В таком случае потенциал вводимого вещества как частная производная $\Psi_k = (\partial U / \partial N_k)$ не может оставаться одной и той же величиной, равной химическому потенциалу μ_k [46]. Учет этого обстоятельства приводит к тому, что в случае изобарно-изотермической диффузии ($s_k, v_k = \text{const}$) диффузионный потенциал $\Psi_k^{\text{диф}}$ равен молярной энергии вещества u_k , а в случае осмоса через жесткую мембрану ($s_k, V = \text{const}$) приобретает смысл парциальной молярной энтальпии $h_k = u_k + p v_k$. В отсутствие полупроницаемой мембраны, т.е. в условиях конвективного переноса массы без изменения состава системы последняя сумма в соотношении Гиббса (формула (5) в [3]) примет вид $u dM$, и конвективный потенциал $\Psi_k^{\text{конв}}$ становится тождественным удельной энергии смеси $u = \sum_k u_k$. Соответственно этому будут различными и движущие силы этих процессов $X_k = -\nabla \Psi_k$. Расширенная таблица движущих сил и потоков приведена в [45].

Самодвижение элементарных частиц. Выше было отмечено, что вещество можно представить в виде счетного множества осцилляторов, упругая связь между которыми реализуется стоячими волнами. С этой точки зрения любые внутренние противоположности в виде рассогласования фаз и частот приводят к перераспределению энергии волнового поля внутри и вне системы, следовательно, к нарушению симметрии во взаимодействиях (потере синхронизма). В этом можно видеть причину внутреннего движения элементарных частиц (самодвижения), проявляющемуся на макроуровне, например, в виде броуновского движения.

Чтобы это показать, удобно рассмотреть молекулу воды, в которой атома кислорода с двумя водородными атомами образуют у центрального атома кислорода тупой угол, близкий к 180° . Однако известно, что этот угол в действительности составляет лишь $104^\circ 31'$. Это значит, что внутримолекулярные силы компенсируются не полностью и их избыток должен проявляться вне молекулы. Одним из таких проявлений считается броуновское движение. С позиций энергодинамики молекула воды моделируется в виде системы осцилляторов, соответствующих двум атомам водорода и одному атому кислорода с различными фазо-частотными характеристиками [11]. Сочетание фаз и частот атомов, как осцилляторов, приводит к образованию устойчивой системы (молекулы воды). Осцилляторы атомы водорода синфазны, но частотный параметр осциллятора атома кислорода отличается от их частоты для водорода. Поэтому при построении модели Н-осциллятора принимаются равные частоты, тогда как частота О-осциллятора отличается и является соразмерной расстоянию до любого из Н-осцилляторов. Если частоты осцилляторов О и

Н принять одинаковыми, то атомы должны расположиться в пространстве симметрично. Сдвиг фаз между излучателями приводит к потере синхронизма. Рассогласованная по фазам система имеет два варианта релаксации: уменьшение сдвига фаз или совпадение колебаний источников и колебаний системы (резонанс); нейтрализация сдвига фаз посредством перемещения. Оба варианта приводят к изменению режима движения системы. В молекуле воды расстояние между атомами кислорода и водорода равно 0.96 Å, а между двумя атомами водорода — 1.5 Å. Если принять эти расстояния за длину стоячих волн, то волновая связь между двумя атомами водорода реализуется на частоте 1.0×10^{18} Гц, а водородно-кислородная связь имеет частоту 1.56×10^{18} Гц. Расчет на ЭВМ по волновой модели на основании этих данных показал, что для молекулы воды распределение энергии всегда асимметрично, т.е. синхронизм нарушен конструкционно, и такое нарушение может быть нейтрализовано только путем движения. Таким образом, молекула воды имеет как бы “врожденную” асимметрию распределения энергии из-за неуравновешенности внутренних отношений между излучателями. Поэтому самодвижение молекул воды есть ее естественное состояние [11].

Источники энергии окружающей среды. Системно-энергодинамический подход вскрывает наличие нового (альтернативного) источника энергии окружающей среды. Ранее, когда роль потенциала лучистого энергообмена приписывали температуре, возможность использования лучистой энергии окружающей среды исключалась во всех случаях, когда температура рабочего тела установки превышала температуру окружающей среды. В тех случаях, когда температура была ниже последней, простой расчет на основе закона Стефана—Больцмана показывал ничтожность поступления энергии из окружающей среды. Это вынуждало ошибочно относить устройства, в которых наблюдалось избыточное (по сравнению с затраченной работой) выделение тепла, к разряду “вечных двигателей”.

Выявленная на основе новой энергетической концепции несводимость лучистого энергообмена исключительно к одному теплообмену проливает свет на причину “избыточного тепловыделения” в различных установках: кислород-водородных электролизерах на обычной и тяжелой воде; при переполаризации нелинейных диэлектриков и магнетиков; в вихревых теплогенераторах; при рекомбинации водорода и плазмохимическом диализе; при “сонолюминисценции” и многих других устройствах [12, 47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что существует истинная квантовая механика, свободная от излишних сущностей, допущений и гипотез, как один из разделов вол-

новой теории классической механики. Это позволяет избавиться от многих накопившихся противоречий в теоретической физике, физической химии, квантовой химии, а также расширить методологическую базу инженерных дисциплин, открывая новые способы и приемы решения практических задач, в частности, корректное рассмотрение химической связи с учетом резонансно—избирательного взаимодействия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	амплитуда волны
c	скорость света
E	полная энергия
E_k	кинетическая энергия
F	сила
J, j	поток энергоносителя
h	постоянная Планка
k	волновое число
L	феноменологический коэффициент
M, m	масса
N	общее число осцилляторов
N_k	число молей k -го вещества
p	импульс
R	постоянная Ридберга
$\mathbf{r}$	радиус-вектор частицы
S, s	энтропия
T	абсолютная температура
t	время
U, u	внутренняя энергия
U_p	потенциальная энергия частицы в силовом поле
V	объем
W	работа
X	термодинамическая движущая сила
Y	квантовый выход
σ	постоянная Стефана—Больцмана
ε	кинетическая энергия частицы
μ	химический потенциал
ν	частота
ρ	плотность
Φ	запирающий потенциал
Ψ, ψ	обобщенный потенциал
$\Psi(\mathbf{r}, t)$	волновая функция

ИНДЕКСЫ

v	волна
ε	экспериментально определенный
e	электрон
k	компонент, кинетическая энергия
n	номер осциллятора

m, n	квантовые числа
r	лучистый энергообмен
ν	частота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохов И.Н., Эткин В.А. Системно-энергодинамический подход как средство преодоления кризиса теоретической физики // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. 2023. Т. 25. Ч. 2. С. 4.
2. Дорохов И.Н. Системно-энергодинамический анализ как научное направление // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. 2023. Т. 25. Ч. 1. С. 23.
3. Дорохов И.Н. Место энергодинамики в научных основах химической технологии // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 5. С. 1.
4. Дорохов И.Н. Системно-энергодинамический анализ природных и технологических процессов. М.: ЛЕНАНД. 2023.
5. Магницкий Н.А. Математическая теория физического вакуума // Труды "Нью Инфлю". М.: Институт микроэкономики, 2010. С. 24.
6. Магницкий Н.А. Теория сжимаемого осциллирующего эфира. М.: ЛЕНАНД, 2021.
7. Магницкий Н.А. Теория динамического хаоса. М.: URSS, 2022.
8. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. Бостон: ИТХ, 1998.
9. Etkin V.A. On Wave Nature of Matter // World Scientific News. 2017. № 69. P. 220.
10. Бом Д. Квантовая теория. М.: Наука, 1965.
11. Иванов Ю.Н. Ритмодинамика. М.: ИАЦ Энергия, 2007.
12. Колтовой Н.А. Научные исследования аномальных явлений. Книга 1–14. Москва. 2023. Электронное издание. URL: <https://koltovoi.nethouse.ru>
13. Максвелл Дж. Трактат об электричестве и магнетизме. М.: Наука, 1989.
14. Комптон А. Рассеяние рентгеновских лучей как частиц // Эйнштейновский сборник 1986–1990. М.: Наука. 1990. С. 398.
15. Герц Г.Р. Исследования о распространении электрической силы. М.–Л. Физматлит, 1938.
16. Столетов А.Г. Введение в акустику и оптику. М.: Моск. Ун-т., 1895.
17. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. I–IV. М.: Наука, 1965–1967. Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света. Т. III. Ст. 7 (1905).
18. Davisson C., Germer L.H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel // Physical Review, 1927. 30(6). P. 705.
19. Тесла Н. Лекции. Статьи. М.: Tesla Print. 2003.
20. Russell J.S. Report of the committee on waves // British Association for the Advancement of Science, John Murray. London, 1838. P. 417.
21. Zabusky N.J., Kruskal M.D. Interaction of solitons in a collisionless plasma and the recurrence of initial states // Phys. Rev. Lett., 1965. № 15. P. 240.
22. Шрёдингер Э. Новые пути в физике. М.: Наука, 1971.
23. Jeans J.H. The New Background of Science. London, 1933.
24. Тартаковский П.С. Экспериментальные основания волновой теории материи. М.: ГТТИ, 1932.
25. Clavin W. <http://www.jpl.nasa.gov/wise/newsfeatures.cfm?release=2011-02>
26. Horzempa S. Long-Delayed Echoes Again (<http://web.archive.org/web/20091122021511/01>)
27. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти.: ТГУ, 1999.
28. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1981.
29. Planck M. Uber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum // Annalen der Physik, 1901. 4. S. 553.
30. Jeans J.H. On the laws of radiation // Proc. R. Soc. Lond., 1905. A76: P. 545.
31. Эйнштейн А. О развитии наших взглядов на сущность и структуру излучения // Собр. Научных трудов. Т. 3. М.: Наука, 1966. С. 181.
32. Крауфорд Ф. Берклевский курс физики. Т. 3: Волны. М.: Мир, 1965.
33. Etkin V. Rethinking Plank's radiation law // Global J. Physics. 2017. V. 5. № 2. P. 547.
34. Planck M. Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums // Naturwissenschaften. 1943. 31(14–15). S.153.
35. Эткин В.А. О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена // Вестник Дома ученых Хайфы, 2010. Т. XX. С. 2.
36. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. 10 / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
37. Einstein A. Uber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt // Annalen der Physik, 1905, Jui (Bd. 322, Nr. 6). S. 132.
38. Квартальнов В.В., Перевозчиков Н.Ф. Открытие "нефизической" компоненты излучения ОКГ. (<http://www.Merak.ru/articlesrus.htm>).
39. Эткин В.А. Об избирательном взаимодействии / Вестник Дома Ученых Хайфы, 2012. Т. 29. С. 2.
40. Лякишев В.К. Резонансный волновой вклад в химическую кинетику / URL: <https://moluch.ru/young/archive/33/1952/>
41. Мартинсон Л.К., Смирнов Е.В. Квантовая физика. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.
42. Широносков В.Г. Резонанс в физике, химии и биологии. Ижевск.: Издательский дом "Удмуртский университет", 2000.
43. Кузнецов Л.Д. и др. Синтез аммиака. М.: Химия, 1982.
44. Hsieh M., Brenowitz M. Comparison of the DNA association kinetics of the *La* repressor tetramer, its dimeric mutant *La*cladi, and the native dimeric *Gal* repressor. // J. Biol. Chem., 1997. V. 272. № 35.
45. Эткин В.А. О единстве и многообразии сил природы // Проблемы науки. Т. 8(44). 2019. С. 6.
46. Эткин В.А. Паралогизмы термодинамики. О недостатках изложения и трудностях понимания термодинамики. Saarbrücken, Palmarium academic publishing, 2015.
47. Эткин В.А. Теоретические основы бестопливной энергетики. Оттава.: Altaspera, 2013.

УДК 666.3-127.2:66.074.3:621.039.7

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПАРОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ НА КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫХ КОНТАКТНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. М. Д. Гаспарян^{а, *}, В. Н. Грунский^а, Ю. С. Мочалов^б, Л. П. Суханов^б,
А. В. Титов^а, С. В. Тищенко^а, Е. О. Обухов^а

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

^бАкционерное общество “Прорыв”, Москва, Россия

*e-mail: migas56@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.08.2023 г.

После доработки 24.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследована эффективность отдельного улавливания оксида цезия и молекулярного иода, образующихся при окислительном термолитическом расщеплении иодида цезия, в процессе хемосорбции на керамических высокопористых блочно-ячеистых контактных элементах. Определена динамическая сорбционная емкость контактных элементов с нанесенным алюмосиликатным сорбционно-активным слоем и с активным слоем нитрата серебра по цезию и иоду соответственно. Разработанные контактные элементы рекомендуются для использования в системах локальной газоочистки высокотемпературных пределов переработки облученного ядерного топлива.

Ключевые слова: керамические высокопористые ячеистые материалы, контактные элементы, сорбционно-активный слой, иодид и оксид цезия, молекулярный иод, высокотемпературная хемосорбция, сорбционная емкость, эффективность улавливания, окислительная среда, радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S0040357123060064, EDN: IHABNA

ВВЕДЕНИЕ

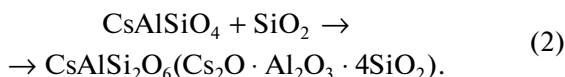
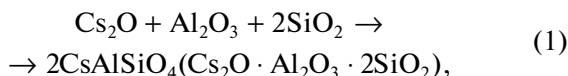
Цезий является самым значимым как в количественном отношении, так и в отношении активности и энерговыделения летучим продуктом деления (ЛПД), во многом определяющим условия длительного хранения и технологию переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) [1]. Современные технологии переработки смешанного оксидного или смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива реакторов на быстрых нейтронах предусматривают максимальное выделение и локализацию соединений цезия в головных процессах, например, при высокотемпературной обработке (ВТО) фрагментированного ОЯТ на пирохимическом переделе.

Суммарное содержание изотопов цезия, в том числе радиоактивных Cs-137, Cs-134, Cs-135 и стабильного Cs-133, составляет около 6.5 г на 1 кг СНУП ОЯТ с выгоранием 8% т.а. и послереакторной выдержкой 1 год. Наиболее эффективными и технологичными контактными элементами для локализации изотопов цезия в парогазовой фазе являются твердые хемосорбенты, улавливающие цезий в форме оксида с образованием его устой-

чивых алюмосиликатов. Кроме высокой эффективности улавливания, основное требование к таким материалам — максимальная сорбционная емкость и, соответственно, минимальное количество образующихся вторичных твердых радиоактивных отходов (ТРО).

Улавливанию оксида цезия, выделяющегося при термолитическом расщеплении его солей (нитрат, карбонат, силикат), твердыми пористыми неорганическими сорбентами в газовой фазе посвящено немало работ [2–4]. В ходе предыдущих наших исследований разработаны керамические фильтры-сорбенты для улавливания Cs₂O, образующегося в воздушной среде из нитрата стабильного цезия-133 [5–7] при температурах выше 700°C. Основой этих контактных элементов (КЭ) являлись корундовые высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), содержащие более 95% α-Al₂O₃ (наполнитель — электрокорунд марки F-360, основное связующее — глинозем ГН-1), на которые нанесен алюмосиликатный активный слой с массовым соотношением γ-Al₂O₃/SiO₂ = 30/70. Активный слой в процессе хемосорбции насыщается оксидом цезия практически полно-

стью с образованием его устойчивых алюмосиликатов по реакциям:



Продукт реакции (2) — поллучит — является наиболее устойчивой и предпочтительной формой фиксации изотопов цезия. При высокой эффективности улавливания (>99%), сорбционная емкость в интервале температур 700–1000°C в статических условиях не превышает 0.2 г Cs_2O /г КЭ.

В настоящей работе в качестве прекурсора оксида цезия использовался иодид цезия. Его выбор обусловлен данными из [8, 9], согласно которым при вскрытии твэлов после выдержки для переработки топлива, особенно с высоким выгоранием, радионуклиды цезия и йода выделяются преимущественно в виде термодинамически стабильного соединения CsI — продукта взаимодействия элементарных I и Cs внутри оболочки по реакции:



Отсюда вытекает цель исследований — определение эффективности контактных элементов нового поколения на основе керамических ВПЯМ в процессе локализации CsI в условиях, приближенных к реальным условиям процессов переработки ОЯТ. В настоящей работе моделируются условия проведения операции ВТО в окислительной среде ($\text{Ar} + \text{O}_2$, воздух) [10].

Существует ряд эффективных гранулированных сорбентов, разработанных для локализации иода в условиях эксплуатации АЭС [11] и способных улавливать аэрозоли иодида цезия, включающие радиоизотопы ($^{137}\text{Cs}^{131}\text{I}$) за счет физической адсорбции без разложения на атомарные цезий и иод.

Мы предлагаем технологическую схему локализации CsI , включающую его термолиз, селективное улавливание изотопов Cs и I и дальнейшую раздельную иммобилизацию КЭ, насыщенных цезием и иодом в процессе хемосорбции. Отметим, что в России твердые хемосорбенты цезия, в отличие от иодных сорбентов, специально не производятся и в системах газоочистки существующих в России технологий переработки ОЯТ [7, 12] не применяются.

В работе [7] показано, что благодаря своим уникальным структурно-физическим характеристикам, в первую очередь это чрезвычайно высокая внешняя доступная удельная объемная поверхность (до 4000 м²/м³) и общая пористость до 95%, КЭ на основе керамических ВПЯМ имеют емкость по улавливаемым в процессе хемосорбции различным ЛПД, в 1.5–2 раза превышающую

емкость традиционных гранулированных КЭ. Их применение в составе локальных систем газоочистки (ЛСГО) на различных высокотемпературных переделах переработки ОЯТ позволит в такой же степени снизить количество вторичных ТРО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез КЭ. Образцы контактных элементов, селективно улавливающих соединения цезия, синтезировались по известной технологии дублирования структуры ретикулированного пенополиуретана (ППУ) с плотностью пор 30 *ppi* [5, 7]. В качестве наполнителя керамического шликера использовали электрокорунд марки F-360, основным связующим служила полуфарфоровая литьевая масса (ПФЛ-1), содержащая ~20 мас. % Al_2O_3 и ~70% SiO_2 [13]. После пропитки ППУ водным шликером и последующего высокотемпературного обжига в интервале температур 1180–1220°C на полученный керамический каркас из ВПЯМ методом мультислойной пропитки и термообработки наносился активный слой (АС) из аморфных $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , взятых в уже отмеченном оптимальном массовом соотношении 30/70, с общим содержанием 25–35 мас. %. Размеры синтезированных образцов КЭ составляли 35–50 (d) × 50 (h) мм, средняя плотность 0.45–0.55 г/см³, открытая пористость 70–80%.

На рис. 1 показана ячеистая структура образца синтезированных ВПЯМ (а) и микроструктура участка перемычки ячейки (б). Средний размер ячейки (1.0–1.2 мм) соответствует плотности пор исходного ППУ. На поверхности перемычки выделяются зерна наполнителя исходного размера (20–25 мкм) и частицы связующего размером <5 мкм.

Замена связующего глинозема, применяемого в наших прежних работах, на массу ПФЛ-1 имела целью вовлечение в процесс хемосорбции оксида цезия, не только нанесенного АС, но и материала керамической основы, что должно было повысить сорбционную емкость КЭ. Такая же тенденция наблюдается в разрабатываемых южнокорейским институтом “KAERI” зольных фильтрах (fly-ash filters) аналогичного состава и структуры [2, 3], используемых для локализации цезия и рубидия в комплексной системе газоочистки головного процесса пирохимической технологии переработки ОЯТ легководных реакторов — высокотемпературной волоксации [14]. Кроме того, использование массы ПФЛ-1 с низкой температурой обжига облегчает дальнейшую утилизацию отработавших КЭ по технологии остекловывания.

По аналогичной технологии синтезировались образцы КЭ с нанесенным на промежуточную активную подложку из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ активным слоем AgNO_3 в количестве 15–25 мас. %, показавшие в преды-

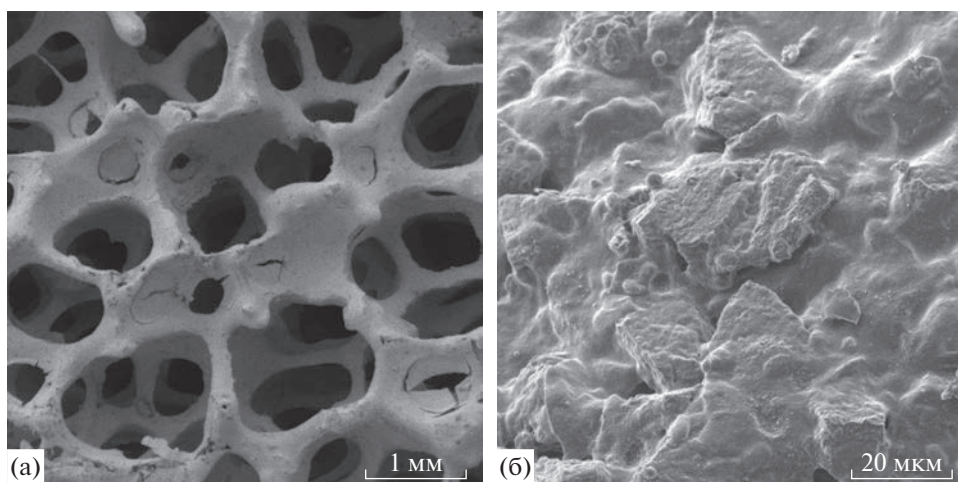
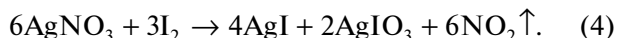


Рис. 1. SEM-фотографии структуры ВПЯМ и поверхности перемычки.

дущих исследованиях [15] высокую эффективность локализации соединений иода.

Определение эффективности локализации паров иодида цезия. CsI — кристаллическое вещество с температурой плавления 634°C и кипения 1280°C при 760 мм. рт. ст., при возгонке на воздухе частично диссоциирует с образованием молекулярного иода [16]. Давление паров в мм рт. ст.: 1 (737°C), 10 (872°C), 100 (1056°C) [17]. С учетом этих данных, а также на основании приведенных в различных источниках оптимальных температур процессов хемосорбции отдельно соединений цезия и иода, определяли режим проведения экспериментов. Оптимальной температурой улавливания Cs₂O является 900°C [2, 5, 7, 14]. Для процесса хемосорбции иода в [18] предложена реакция:



Оптимальная температура ее протекания составляет примерно 200°C [7, 14, 15, 18], поскольку нитрат серебра начинает разлагаться при температурах выше температуры кипения (210°C) по реакции:



а образовавшееся металлическое серебро обладает меньшей сорбционной способностью.

Исследование эффективности улавливания и сорбционной емкости контактных элементов проводили на сорбционно-каталитическом стенде (рис. 2), состоящем из 4-х блоков.

Блок подготовки газа-носителя (I) включает баллон с аргоном, концентратор кислорода (КК), воздушный компрессор (К) и регуляторы-расходомеры (РР). Стальной реактор (Р) размещен в следующих 3-х блоках. Два первых оснащены трубчатыми электропечами (ЭП) с терморегуляторами (ТР). Эта зона реактора футерована внут-

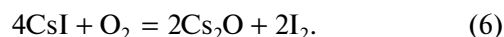
ри корундовой трубкой. В блоке II происходит нагрев газа-носителя до температуры эксперимента (800–960°C) и испарение навески иодида цезия в корундовом тигле-лодочке. Далее пары CsI поступают в испытательный блок III, где в реакторе установлены 2 образца КЭ (№ 1 и 2) диаметром 35 мм с алюмосиликатным активным слоем (испытуемый и контрольный) для улавливания цезия. В зоне реактора, расположенной вне электропечей (блок IV) и охлаждаемой вентилятором до заданной температуры (180–220°C), установлены также 2 образца КЭ (№ 3 и 4) диаметром 50 мм с активным слоем AgNO₃, предназначенные для улавливания I₂. Наличие проскока иода качественно наблюдается по изменению цвета раствора крахмала в ловушке (Л), установленной на выходе из реактора. Дифманометр (ДМ) измеряет газодинамическое сопротивление КЭ и всей сборки.

Условия проведения испытаний и усредненные расчетные характеристики для проведенных серий экспериментов приведены в табл. 1.

Динамическая сорбционная емкость образца КЭ по Cs₂O обозначена как A_{Cs₂O}, A_{CsI} — сорбционная емкость по CsI, A_{I₂} — сорбционная емкость по I₂, E_{CsI} — суммарная эффективность улавливания CsI всеми образцами сборки. Степень использования активного слоя (η) определяется на основании прироста массы КЭ после окончания эксперимента, содержания в нем АС, а также количества и состава продуктов хемосорбции Cs₂O и I₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В среде аргонокислородной смеси или воздуха протекает реакция:



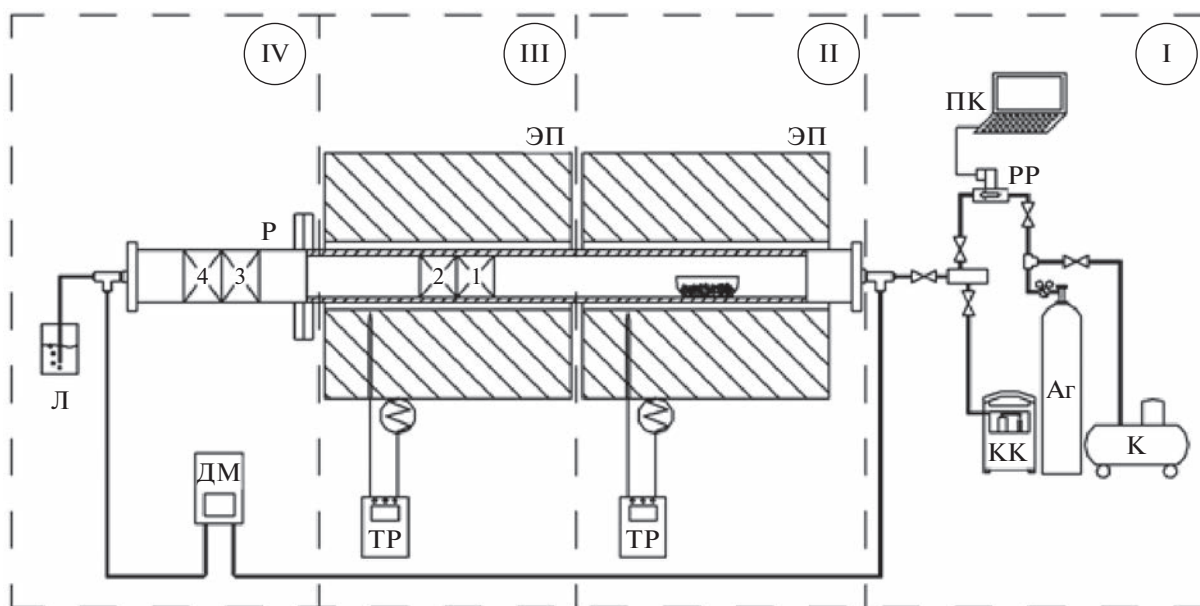
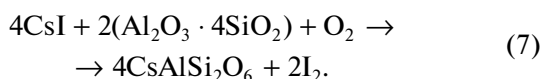


Рис. 2. Схема сорбционно-каталитического испытательного стенда.

Образовавшийся оксид цезия вступает в реакцию с алюмосиликатным активным слоем КЭ, установленных в высокотемпературной зоне реактора, с образованием преимущественно устойчивого поллцита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). Общую схему процесса хемосорбции можно представить в следующем виде:



По данным табл. 1 степень диссоциации иодида цезия в разных экспериментах составляет 85–100% и повышается с увеличением температуры процесса улавливания. Суммарная эффективность улавливания иодида цезия с различной концентрацией при разных расходах газа-носителя полной сборкой КЭ с алюмосиликатным активным слоем и активным слоем AgNO_3 , определяемая соотношением прироста массы всех КЭ по Cs_2O (в пересчете на Cs), I и CsI к массе испарившегося иодида цезия, в выбранном интервале температур составила 97.8–99.6%. Эффективность отдельного улавливания цезия находится в таких же пределах.

Сорбционная емкость испытуемых контактных элементов (первых в сборке) по оксиду цезия без учета цезия, содержащегося в CsI, составила 0.12–0.31 г Cs_2O / г КЭ. Повышение ее значений происходит под влиянием нескольких факторов: с ростом температуры эксперимента увеличивается скорость испарения CsI и скорость процесса хемосорбции; также количество испарившегося иодида цезия увеличивается за счет обновления

поверхности его навески в тигле при повышении объемного расхода газа-носителя.

Неразложившаяся часть иодида цезия удерживается в структуре ВПЯМ за счет физической адсорбции. Сорбционная емкость по CsI на любом КЭ не превышает 0.03 г/г. Расчет распределения уловленной массы цезия в форме его алюмосиликатов и в составе иодида цезия проводился по данным рентгенофазового анализа (РФА).

Степень использования активного слоя по отношению к теоретической, рассчитанной по материальному балансу уравнения (7), для основной массы экспериментов составляет 60–90%, что свидетельствует о возможности дополнительного улавливания Cs_2O .

Для сравнения отметим, что обозначенная в работе [19] при улавливании CsI в окислительной среде ($\text{N}_2 + 21\%\text{O}_2$, $4\%\text{H}_2/\text{Ar} + 10\%\text{O}_2$) максимальная сорбционная емкость по цезию составляет 0.18 г Cs/г фильтра.

Типичная дифрактограмма образца КЭ после испытаний при температуре 900°C представлена на рис. 3. Кроме материалов керамической основы – корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 57.2 мас. %) и муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – 4.8 мас. %), в фазовом составе присутствуют основной продукт хемосорбции – поллцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ – 36.3 мас. %) и 1.7 мас. % неразложившегося CsI.

При более низкой температуре сорбционная емкость по Cs_2O снижается, что соответствует данным по улавливанию оксида цезия, генерированного кальцинацией CsNO_3 [5–7]; а в фазовом составе идентифицируется промежуточный продукт хемо-

Таблица 1. Условия проведения и результаты экспериментов по улавливанию паров CsI: газ-носитель – (Ar + 15% O₂), $\tau_{\text{exp}} = 10$ ч или воздух ($\tau_{\text{exp}} = 20$ ч)*

№ эксп.	№ обр.	W_G , л/ч	t_{exp} , °C	m_{CsI} , г	C_{CsI} , г/л	$A_{\text{Cs}_2\text{O}}$, г/г КЭ (г/г АС)	A_{CsI} , г/г КЭ	A_{I_2} г/г КЭ (г/г АС)	η , %	E_{CsI} , %
1	1	70	800	6.87	0.0098	0.12 (0.34)	0.01	—	60.8	97.8
	2		0.01 (0.06)			0.01	—	9.0		
	3		—			0.01	0.07 (0.42)	70.6		
	4		—			—	0.01 (0.07)	6.4		
2	1	150	800	8.75	0.0058	0.13 (0.61)	0.03	—	78.5	98.0
	2		0.03 (0.13)			0.01	—	23.3		
	3		—			0.01	0.10 (0.48)	75.9		
	4		—			—	0.03 (0.15)	22.3		
3	1	150	900	9.60	0.0064	0.14 (0.57)	0.02	—	73.8	98.5
	2		0.04 (0.16)			—	—	23.7		
	3		—			0.01	0.08 (0.43)	71.8		
	4		—			—	0.01 (0.04)	7.0		
4	1	180	900	11.86	0.0066	0.19 (1.09)	—	—	90.2	99.0
	2		0.06 (0.38)			0.01	—	30.6		
	3		—			0.01	0.10 (0.42)	86.7		
	4		—			—	0.02 (0.12)	13.1		
5	1	180	960	12.56	0.0069	0.20 (0.90)	—	—	92.2	96.9
	2		0.05(0.20)			—	—	25.5		
	3		—			—	0.09 (0.40)	82.5		
	4		—			—	0.03 (0.14)	21.0		
6*	1	150	960	20.16	0.0067	0.31 (0.99)	0.01	—	126.5	99.2
	2		0.11 (0.52)			—	—	75.7		
	3		—			—	0.11 (0.60)	97.8		
	4		—			—	0.08 (0.38)	68.8		

сорбции — цезиевый нефелин (CsAlSiO_4) — в различных пропорциях с поллуцитом (от 1 : 1 до 1 : 10). На рис. 4 представлен фазовый состав образца КЭ данной серии после испытаний при температуре 800°C, мас. %: корунд (48.1), муллит (8.0), $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (39.2), CsAlSiO_4 (4.7).

Максимальная сорбционная емкость (0.31 г Cs_2O /г КЭ) получена при повышенной до 960°C температуре в воздушной атмосфере и увеличении продолжительности эксперимента до 20 ч (2 периода испытаний по 10 ч). Таким образом подтверждена возможность повторного использования частично отработавших и не набравших максимальную сорбционную емкость КЭ. При этом, по данным РФА образуется еще один известный устойчивый алюмосиликат цезия с высококремнеземной цеолитной структурой — $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ [2]. Поллуцит в данном случае является промежуточным соединением и его превращение в форму $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$, наблюдаемое в разных экспе-

риментах со степенью до 50%, объясняется избытком оксида кремния в составе основного связующего ВПЯМ, который, очевидно, вовлечен в процесс хемосорбции, а остаток его присутствует в образце в виде кварца. При этом, расчетная степень использования активного слоя составляет более 100%, что означает участие в процессе хемосорбции керамической основы КЭ. Представленные на дифрактограмме образца из данной серии фазы (рис. 5) имеют следующее содержание, мас. %: муллит (28.1), $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (39.9), $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (20.9), кварц (SiO_2 — 10.2) и CsI (0.9).

Результаты электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) участка поверхности образца КЭ из этой серии после испытаний приведены на рис. 6 и в табл. 2. Элементный состав на диаграмме (Cs, Al, Si, O) близок к рассчитанному на основании фазового состава с учетом соотношения $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ к $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. Также в нем присутствуют примеси Na и K из материала ВПЯМ. Полученные данные

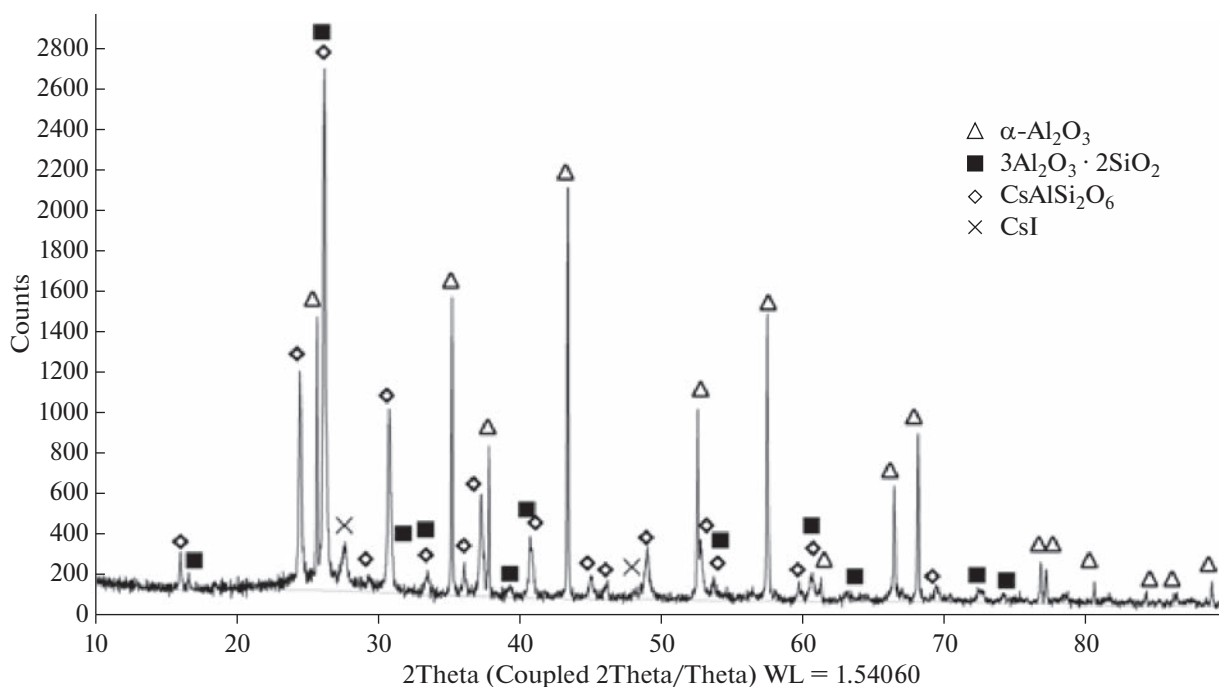


Рис. 3. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs_2O при $t_{\text{exp}} = 900^\circ\text{C}$, газ-носитель – $(\text{Ar} + \text{O}_2)$.

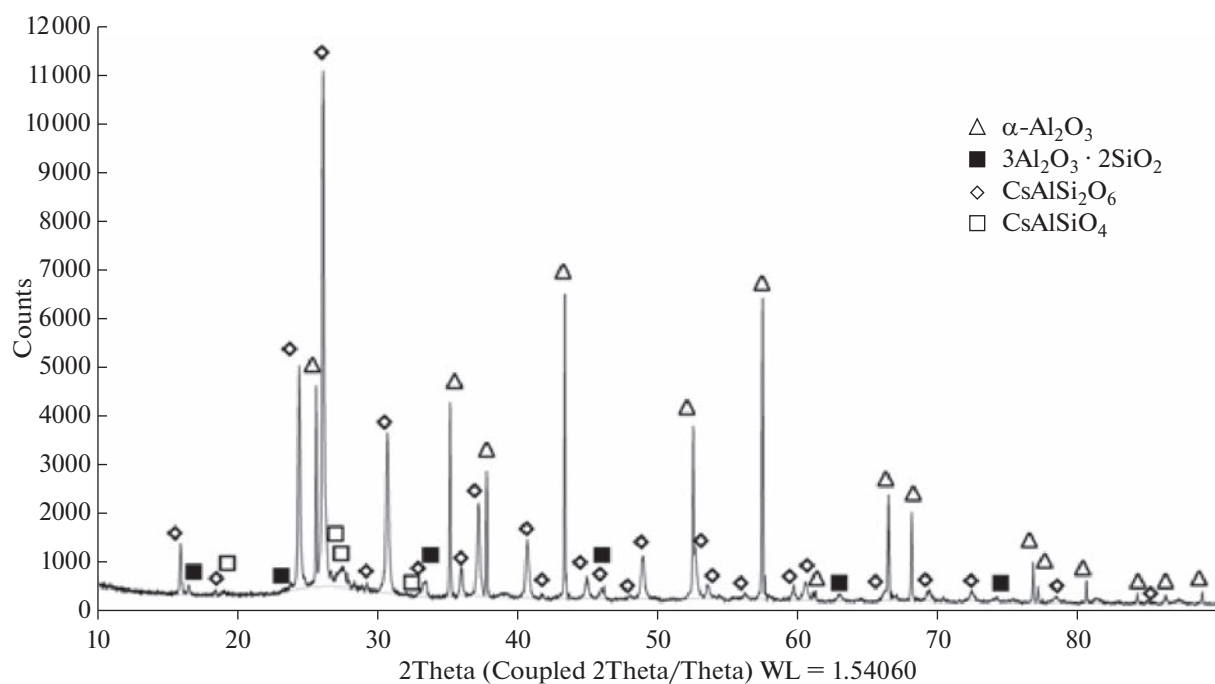
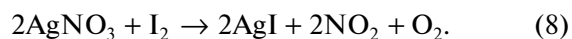


Рис. 4. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs_2O при $t_{\text{exp}} = 800^\circ\text{C}$, газ-носитель – $(\text{Ar} + \text{O}_2)$.

позволяют утверждать, что отработавший полностью активный слой КЭ и частично внешний слой керамической основы, имеющей изначально близкое к продуктам хемосорбции содержание оксидов алюминия и кремния, состоит только из алюмосиликатов цезия.

Образовавшийся по реакции (4) молекулярный йод поступает в холодную зону реактора, где реагирует с активным слоем AgNO_3 установленных в ней КЭ с образованием основного продукта хемосорбции – иодида серебра:



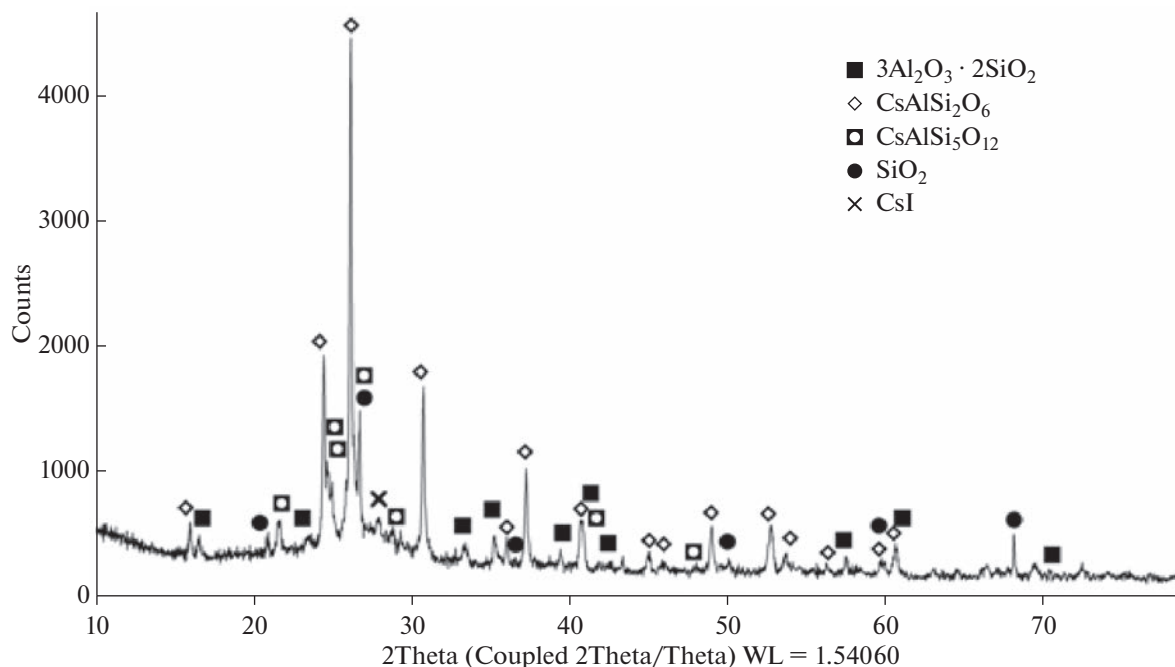


Рис. 5. Фазовый состав образца КЭ после улавливания Cs_2O при $t_{\text{exp}} = 960^\circ\text{C}$, газ-носитель – воздух.

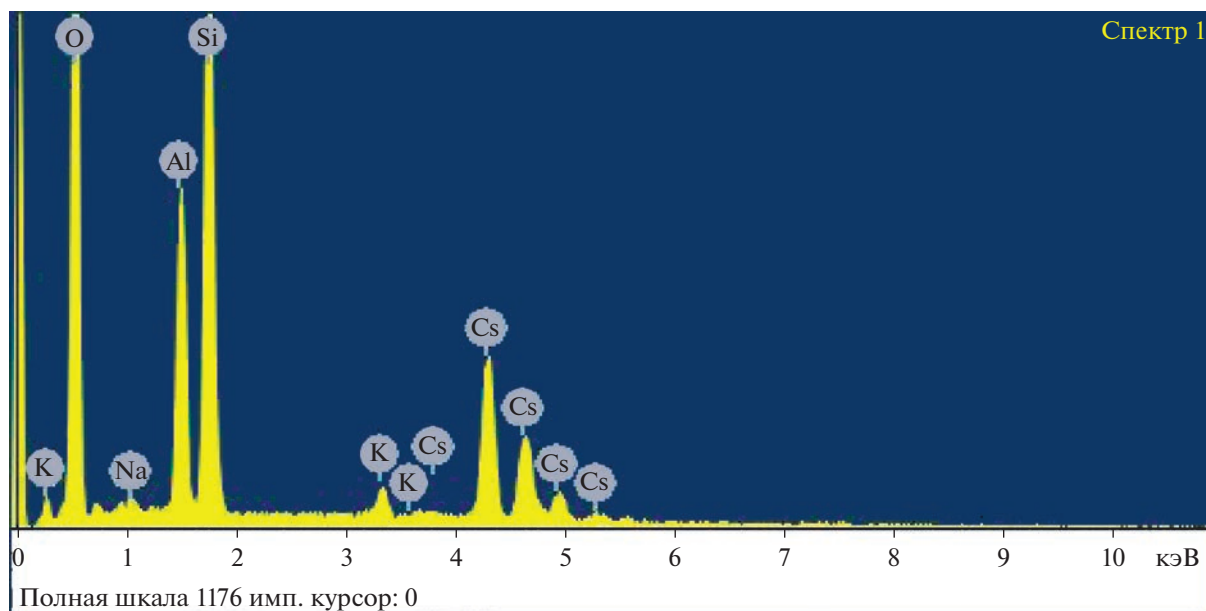


Рис. 6. Диаграмма элементного состава участка поверхности образца КЭ после улавливания оксида цезия.

Дифрактограмма образца КЭ с практически полностью прореагировавшим активным слоем нитрата серебра представлена на рис. 7.

Кроме материалов керамической основы (корунд – 65.9 мас. %, муллит – 14.4 мас. %) и иодида серебра (11.5 мас. %) в продуктах хемосорбции идентифицируется комплексное соединение – нитрат дисереброиода (Ag_2INO_3 – 5.9 мас. %),

остаток непрореагировавшего AgNO_3 (1.8 мас. %) и следовые количества оксида серебра(III) – Ag_2O_3 (0.5 мас. %).

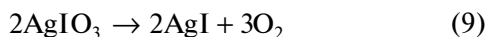
В ряде образцов, как и в случае с КЭ алюмосиликатного состава, РФА обнаруживает незначительное количество CsI , прошедшего в результате проскока в холодную зону реактора и уловленного КЭ с активным нитратом серебра. Фиксация

Таблица 2. Весовое содержание элементов в активном слое образца КЭ после хемосорбции оксида цезия

Элемент	Содержание, мас. %			
	теоретическое		диаграмма	расчетное по данным РФА
	CsAlSi ₂ O ₆	CsAlSi ₅ O ₁₂		
Cs	42.6	27.0	34.4	36.0
Al	8.7	5.5	7.9	7.6
Si	17.9	28.5	18.4	21.8
O	30.8	39.0	37.9	34.6
K	0.0	0.0	1.2	0.0
Na	0.0	0.0	0.4	0.0

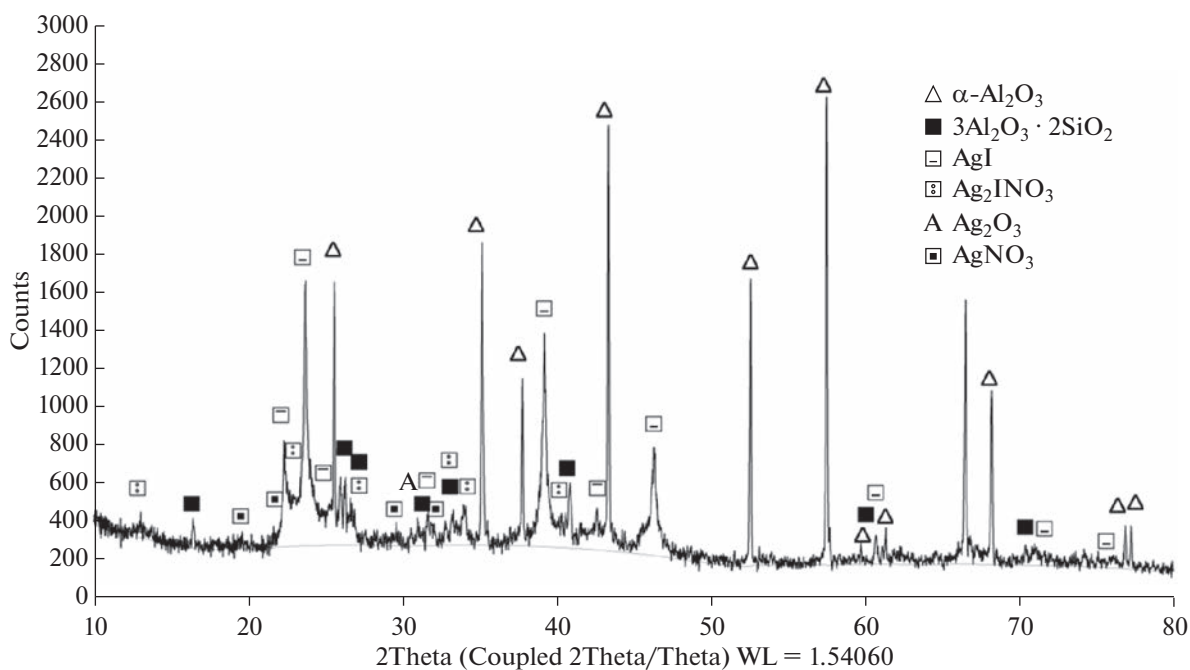
иодида цезия обоими типами КЭ при температурах 900 и 200°C свидетельствует о возможности улавливания керамическими ВПЯМ соединений различных ЛПД как в парогазовой фазе, так и в форме образовавшихся после их кристаллизации радиоаэрозолей, по механизму физической адсорбции.

Иодат серебра (AgIO₃), который может образовываться по реакции (4) наряду с иодидом в качестве промежуточного продукта, очевидно, разлагается при температурах выше температуры его кипения (200°C) до AgI:



и на дифрактограммах образцов КЭ после испытаний не обнаружен.

На рис. 8 и в табл. 3 приведены диаграмма элементного состава и весовое содержание элементов для участка поверхности АС образца КЭ после улавливания I₂. Содержание серебра и иода подтверждает образование иодида серебра и нитрата дисереброиода в соотношении, определенном РФА, при высокой сорбционной емкости со степенью использования АС данного контактного элемента, близкой к 100%. В отличие от данных ЭЗМА для КЭ алюмосиликатного состава, кроме пиков элементов, составляющих продукты хемосорбции, на диаграмме появляются пики характеристического рентгеновского излучения элементов из внешнего слоя керамической основы (Al, Si, O) и примесного Na, понижающие экспериментальное содержание Ag и I в активном слое по сравнению с расчетным.

**Рис. 7.** Фазовый состав образца КЭ после улавливания I₂ при $t_{\text{exp}} = 200^\circ\text{C}$, газ-носитель – (Ar + O₂).

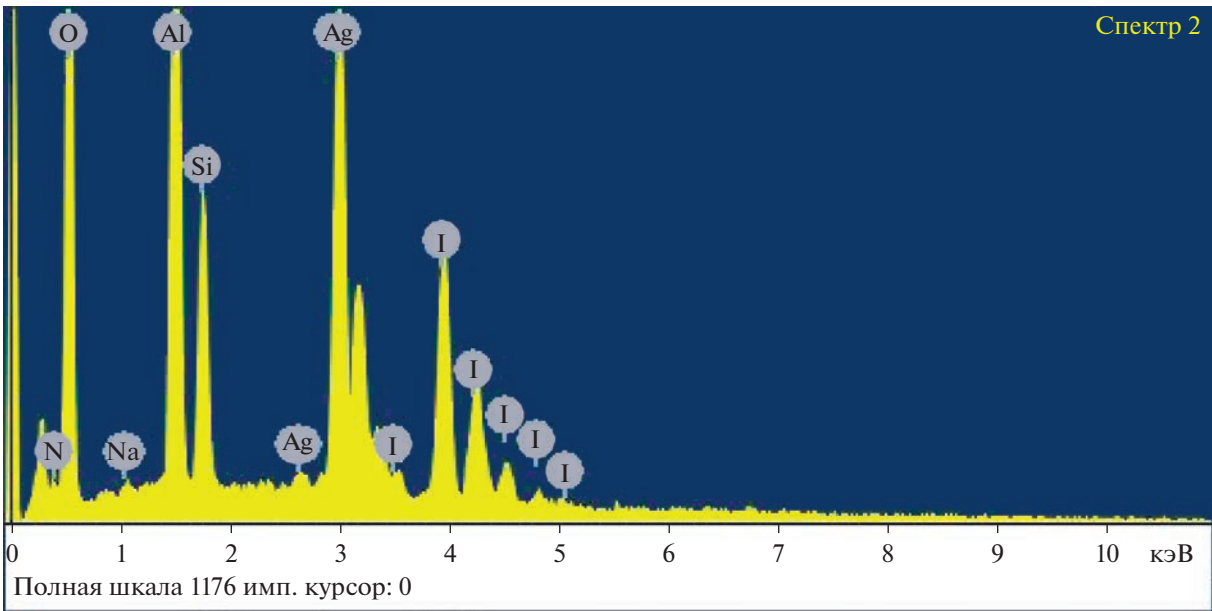


Рис. 8. Диаграмма элементного состава участка поверхности образца КЭ после улавливания иода.

Эффективность улавливания I_2 в форме AgI КЭ с активным слоем $AgNO_3$ соответствует значениям суммарной эффективности улавливания CsI; сорбционная емкость испытуемых образцов находится в пределах 0.07–0.11 г/г, практически достигая своего максимума с учетом больших размеров КЭ; а рассчитанная по реакции (8) степень использования активного слоя составляет 70–98%. При расчете к приросту массы образца КЭ добавляется масса выделяющихся газообразных продуктов разложения нитрата серебра.

Газодинамическое сопротивление всей сборки реактора с 4 контактными элементами (рис. 2), равное перепаду давления на входе и выходе из него, при расходе газа-носителя 240 л/ч (линейная скорость потока 8 см/с) составляет 15 Па до начала эксперимента и 22 Па после улавливания

CsI, а сопротивление незагруженного реактора – 7 Па. Полученные данные подтверждают одно из основных преимуществ КЭ на основе керамических ВПЯМ – минимальное сопротивление газовому потоку и высокую газопроницаемость, а также неизменность структуры и прочности блочно-ячеистого каркаса в процессе эксплуатации.

Раздельное улавливание радионуклидов цезия и иода контактными элементами с соответствующими сорбционно-активными слоями ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ и $AgNO_3$), в отличие от улавливания аэрозолей CsI, позволяет дифференцировать образовавшиеся вторичные ТРО, содержащие радионуклиды цезия и иода, по классам опасности и определить технологии их дальнейшей иммобилизации. КЭ, насыщенные цезием, являются тепловыделяющими высокоактивными отходами (РАО I класса)

Таблица 3. Весовое содержание элементов в активном слое образца КЭ после хемосорбции иода

Элемент	Содержание, мас. %			
	теоретическое		диаграмма	расчетное по данным РФА
	AgI	Ag_2INO_3		
Ag	46.0	53.3	29.2	48.5
I	54.0	31.4	25.8	46.3
Al	0.0	0.0	10.0	0.0
Si	0.0	0.0	4.7	0.0
O	0.0	11.9	28.3	4.0
N	0.0	3,4	1.7	1.2
Na	0.0	0.0	0.3	0.0

[20] и предпочтительным методом организации их длительного хранения является упаковка в евробидоны с иммобилизацией расплавом стекло-массы. Для насыщенных иодом КЭ, являющихся среднеактивными отходами (РАО II класса), рекомендуемая форма хранения — упаковка в стандартные контейнеры с иммобилизацией цементным компаундом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные контактные элементы на основе керамических ВПЯМ с нанесенным алюмосиликатным активным слоем и активным слоем нитрата серебра показали высокую эффективность улавливания (97.8–99.6%) в процессах локализации оксида цезия и молекулярного иода, образовавшихся при разложении иодида цезия (степень диссоциации 85–100%) в окислительной среде. Динамическая сорбционная емкость разработанных КЭ достигает 0.31 г Cs_2O /г КЭ и 0.11 г I_2 /г КЭ, что превышает емкость всех известных цезиевых и иодных твердых сорбентов. Показано, что набор сорбционной емкости по цезию до максимального значения возможен при повторном использовании частично отработавших КЭ.

Основными продуктами хемосорбции при оптимальных температурах 900 и 200°C, соответственно, являются поллуцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) и иодид серебра (AgI). При более низких температурах сорбционная емкость снижается, а в продуктах хемосорбции повышается содержание цезиевого нефелина — CsAlSiO_4 . При температуре 960°C и увеличении времени эксперимента наблюдается образование еще одного устойчивого алюмосиликата цезия высококремнеземной цеолитной структуры — $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, а в образцах КЭ после улавливания иода в значимом количестве присутствует комплексное соединение — нитрат дисеброиода (Ag_2INO_3).

По результатам настоящего исследования поставлена задача дальнейшего повышения сорбционной емкости контактных элементов по изотопам Cs за счет повышения степени использования активного слоя и материала керамической основы до предела, ограниченного нормированной активностью и тепловыделением упаковок с кондиционированными отработавшими КЭ.

После оптимизации эксплуатационных характеристик и масштабирования к заданной производительности блочно-ячеистые КЭ нового поколения могут быть рекомендованы для применения в составе опытно-промышленных ЛСГО высокотемпературных операций в условиях эксплуатации модулей переработки ОЯТ. Их высокая сорбционная емкость с учетом рекомендаций по иммобилизации отработавших КЭ позволит значительно снизить количество вторичных ТРО.

Работа выполнена при поддержке Проектного направления “Прорыв”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	динамическая сорбционная емкость, г/г КЭ (г/г АС)
<i>C</i>	концентрация CsI в газовом потоке, г/л
<i>E</i>	суммарная эффективность улавливания CsI всеми образцами сборки, %
<i>W</i>	объемный расход газа-носителя, л/ч
<i>d</i>	диаметр образца КЭ
<i>h</i>	высота образца КЭ
<i>m</i>	масса испарившегося CsI, г
<i>ppi</i>	количество пор на линейный дюйм
<i>t</i>	температура эксперимента, °C
τ	время проведения эксперимента, ч
η	степень использования активного слоя, %

ИНДЕКСЫ

exp	эксперимент
G	газ-носитель
CsI	иодид цезия
Cs_2O	оксид цезия
I_2	молекулярный иод

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П.* Введение в радиозкологию. М.: ИздАТ, 2003.
2. *Shin J.M., Park J.J., Song K.-Ch.* Cesium Trapping Characteristics on Fly Ash Filter According to Different Carrier Gas // Proceedings of Intern. Conf. “Global’07”. Boise. Idaho, USA. 2007. P. 610.
3. *Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho.* A kaolinite-based filter to capture gaseous cesium compounds in off-gas released during the pyroprocessing head-end process // Annals of Nuclear Energy. 2017. V. 103. P. 29.
4. *Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Максименко А.Д., Сизов П.В., Алой А.С., Стрельников А.В., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.* Алюмосиликатные фильтры для высокотемпературной хемосорбции паров цезия // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 1. С. 3.
5. *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Магомедбеков Э.П., Попова Н.А.* Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты для улавливания паров цезия // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7–8. С. 3.
6. *Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Магомедбеков Э.П., Попова Н.А., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Занора Ю.А., Истомин И.А., Степанов С.В., Макаров О.Н.* Перспективы приме-

- нения керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов газообразного радиоактивного цезия в решении вопросов обеспечения экологической безопасности производств атомной отрасли // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С. 26.
7. Гаспарян М.Д. Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ. Дис. ... докт. техн. наук. М.: 2016.
 8. Lewis B.J., Iglesias F.C., Cox D.S., Gheorghiu E.A. Model for Fission Gas Release and Fuel Oxidation Behavior for Defected UO_2 Elements // Nuclear Technology. 1990. V. 92. P. 353.
 9. Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицын М.В., Кузьмин С.В., Маершин А.А., Никитин О.Н., Строщук С.В., Шишлов О.В. Распределение продуктов деления в облученном виброуплотненном оксидном топливе // Атомная энергия. 2005. Т. 99. № 5. С. 380.
 10. Мазанников М.В., Потапов А.М., Выхов А.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Способ окислительной обработки отработавшего нитридного ядерного топлива. Пат. 2775563 РФ. 2022.
 11. Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Михеев Н.Б., Мелихов И.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. Химия радиоактивного йода в газовой среде: фундаментальные и прикладные аспекты // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 1. С. 3.
 12. Устинов О.А., Двоеглазов К.Н., Тучкова А.И., Шадрин А.Ю. Локальная система газоочистки при окислении отработавшего нитридного топлива // Атомная энергия. 2017. Т. 123. № 4. С. 203.
 13. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Давидханова М.Г., Кабанов А.Н., Лукин Е.С., Попова Н.А., Харитонов Н.И. Синтез полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 6. С. 3.
 14. Jin Myeong Shin, Jang Jin Park, Jae Won Lee, Sang Ho Na, Young Ja Kim, Geun IL Park. Design of Engineering Scale Off-Gas Trapping system at KAERI // Proceeding of GLOBAL 2011, Makuhari. Japan. Paper № 395956. P. 1.
 15. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Магомедбеков Э.П., Беспалов А.В., Игнатов А.В., Лебедев С.М. Локализация радиоактивного йодистого метила на керамических сорбентах // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11–12. С. 24.
 16. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть I / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976.
 17. Scheer M.D., Fine G.J. Entropies, Heats of Sublimation, and Dissociation Energies of the Cesium Halides // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 6. P. 1647.
 18. Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А. Улавливание ^{129}I при переработке отработавшего ядерного топлива энергетических установок // Атомная энергия. 2002. Т. 92. № 6. С. 496.
 19. Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Seok-Min Hong, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho. An efficient capture of cesium from cesium iodide (CsI) off-gas by aluminosilicate sorbents in the presence of oxygen // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 77. P. 146.
 20. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов.

УДК 665.775.4

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВОВЛЕЧЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОСКОВ

© 2023 г. В. И. Лукина^а, *, С. Г. Дьячкова^а, Р. Г. Житов^б^аИркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия^бООО “Байкальский битумный терминал”, Ангарск, Россия

*e-mail: Lukina020895@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Доказана структурная трансформация полимерно-битумных вяжущих при вовлечении в них синтетических восков. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено наличие химических взаимодействий между макромолекулами восков и соединениями нефтяной дисперсной системы, детектируемое по исчезновению полосы поглощения при 260 нм в ультрафиолетовом спектре композиции воск + битум. Это свидетельствует в пользу образования сшитых, армирующих пространственных структур, объясняющих наблюдаемое нами улучшение эксплуатационных свойств полимерно-битумного вяжущего при вовлечении синтетических восков: повышение температуры размягчения и температуры хрупкости, снижение пенетрации, увеличение их динамической вязкости. Установлено, что трансформация физико-химических характеристик полимерно-битумного вяжущего при вовлечении воска зависит от его химической природы. Воски, с алифатической разветвленной полиэтиленовой структурой (Plastobit 430F, Plastowax 200TD, Plastowax 725T, Honeywell Titan 7686) сильнее изменяют физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего, по сравнению с восками марок ProPolymer MA123 и ProPolymer MA-CK-02, представляющие собой линейный полиэтилен с привитым малеиновым ангидридом.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы, полимерно-битумные вяжущие, синтетические воски, дорожный нефтяной битум, УФ-спектроскопия, битумно-восковая композиция, экстракт остаточный селективной очистки, бутадиен-стирольный термоэластопласт

DOI: 10.31857/S0040357123060143, EDN: IGVYPX

ВВЕДЕНИЕ

В условиях сложившейся экономической и политической ситуации, связанной с введением ограничительных санкций на закупки импортных товаров и услуг, в том числе технологий, возрастает интерес к методам и способам, позволяющим повысить эффективность переработки нефтяного сырья без внушительных материальных и временных затрат. Одной из фундаментальных основ разработки таких способов является рассмотрение нефти и ее продуктов с позиции нефтяных дисперсных систем и внедрение выявленных закономерностей для улучшения технико-экономических показателей работы предприятия в целом. Нефтяные дорожные битумы – дисперсные, системы, имеющие твердую или вязкую консистенцию, в которых дисперсионной средой являются ароматические углеводороды, масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены [1–4]. Сложность изучения процессов структурообразования в битумах обусловлена тем, что в зависимости от температуры они могут быть отнесены как

к твердым телам (при отрицательных температурах), так и к неньютоновским жидкостям [5]. Битумы склонны к межмолекулярным и химическим взаимодействиям с компонентами полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) [4], приводящим к изменению их структурно-механических свойств, коллоидной структуры (перехода “золь-гель”), группового состава и, как следствие, к изменению химмотологических характеристик битумов. Вместе с тем теоретически обоснованное создание структурных образований битумов с высокомолекулярными соединениями позволит получать новые вяжущие материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами для дорожных покрытий. Актуальность и востребованность данного вида, вяжущего на дорожно-строительном рынке РФ привела к многочисленным исследованиям в этом направлении [6–15].

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование структурной трансформации и эксплуатационных свойств полимерно-битум-

ных вяжущих при вовлечении в них синтетических восков различной химической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались:

1. Дорожный нефтяной битум марки БНД 100/130 (1) — товарный продукт, полученный на битумном производстве по типичной технологии окисления остаточных нефтепродуктов кислородом воздуха с использованием пустотелых колонн-окислителей.

2. Синтетические воски (номер): Plastobit 430F (2), Plastowax 200TD (3), Plastowax 725T (4), Honeywell Titan 7686 (5), ProPolymer MA123 (6), ProPolymer MA-СК-02 (7).

3. Битумно-восковые композиции (номер): Битум + Plastobit 430F (8), Битум + Plastowax 200TD (9), Битум + Plastowax 725T (10), Битум + Honeywell Titan 7686 (11), Битум + ProPolymer MA123 (12), Битум + ProPolymer MA-СК-02 (13).

4. Базовая композиция исследуемого ПБВ (14) состоит из бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБС Л 30-01А), пластификатора (Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к) и битума (БНД 100/130).

5. Полимерно-битумные вяжущие: ПБВ (14) + Plastobit 430F (15), ПБВ (14) + Plastowax 200TD (16), ПБВ (14) + Plastowax 725T (17), ПБВ (14) + Honeywell Titan 7686 (18), ПБВ (14) + ProPolymer MA123 (19), ПБВ (14) + ProPolymer MA-СК-02 (20).

Приготовление композиции синтетического воска с битумом марки БНД 100/130, № 8–13 (общая методика). Смесь битума и воска (1.5 мас. %) нагревали при перемешивании (обороты мешалки 400 об/мин) при 175°C в течение 2 часов. Охлаждали до 20–22°C. Определяли характеристики композиции.

Приготовление полимерно-битумного вяжущего, (общая методика). Состав: Воск — 1 мас. %, СБС Л 30-01А — 3 мас. %, Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к — 12.3 мас. %, битум БНД 100/130 — 83.7 мас. %. Смесь битума и воска, СБС Л 30-01А, экстракта остаточным селективной очистки нагревали при перемешивании (обороты мешалки 400 об/мин) в течение шести часов при температуре 175°C, далее при температуре 145°C в течение двух часов. Охлаждали до 20–22°C. Определяли характеристики ПБВ.

Ультрафиолетовые (УФ) спектры получены на спектрофотометре UNICO 1201 Specord 210 Plus в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм в растворе с применением метода компенсации поглощения растворителя. Растворы готовили путем взятия навески образца с последующим растворением ее в определенном объеме растворителя.

Испытания проб дорожного битума и композиций проводили по стандартизированным методам:

1. Глубина проникания иглы при 0 и 25°C по ГОСТ 33136-2014 с использованием автоматического пенетromетра ПН-20Б.

2. Температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 33142-2014 с использованием автоматического аппарата КиШ-20М4.

3. Температура хрупкости по ГОСТ 33143-2014 с использованием автоматического аппарата АТХ-20.

4. Изменение массы образца по ГОСТ 33140-2014 с использованием испытательной печи RTFOT.

5. Изменение температуры размягчения после старения по ГОСТ 33140-2014 и ГОСТ 33142-2014 с использованием испытательной печи RTFOT и автоматического аппарата КиШ-20М4.

6. Индекс пенетрации по ГОСТ 33134-2014.

7. Растяжимость при 25°C по ГОСТ 33138-2014 с использованием аппарата для определения растяжимости ДБ-20-100.

8. Динамическая вязкость при 135°C по ГОСТ 33137-2014 с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда модификация DV2TRV.

9. Низкотемпературная устойчивость: жесткость S и параметр m, по ГОСТ Р 58400.8-2019 с использованием реометра для определения деформации, модуля упругости и предела ползучести асфальтовых связующих под постоянной нагрузкой ВВР3.

10. Сдвиговая устойчивость исходного битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.10-2019 с использованием реометра ротационного Kinexus DSR.

11. Сдвиговая устойчивость битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT по ГОСТ Р 58400.10-2019 с использованием реометра ротационного Kinexus DSR и испытательной печи RTFOT.

12. Усталостная устойчивость битумного вяжущего, состаренного по методу PAV по ГОСТ Р 58400.10-2019 и ГОСТ Р 58400.5 с использованием печи старения под действием давления и температуры тип 20-44000 PAV и реометра ротационного Kinexus DSR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура дорожного покрытия должна быть достаточно пластичной, чтобы выдерживать сильные нагрузки и при этом сохранять монолитную структуру. Способность высокомолекулярных соединений вступать в межмолекулярные и химические взаимодействия с дисперсной системой битумов с образованием развитой пространственной структурной сетки является важной предпосылкой для вовлечения синтетических

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходного битума (1) и полученных из него битумно-восковых композиций (2–7)

№ образца	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	Температура хрупкости, °С	Глубина проникания иглы при 25°С, 0.1 мм	Растяжимость при 25°С, 0.1 мм	Динамическая вязкость при 135°С, Па с
1	49	–33	115	79	0.34
8	62	–25	77	21	0.38
9	60	–34	81	19	0.42
10	65	–32	74	22	0.43
11	65	–33	79	16	0.42
12	52	–30	93	13	0.63
13	53	–32	87	10	0.43

восков в композиции с дорожными битумами. При этом показателями эффективности добавки восков являются температурно-вязкостные характеристики, дуктильность и растяжимость (показатели стабильности к пластическим деформациям).

Нами установлено, что вовлечение исследуемых восков в дорожный битум марки БНД 100/130 (1) привело к улучшению температурных характеристик битумно-восковой композиции (БВК): во всех исследуемых образцах (2–7) – повысилась температура размягчения и температура хрупкости, уменьшилась пенетрация и растяжимость образцов, увеличилась их динамическая вязкость (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что макромолекулы восков при вовлечении в дисперсную систему битумов образуют армирующую пространственную структуру в БВК во время охлаждения, что придает дополнительную жесткость композиции в условиях нагрузки, способствует пластичности дорожного покрытия, чтобы выдерживать сильные нагрузки при

эксплуатации и при этом сохранять монолитную структуру.

Таким образом при вовлечении в дорожный битум синтетических восков достигается уникальное сочетание характеристик твердости, высокой температуры плавления и низкой вязкости.

Установлено, что трансформация физико-химических характеристик нефтяной дисперсной системы (1) зависит от химической природы синтетического воска. Так воски (2–5), представляющие собой алифатическую разветвленную полиэтиленовую структуру сильнее изменяют физико-химические характеристики битума (1), по сравнению с восками марок ProPolymer MA123 (6) и ProPolymer MA-CK-02 (7) представляющие собой линейный полиэтилен с привитым малеиновым ангидридом [16, 17]. Большее влияние восков (2–5) на свойства композиции с битумом можно объяснить образованием химических либо межмолекулярных взаимодействий дисперсной фазы битумов и воска.

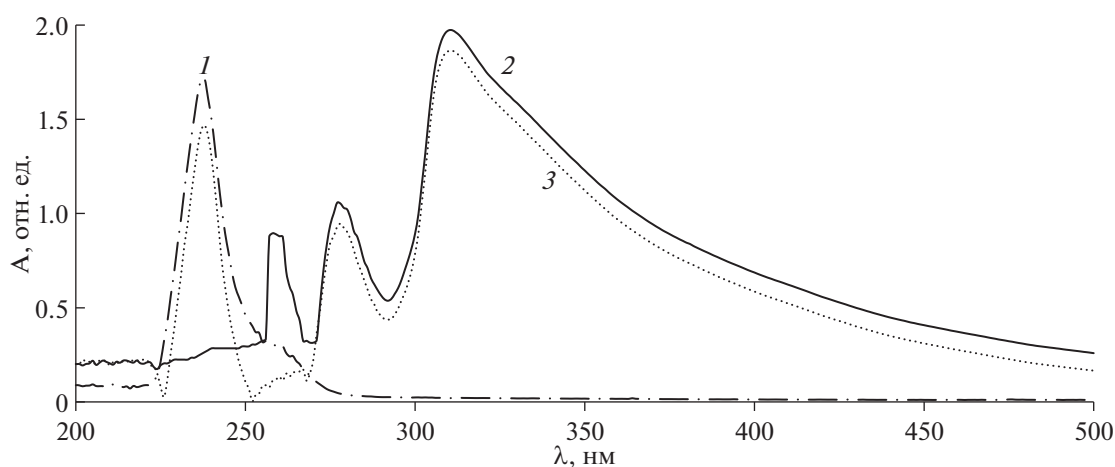

Рис. 1. Зависимость поглощения от длины волны: 1 — воск Plastowax 200TD; 2 — битум БНД 100/130; 3 — Битум БНД 100/130 + Plastowax 200TD.

Таблица 2. Физико-химические характеристики базовой композиции ПБВ (14) и полученных из него ПБВ с добавкой восков (15–20)

Образец		14	15	16	17	18	19	20
Температура размягчения по кольцу и шару, °C		71	75	73	76	80	69	73
Температура хрупкости, °C		–34	–38	–38	–41	–45	–39	–35
Глубина проникания иглы при 25°C, 0.1 мм		128	80	85	84	82	100	91
Растяжимость при 25°C, 0.1 мм		63	10	11	13	9	20	39
Эластичность при 25°C, %		98	70	75	95	68	90	90
Динамическая вязкость при 135°C, Па с		0.65	0.65	0.67	0.72	0.76	0.93	0.79
Низкотемпературная устойчивость	Температура испытания, °C	–24	–6	–12	–12	–6	–6	–12
	Жесткость S , МПа	119.2	16.4	23.1	22.5	14.8	14.5	20.2
	Параметр m	0.306	0.327	0.311	0.310	0.319	0.307	0.311
Усталостная устойчивость ($G^*\sin\delta$), при 10 рад/с	Температура испытания, °C	16	31	28	28	31	31	28
	Значение усталостной устойчивости, кПа	1805	134	162	180	112	115	140
Изменение массы образца после старения, %		0.06	0.00	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04
Сдвиговая устойчивость ($G/\sin\delta$) исходного битумного вяжущего при 10 рад/с	Температура испытания, °C	58	76	76	76	82	76	76
	Значение сдвиговой устойчивости, кПа	1.15	1.19	1.27	1.16	1.14	1.09	1.13
Сдвиговая устойчивость ($G/\sin\delta$) битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT	Температура испытания, °C	58	70	70	70	70	70	70
	Значение сдвиговой устойчивости, кПа	3.10	3.09	3.01	3.05	3.08	3.11	3.10

Методом УФ-спектроскопии нами были изучены исходные воски (2–5), битум БНД 100/130 и композиция синтетического воска с битумом. В УФ спектре восков (2–5) наблюдается полоса поглощения хромофора при 235 нм, обусловленного нерегулярным включением в полимерную структуру воска олефиновых хромофоров. В УФ спектре битума имеется 3 максимума при 260, 280 и 310 нм (рис. 1), которые можно отнести к поглощению хромофоров в олефинах, производных бензола и алкилнафталинах, соответственно [18]. Исчезновение полосы поглощения при 260 нм в УФ спектре композиции воск + битум свидетельствует в пользу образования сшитых структур, образующих армирующую пространственную структуру и обуславливающих наблюдаемые нами улучшение эксплуатационных свойств битума (табл. 1).

Полимерно-битумные вяжущие – материалы на основе традиционных битумов с добавлением полимеров типа СБС (стирол-бутадиен-стирол) и пластификатора. Нами изучено влияние вовлечения восков (2–7) в рецептуру ПБВ на его физико-химические характеристики. Базовая композиция исследуемого ПБВ (14) состоит из бутадиен-стирольного тепроэластопласта (СБС Л 30-01А), пластификатора (Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к) и битума (БНД 100/130). Нами установлено, что вовлечение восков в ПБВ улучшает эксплуатационные характеристики и увеличивает срок службы ПБВ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при вовлечении в дорожный битум синтетических восков в количестве 1%, достигается уникальное сочетание характеристик твердости, высокой температуры плавления и низкой вязкости. Это объясняется межмолекулярными химическими взаимодействиями между макромолекулами восков и соединениями дисперсной среды битумов, напрямую зависит от химической природы восков и детектируется по исчезновению полосы поглощения хромофора при 260 нм в БВК при вовлечении в нее воска.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	поглощение, отн. ед.
S	жесткость, МПа
m	абсолютное значение наклона кривой ползучести
λ	длина волны, нм
$G^*\sin\delta$	усталостная устойчивость
$G/\sin\delta$	сдвиговая устойчивость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полякова В.И. К вопросу о структурообразовании дорожных вяжущих материалов // Дороги и мосты. 2016. № 2. С. 233.

2. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН. 1995. С. 188.
3. *Колбановская А.С., Михайлов В.В.* Дорожные битумы. М.: Транспорт. 1973. С. 264.
4. *Гуреев А.А.* Нефтяные вяжущие материалы. М.: Издательский дом "Недра". 2018. С. 242.
5. *Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р., Давыдова К.И.* Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. М.: Инфоравтодор. 2002. С. 111.
6. *Ядыкина В.В., Михайлова О.А.* Влияние температуропонижающих добавок на основе синтетических восков на свойства битума // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2023. № 3. С. 8.
7. *Ядыкина В.В., Холопов В.С., Михайлова О.А.* Изменение свойств битума, модифицированного температуропонижающими добавками // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2022. № 3 (155). С. 100.
8. *Черепанов В.Д., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Лукина В.И.* Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. № 3. С. 481.
9. *Ахметшин Р.Ф., Ахметшина Г.Р., Закирова Л.Ю.* Разработка состава полимер-битумного вяжущего для стабилизации щебечно-мастичного асфальтобетона // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 12. С. 31.
10. *Навотный О.И., Стекольников А.А., Решетов В.А., Тиховский Д.А., Ромаденкина С.Б., Козлов А.М.* О возможности использования полимерно-битумных вяжущих на основе асфальтов в дорожном строительстве // Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13. В. 4. С. 27.
11. *Котенко Н.П., Шерба Ю.С., Евфорицкий А.С.* Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. 2019. № 1. С. 94.
12. *Мусостов Ш.И., Сангариева Э.Н., Апаева М.Х.* Модификация битумов полимерами. // Вестник магистратуры. 2021. № 4-1(115). С. 29.
13. *Вдовин Е.А., Буланов П.Е., Журавлев И.В.* Влияние целлюлозных стабилизирующих добавок на физико-механические характеристики битума // Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. 2022. № 3(61). С. 103.
14. *Мамадиев Н.А.* Полимеры и полимерные нанокomпозиты для производства битумных вяжущих // Вестник магистратуры. 2021. № 5–5(116). С. 26.
15. *Гуторов К.В., Павлова В.А.* Универсальные добавки, улучшающие характеристики асфальтобетонных смесей // StudNet. 2021. Т. 4. №. 4.
16. *Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якунов И.Р.* Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 60.
17. *Чешкова Т.В., Сергун В.П., Коваленко Е.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 9. С. 61.
18. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа: учебное пособие. М.: ФОРУМ ИНФРА-М. 2017. С. 336.

УДК 66.011+541.12+536.77

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕОРИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. Ю. К. Товбин*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Анализ литературы показывает, что основным методом моделирования равновесных характеристик реакционных систем при повышенных давлениях, включая процессы при сверхкритических условиях, являются уравнения состояния, описывающие неидеальность паровых и жидких фаз, тогда как для описания кинетики элементарных и брутто-стадий используется закон действующих масс. Указанное различие в типах моделей, используемых для описания равновесных и кинетических характеристик одной и той же изучаемой экспериментальной системы нарушает второе начало термодинамики, сформулированное Клаузиусом. Единственным теоретическим методом, согласующимся со вторым началом термодинамики, является молекулярная теория на основе модели решеточного газа. Для удовлетворения второму началу термодинамики молекулярные модели должны обеспечить самосогласованное описание равновесия и скоростей элементарных стадий брутто-процесса. Т.е. молекулярные модели должны дать единый математический аппарат расчета состояний системы как вне точки равновесия, так и в самой точке равновесия. Молекулярные модели могут различаться видом эффективных параметров межчастичного взаимодействия, и способами уточнения этих моделей за счет учета различий в размерах, учета вкладов колебательных движений компонентов, а также точностью описания эффектов корреляции. Для обеспечения самосогласованности описания равновесия и кинетики модели должны как минимум отражать эффекты прямых корреляций. Любые одночастичные приближения (среднего поля, хаотическое, функционала плотности) не отвечают условию самосогласования и нарушают второе начало термодинамики.

Ключевые слова: математическое моделирование, высокие давления, сверхкритические условия, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, модель решеточного газа

DOI: 10.31857/S0040357123060192, **EDN:** FNXXSS

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является неотъемлемой частью разработки и практической реализации всех реальных химико-технологических процессов [1–10]. Достоинством математического моделирования является возможность проводить численные эксперименты для таких условий, которые были бы невозможны в реальности из-за высоких временных и материальных затрат. Без математического моделирования сегодня немислим поиск оптимальных режимов реализации химических и физико-химических процессов в любых условиях. Изучаемые процессы, как правило, сложны и при их описании приходится принимать во внимание большое количество факторов, влияющих на ход процессов. Последнее приводит к необходимости совершенствования методов описания изучаемых процессов. В данной статье в качестве основного

физико-химического фактора, влияющего на ход химического превращения, рассматривается роль повышенного давления. Многие химические процессы в газовой и жидких фазах протекают при повышенных давлениях [11–13]. К ним относятся “синтез аммиака, мочевины, метилового спирта, гидрогенизация угля и тяжелых нефтяных остатков, гидратация олефинов, полимеризационные процессы, получение карбониллов ряда металлов, гидротермальный синтез кварца и т.д.”. Диапазон повышенных давлений нередко достигает до 100–1000 атмосфер [11–13].

Применение повышенного давления сдвигает химическое равновесие в благоприятную сторону и увеличивает выход конечного продукта, если реакция идет с участием одного или нескольких газообразных компонентов и протекает с уменьшением объема. Это все реакции, протекающие с уменьшением объема, газообразных веществ с га-

зами (например, синтез аммиака, метанола и др.), с жидкими веществами (жидкофазное гидрирование, окисление ряда соединений кислородом воздуха и пр.) и с твердыми веществами (синтез карбониллов различных металлов). Если реакция идет в жидкой фазе с участием одного или нескольких газообразных компонентов, то повышение давления позволяет увеличить температуру реакции вплоть до критической температуры жидкого вещества, и тем самым повышает во много раз скорость химического процесса. Это реакции взаимодействия органических и неорганических веществ в жидкой фазе при температурах выше их точки кипения (под нормальным давлением), например, синтез мочевины, процессы омыления и аминирования органических хлоропроизводных и др.

Многие производства возможны только под высоким давлением, например, указанные выше синтез аммиака и метанола, гидрогенизация каменного угля и тяжелых углеводородов, гидратация этилена и пропилена, синтез неогексана и метиламина, производство карбонила железа и никеля, синтез мочевины и муравьиной кислоты, полимеризация этилена и т.д.

Высокие давления могут давать положительный эффект и в приложениях к газовым синтезам, идущим без изменения объема (окисление окиси углерода водяным паром), а также во вспомогательных процессах химической технологии (процессы разделения газов, в абсорбционных процессах при поглощении газов жидкостями, ректификационных процессах, и ряде других ситуаций).

В последнее время выделился ряд процессов, относящихся к сверхкритическим (СК) условиям, когда помимо высокого давления используются и высокие температуры [14–16]. Процессы в СК флюидах (СКФ) выделяются в отдельную область исследований и практического применения в силу своих физико-химических свойств: для них температура и давление превышают критические параметры, поэтому фазы газа и жидкости неразличимы. Многие физические свойства СКФ (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа. СКФ сочетают свойства газов при высоких давлениях (низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность); они обладают быстрым массопереносом, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии в объемной фазе. Помимо этого, СКФ характеризуются пренебрежимо малым межфазным натяжением, низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющим СКФ проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями.

При обсуждении методов математического моделирования изучаемых систем следует разделять методы расчета равновесных и кинетических характеристик. Исторически оба вида методов были основаны в общем подходе, сформулированном Гульдбергом и Вааге, сначала для описания кинетических измерений (на конференции [17] в 1964 г. отмечалось столетие его опубликования), а затем и для равновесных состояний систем. Однако, в последствии методы описания равновесных и кинетических экспериментов развивались независимо друг от друга. Важную роль в разработке методов расчета равновесных характеристик сыграла разработка равновесной термодинамики Гиббсом [18], которая позволила дать общий подход к описанию фазового равновесия гетерогенных систем, и на основе которой де-Донде обобщил подход Гиббса на случай равновесия химических реакций [19]. Описание неравновесных процессов, стартуя с позиций кинетической версии закона действующих масс, получило свое развитие в работах Онсагера [20] и Пригожина [21] в виде основ неравновесной термодинамики (см. также работы [22, 23]).

Параллельно шло развитие микроскопических методов расчета равновесных и кинетических характеристик. Гиббс разработал основы статистической физики для расчета равновесных характеристик [24], а Чепмен и Энског разработали подходы [25] для решения кинетического уравнения Больцмана [26]. Эти разработки статистической физики относились к идеальному газу, которые в последствии были обобщены на неидеальные системы в работах Урселла и Майера [27, 28] в виде построения вириальных выражений для равновесных характеристик, и в работах [29–32], сформулировавших методы расчета неидеальных систем произвольной плотности на основе молекулярных функций распределений — это так называемая цепочка уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) (см. также [33, 34]). Следует отметить, что в методе корреляционных функций все неидеальные системы могли одновременно рассматриваться как для равновесных, так и для неравновесных систем [29–31].

Однако практическое применение указанных подходов, как в плане дальнейшего развития, так и в плане общности приложений, различалось по разным направлениям. Наиболее интенсивно развивались методы расчета равновесных характеристик, а менее активно для кинетических характеристик. Это наглядно видно на примере обсуждаемого вопроса по расчету процессов с повышенным давлением P . В идеальных условиях всем известно уравнение состояния $PV = nRT$, где n — число молей, V — объем, R — газовая постоянная, T — температура. Первым обобщением этого уравнения было уравнение ван-дер-Ваальса [35, 36], которое объяснило природу двухфазных со-

стояний с кривой расслаивания (или бинодалью). В этом уравнении вводились поправки на объем молекул и на взаимное влияние молекул друг на друга за счет потенциала межмолекулярного взаимодействия [36–39]. Вслед за ним было предложено еще несколько десятков модельных уравнений состояний, а также формально общее выражение для уравнения состояния в виде вириального ряда [36]. Активную роль в этом развитии сыграли и молекулярные методы расчета равновесных характеристик [37–39], которые позволяют отразить свойства неидеальных смесей. Именно эти уравнения до сих пор и являются основными при расчете равновесных характеристик — это видно из анализа работ по моделированию СК процессов [40, 41].

В тоже время для подавляющего числа работ по моделированию кинетических характеристик используется закон действующих масс. Так он был использован в работах при описании реакционной способности *b*-пинена в реакции термической изомеризации при атмосферном давлении и в среде СК этанола при 120 атм [42], и для взрывного окисления эйкозана, бензола, нафталина и битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) в смеси H_2O/O_2 при СК условиях окисления после впрыска в цилиндрический реактор со смесью H_2O/O_2 [43] в диапазонах изменения температуры и давления 390–430°C и 26.7–38.7 МПа соответственно. В обоих случаях описания процессов составлены уравнения химической кинетики для идеальных смесей с разными энергиями активаций стадий, на основе температурных зависимостей констант скоростей по закону Аррениуса.

Аналогичные кинетические уравнения идеальных реакционных систем использовались в работах с применением гидродинамических уравнений при описании превращение исходной топливно-воздушной смеси воды (пара), моно- и диоксида углерода и водорода, присутствующей в камере сгорания дизельного двигателя [44, 45] в диапазоне давлений 0.05–20 МПа и температур 280–3000 К. Также, гидродинамические уравнения с соответствующими диссипативными коэффициентами использовались при изучении переноса тепла в СКФ по радиационно-кондуктивному режиму в плоских слоях углеводородов [46], и для двух задач — конвекции Рэлея—Бенара в горизонтальном слое при подогреве снизу и нестационарном теплопереносе в замкнутом объеме при подогреве границ [47], и при нестационарном изотропическом расширении в вакуум СКФ- CO_2 [48] при анализе процесса перехода “клубок—глобула” в полимерных цепях в среде СКФ- CO_2 .

Точно такая же ситуация наблюдается в литературе как при описания разных кинетических процессов в СК условиях [49–63], так и при более детальном рассмотрении одного, например, про-

цесса СК экстракции [64–80]. Данная тенденция является общепринятой в подавляющем числе работ по моделированию технологических процессов при повышенных давлениях: сегодня все технологические процессы при повышенных давлениях в неидеальных реакционных системах описываются равновесными уравнениями для неидеальных систем, тогда как кинетические процессы описываются на основе закона действующих масс, т.е. идеальными моделями.

Необходимость выделения различий в методах описания равновесных и кинетических характеристик связано с нарушением основного положения для самого понятия “равновесия” — его динамического характера, обусловленного равенством противоположно направленных элементарных процессов каждой стадии. Приравнивая скорости противоположных направлений любой стадии, мы никогда не сможем на основе закона действующих масс получить уравнения равновесного состояния, которые бы учитывали неидеальность реакционной системы. Это легко видно из того факта, что уравнения состояния неидеальных систем содержат параметры взаимодействия между компонентами неидеальной смеси, которые в принципе отсутствуют в законе действующих масс.

Для того чтобы учесть параметры взаимодействия между компонентами, необходимо перейти на модели неидеальных реакционных систем. Такие модели хорошо известны в статистической физике конденсированных сред. К ним относятся следующие методы моделирования молекулярного уровня: метод молекулярной динамики (МД) [81–85], кинетический метод Монте-Карло [86–90], броуновский (или Ланжевена) динамика [91, 92], уравнение Больцмана (для газов, континуума) [93, 94] и дискретное уравнение Больцмана [96–99], модель решеточного газа (МРГ) [100–103], микроскопическая гидродинамика [104, 105] и метод решеточных автоматов [106–110]. Эти методы имеют разные сильно отличающиеся возможности моделирования скоростей отдельных стадий и кинетических процессов в целом — они подробно рассмотрены в Приложении 8 монографии [68]. Там же изложены их основы и диапазоны интервалов времени для их применения.

Ниже остановимся на самом общем подходе, который является наиболее удовлетворительным по скоростям и точности расчетов как равновесных, так и кинетических характеристик, а также по областям применений. Речь идет о упомянутой выше МРГ, которая представляет собой модель микроскопического уровня с дискретным распределением частиц в пространстве [102, 103]: объем системы разбивается на ячейки, которые могут быть заняты частицами или свободны. Частицы внутри ячейки могут иметь свои внутрен-

ние степени свободы поступательного, вращательного и колебательного движений. Данный подход позволяет рассматривать любые агрегатные состояния (пар, жидкость, твердое) и их границы раздела фаз с учетом неидеальности реакционных систем, в том числе и СКФ системы [111].

В то же время МРГ является единственным подходом, который полностью соответствует второму началу термодинамики, сформулированным Клаузиусом [112], тесно связанным с понятием динамического характера состояния равновесия.

Напомним, что второе начало термодинамики записывается в виде $\delta S \geq \delta Q/T$, где δQ – количество теплоты, T – абсолютная температура (знак равенства относится к обратимым процессам). Для проверки того, что достигнут максимум или нет необходимы, как минимум, два набора термодинамических параметров в неравновесном состоянии окрестности точки равновесия $\{P\}_{ne}$ и в самой точке равновесия $\{P\}_e$ (здесь символ $\{P\}$ означает набор термодинамических параметров изучаемой замкнутой системы). В общем случае эта запись отражает максимум величины энтропии в точке равновесия ($S(\{P\}_{ne}) < S(\{P\}_e)$). При этом сам переход от состояния $\{P\}_{ne}$ к состоянию $\{P\}_e$ описывается кинетическими уравнениями [113]. Т.е. второе начало термодинамики имеет сложную природу и одновременно отражает два свойства состояния системы: релаксационный этап переход системы от состояния неравновесия к состоянию равновесия с увеличением величины энтропии, и само предельное значение энтропии на больших временах в состоянии равновесия [113, 114].

Учет релаксационного этапа эволюции системы к равновесию означает, что скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях еще не полностью скомпенсированы друг другом (как это имеет место в состоянии полного равновесия) и это отличие уменьшает текущую величину энтропии. Однако, описание общего процесса с помощью использованных методов моделирования не может меняться на этом этапе процесса, и в пределе условие равенства противоположно направленных скоростей стадии должно давать уравнения равновесного распределения. Такое свойство означает, что динамический характер равновесия подразумевает при моделировании процесса использование единого типа уравнений, которые обеспечивают самосогласованность описания в рамках принятой модели скоростей стадий и равновесия. Только в этом случае методы моделирования согласуются со вторым началом термодинамики, который как базовый принцип термодинамики указывает на суть процесса, а не на математический аппарат его описания.

В своей работе Гиббс [115, 116] указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса, но за основу второго начала термодинамики был взят знак равенства ($\delta S = \delta Q/T$) для строго равновесных состояний. Это означает, что рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Выбор Гиббса ввел понятие о квазистатическом процессе, как основного процесса достижения равновесия, в котором отсутствуют времена релаксации. В этом случае любой рассматриваемый процесс реализуется бесконечно медленно, а между временами релаксации разных свойств изучаемой системы, участвующих в роли термодинамических параметров $\{P\}$, исчезает различие, или они имеют одинаковое время релаксации в окрестности точки равновесия, что противоречит экспериментальным данным [114, 117, 118]. Таким образом, выбор знака равенства $\delta S = \delta Q/T$ устраняет потребность в кинетических уравнениях, и задача описания равновесного состояния во многом упрощается. Но одновременно исключается возможность описать релаксационный этап перехода системы от неравновесного состояния в равновесное.

Различие времен релаксаций термодинамических параметров хорошо известно в неравновесной термодинамике и кинетической теории [20–23, 25, 26, 102–104]. Однако, предполагалось, что отсутствие информации о временах релаксации не искажает равновесные характеристики изучаемых систем. Результаты последнего времени [113, 118] показали, что это не так: обнаруженные проблемы в термодинамическом подходе к малым системам, а также смешение понятий полного фазового равновесия системы и для механического равновесия деформированного твердого тела указывают на то, что содержание второго начала термодинамики существенно более общее, чем трактовка Гиббса.

Противоречие квазистатического процесса экспериментальным данным привело к введению приоритета условия механического равновесия над условием химического равновесия. На практике этот приоритет выражается в том, что зафиксированное давление влияет на обсуждаемое значение химического потенциала. Заметим, что такое положение противоречит результатам самого Гиббса для однородного флюида в поле гравитации [114, 115], и это искажает описание полного фазового равновесия малых систем [118]. В экспериментах всегда выполняются соотношения: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_\mu$ [114, 117, 118], где введены обозначения для времен релаксации передачи импульса τ_p , передачи энергии τ_T и перемещения массы τ_μ , но для искривленных границ раздела фаз классиче-

ская и статистическая термодинамики неявно используют соотношение $\tau_p \gg \tau_\mu$ [118].

Понятие о временах релаксаций необходимо для строгого отражения концепции Клаузиуса [112] о предельном переходе в равновесие из близлежащих неравновесных состояний во втором начале термодинамики. Это потребовало введение двух уточнений основ термодинамики [118]: *Уточнение 1.* О необходимости самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы. Для идеальных систем это положение хорошо известно в рамках закона действующих масс.

Уточнение 2. О необходимости учета различий в характерных временах релаксаций τ при переносе разных свойств: импульса (τ_p), энергии (τ_T) и массы (τ_μ). Эти механические инварианты сохраняют свой смысл и для макроскопических ансамблей, как в равновесной, так и в неравновесной термодинамике и статистической механике. Уточнение 2 отражает опыт изучения динамических процессов и необходимо как отражение реальных экспериментальных измерений. В силу неравноценности физических параметров термодинамической системы они с разной скоростью стремятся к своему равновесию. Этот факт отражается также, как наличие “частичного равновесия” при введении понятия *спродства* для неравновесных процессов с химическими реакциями [119], протекающих при постоянных давлениях и температуре, для которых выполняется диапазон времени $\tau_p, \tau_T \leq \tau_\mu$.

Изложенное общее состояние моделирования для систем с повышенным давлением уточняется ниже в ходе обсуждения следующих вопросов: самосогласование в идеальных реакционных системах и как происходит переход на неидеальные системы с использованием термодинамики (с коэффициентами активности) и молекулярных моделей. Далее изложены основы МРГ и даны некоторые примеры ее применения для ряда экспериментальных ситуаций. Основное внимание уделяется условиям реализации самосогласования в неидеальных реакционных системах. А также почему не обобщаются подходы равновесной термодинамики на кинетические модели для неидеальных систем через активности (или коэффициенты активности).

ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Обнаруженные относительно недавно проблемы в термодинамическом подходе к малым системам и к описанию механического равновесия деформированного твердого тела [113, 118] указывают на необходимость вернуться к описанию процессов на основе исходной трактовки второго начала термодинамики, данной Клаузиусом [112].

Это важно для общего подхода к разным термодинамическим задачам, особенно для активно исследуемых в последние десятилетия сложных неоднородных систем, включая нано-объекты. Т.е. в качестве стартовой позиции должны быть кинетические уравнения изучаемых процессов, которые на больших временах обеспечивают получение равновесных соотношений между всеми компонентами реакционной системы.

Это путь хорошо известен для идеальных реакционных систем, для которых опытным путем был установлен закон действующих масс и математически описанный Гульдбергом и Вааге [23, 120, 121]. В данном законе скорость элементарной стадии химической реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \text{продукты}$, где символы A_i означают различные реагирующие частицы, величины ν_i равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента (знак коэффициента определяется местом их расположения: в левой или правой части уравнения), согласно закону действующих масс записывается как

$$w = K \prod_i [c_i]^{\nu_i}, \quad (1)$$

где K — константа скорости стадии, c_i — концентрация молекул, измеряемая как число молекул сорта i в единице объема. Численное значение константы K равно скорости реакции при единичных значениях концентрации каждого их реагентов в рассматриваемом направлении.

Для обратимых реакций общего вида можно записать $\sum_i \nu_i [A_i] \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \sum_j \nu_j [A_j]$, где символы A_i и A_j в квадратных скобках также означают различные реагирующие частицы, величины ν_j и ν_i равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента. Константы k_1 и k_2 являются константами скоростей реакции в прямом и обратном направлениях.

Скорость рассматриваемой обратимой реакции в рамках закона действующих масс запишется как $w = k_1 \prod_i c_i^{\nu_i} - k_2 \prod_j c_j^{\nu_j}$. В состоянии равновесия скорость равна нулю $w = 0$ и из чего следует, что константы скоростей в прямом и обратном направлениях связаны между собой в виде $k_1/k_2 = \prod_j c_j^{\nu_j} / \prod_i c_i^{\nu_i} = K_e$, где $K_e = k_1/k_2$ представляет собой константу равновесия данной стадии.

Т.о. константа равновесия может быть определена разными путями: либо из равновесных, либо из кинетических измерений. В общем случае, приравнивая выражения для скоростей реакции любой из стадий, протекающих в прямом и обратном направлениях, должны получаться уравнения, описывающие равновесное распределение

молекул данной системы. В этом смысле можно говорить, что эмпирические закономерности для описания скоростей реакции и равновесия в рассматриваемой системе, дают *самосогласованное* описание данного процесса на любых временных интервалах, включающих конечные отклонения от равновесного состояния, как и сам предельный случай равновесия. Т.о. понятие самосогласованности выражений для скоростей элементарных стадий и состояния равновесия реакционной системы является ключевым с позиции Клаузиуса. Это позволяет не только отразить релаксационный этап состояний системы при переходе от неравновесного состояния в равновесное, но и описать равновесное состояние системы.

Хорошо известно, что закон действующих масс активно используется до настоящего времени во многих исследовательских работах и практических приложениях при описании многих кинетических процессов. Реальный химический процесс всегда состоит из нескольких стадий, зависящих от механизма брутто-реакции и транспорта молекул. Знание концентрационных зависимостей транспортных коэффициентов также важно для моделирования общего процесса в аппаратах непрерывного или периодического действия.

Равновесная версия закона действующих масс обоснован для идеальных газовой смеси и разбавленных растворов, для которых можно выписать следующее выражение для химического потенциала $\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(c_i)$, где μ_i^0 — значение химического потенциала стандартного состояния для компонента i [119].

В общем случае для состояния равновесия связь между химическими потенциалами записывается в виде $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ (здесь символ компонента i относится ко всем реагентам стадии) [114].

На молекулярном уровне использование закона действующих масс дополняются представлениями о способе расчета констант скоростей реакций. Для них наибольшее распространение получила теория абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [122, 123], которая связывает константы скорости реакций со статистическими суммами реагентов и активированного комплекса (АК).

Так для бимолекулярной стадии скорость в идеальной системе записывается как

$$w_{ij} = k_{ij} c_i c_j, \quad k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-E_{ij}/k_B T), \quad (2)$$

где k_{ij} — константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$, k_{ij}^0 — предэкспонента константы скорости, E_{ij} — энергия активации реакции между реагентами i и j , k_B — константа Больцмана. Если для бимолекулярной стадии

гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции, то поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как “степень заполнения” поверхности θ_i , тогда вместо уравнения (2) можно записать $w_{ij} = k_{ij} \theta_i \theta_j$ [121], где $\theta_i = c_i v_0$, здесь v_0 — объем области локализации частицы в плотной системе (объем узла решеточной системы).

НЕИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Термодинамическая трактовка. В плотных фазах межмолекулярные взаимодействия приводят к отклонениям от законов идеальных реакционных систем, поэтому говорят о неидеальных реакционных системах. Для неидеальных систем в термодинамике используют переход от концентраций к активностям, сохраняя ту же связь между химическими потенциалами в виде $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$,

$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(a_i)$, где a_i — молярная объемная активность компонента i (здесь также символ компонента i относится ко всем реагентам стадии) [119]. В этом случае появляется различие между термодинамическим и молекулярным описаниями, т.к. активности представляют собой сложные функции от концентраций, зависящие также от энергий межмолекулярного взаимодействия [38, 39, 124–126]. При построении молекулярных моделей равновесия важную роль играют эффекты корреляции между взаимодействующими компонентами, которые определяют их пространственное расположение.

Естественно, что такой же путь формальной замены c_i на a_i (или $a_i = c_i \alpha_i$, где α_i — коэффициент активности компонента i) был предложен и для построения моделей кинетики — описание скоростей элементарных стадий [127, 128]. В неидеальных реакционных системах основными выражениями для скорости элементарных стадий также являются выражения, построенные в рамках ТАСР [122]. Для бимолекулярной стадии, вместо уравнения (1), скорость запишется как

$$w_{ij} = k_{ij}^* c_i c_j, \quad (3)$$

где k_{ij}^* — константы скоростей элементарных реакций, которые представляются в виде

$$k_{ij}^* = k_{ij}^0 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^*} \exp(-E_{ij}/k_B T) = k_{ij} \alpha_i \alpha_j / \alpha_{ij}^*, \quad (4)$$

где k_{ij}^0 — предэкспонента константы скорости, E_{ij} — энергии активации реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$; k_{ij} — константа скорости в идеальной реакционной системе (1); α_{ij}^* — коэффициенты активно-

сти АК. Расчет коэффициентов активности α_i и α_{ij}^* предполагает использование связи, которые дает равновесная теория неидеальных растворов.

На молекулярном уровне скорости стадий в ТАСР строятся в рамках соответствующих молекулярных моделей. Впервые влияние повышения давления относительно атмосферного на каталитический процесс синтеза аммиака было исследовано в работе М.И. Темкина [129] (см. также [121]). В ней было показано, что в отличие от выражений (3) и (4), неидеальность реакционной системы при повышенных давлениях может быть учтена без использования активностей реагентов.

Теория неидеальных химических реакций. Строгий подход для описания скоростей стадий неидеальных реакционных систем был дан с помощью ТАСР в рамках МРГ, которая оперирует параметрами межмолекулярного взаимодействия [102, 104, 118, 130]. Будем учитывать латеральные взаимодействия между всеми ближайшими соседними молекулами в квазихимическом приближении (КХП), которое описывает эффекты корреляции ближнего порядка. Напомним, что эта теория позволяет рассматривать весь диапазон плотностей флюидов от разреженного газа до жидкости и в широком диапазоне температур от тройной точки системы до температур, многократно превышающих критическую температуру. Данный подход обеспечивает получение самосогласованного описания равновесного состояния реакционной смеси и скоростей элементарных стадий, что дает возможность рассмотрения сложных многостадийных физико-химических процессов на основе моделей атомно-молекулярного уровня. Основные положения этой теории многократно публиковались, поэтому здесь для наглядности ограничимся уравнениями для равновесного распределения компонентов и на скорость бимолекулярной реакции.

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i , где $1 \leq i \leq s-1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной), в этом случае индекс $i = s$. Как указано выше, θ_i – степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем

выполняются условия нормировки $\sum_{i=1}^s \theta_i = 1$. В этой

записи доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$, где θ – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i , $1 \leq i \leq s-1$, $\theta = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i$.

Отношения $x_i = \theta_i / \theta$ – представляют собой мольную долю компонента i среди всех молекул смеси.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Межчастичные взаимодействия приводят к коррелированному пространственному распределению реагентов (вместо хаотического). Для описания этого факта необходимо использовать парные функции распределений частиц θ_{ij} , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает на малых расстояниях между реагентами. Именно этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться, в первую очередь, рассмотрением пространственного распределения только ближайших соседей.

Равновесное распределение молекул в однородной системе отвечает функциям θ_{ij} , определяемым в КХП из решения алгебраической системы уравнений совместно с условием нормировки:

$$\theta_{ij}\theta_{ss} = \theta_{is}\theta_{sj} \exp(-\beta\epsilon_{ij}), \quad \sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i. \quad (5)$$

Из уравнений (5) следует, что $\theta_{ij} > \theta_i\theta_j$, если частицы i и j притягиваются между собой при $\epsilon_{ij} > 0$, аналогично $\theta_{ij} < \theta_i\theta_j$, если частицы i и j отталкиваются при $\epsilon_{ij} < 0$.

Выражение для скорости бимолекулярной реакции типа Лэнгмюра–Хиншельвуда w_{fg}^{AB} , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами $A + B$, согласно теории неидеальных реакционных систем [102, 130], запишется следующим образом:

$$w_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\epsilon_{AB(fg)}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (6)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, $k_B T$ – произведение константы Больцмана k_B на абсолютную температуру T ;

функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^B, \quad (7)$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})).$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^B одновременно индексы A и f в (7) заменяются на индексы

B и g ; ϵ_{ij}^* – параметр взаимодействия АК реакции, образуемого из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (6) и (7) функция $t_{jh}^{ij} = \theta_{jh}^{ij}/q_f^i$ – условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i , здесь функции θ_{jh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{jh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{jh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} – константа скорости полагается постоянной и равной константе скорости в уравнении (1). В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_j\theta_i$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнения переходят в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i\theta_j$.

Латеральные взаимодействия двояко влияют на скорости элементарных реакций. Они меняют: 1) вероятность встречи реагентов (в формуле (6) находится сомножитель θ_{AB} вместо произведения $\theta_A\theta_B$); и 2) высоты активационных барьеров по сравнению с идеальной системой (с газовой фазой) – этот вклад описывает функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} . В функциях S_A и S_B суммирование ведется по всем s сортам соседних частиц, обозначаемых индексом j . Функции S_j представляют собой компоненты функции неидеальности реакционной системы, которые учитывают влияние соседних частиц на высоту активационного барьера реакции. Разность $\delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ij}$, присутствующая в формуле (7), определяет изменение энергии активации реакции $A + B$ за счет влияния соседней частицы j , находящейся рядом с реагентом i , по сравнению с величиной энергии активации E_{AB} в константе скорости реакции в формуле (6) для малых степеней заполнения (или для идеальной системы).

Наличие парных функции распределений частиц θ_{ij} в формулах (6) и (7) отражает эффекты корреляции и самосогласованность описания равновесия скоростей элементарных стадий и равновесия в системе. Если эффекты корреляции отсутствуют, то в системе нарушается данное самосогласование, и константы скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях не обеспечивают расчет константы локального равновесия [102, 104, 118, 130]. Корректность расчета элементарных стадий, в свою очередь, позволяет рассчитать все диссипативные коэффициенты при переносе импульса (коэффициент сдвиговой вязкости), энергии (коэффициент теплопроводности) и массы (коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии).

САМОСОГЛАСОВАННОСТЬ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ НЕИДЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Концепция *самосогласованного* описания скоростей кинетических процессов и равновесия в неидеальных и неоднородных системах, использованная в работах [102, 130], является ключевой для взаимосвязи равновесия и кинетики, как предельного перехода по времени. Она означает, что из условия равенства скоростей в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должны вытекать уравнения равновесного распределения молекул в реакционной системе. В кинетической теории газов такая проверка является обязательной для всех новых предлагаемых подходов. В конденсированных фазах она практически не проводилась по многим причинам (что, в первую очередь, связано с отсутствием уравнения состояния в плотных жидких, адсорбционных и твердых фазах).

Смысл понятия самосогласованности можно формально пояснить так, что выражение для константы равновесия K бимолекулярной реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ можно рассматривать как произведение двух независимых мономолекулярных процессов $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow D$. Т.е. полное равновесие не зависит от пути, которым оно реализуется в системе – оно идет через разные реакции к своему равновесию или совпадает с условием равновесия среды в целом. Если это выполняется в теории неидеальных реакционных систем, то реализуется выполнение второго начала термодинамики точно также, как и в теории идеальных реакционных систем.

Ограничимся иллюстрацией основного результата без его детального математического доказательства, которое многократно публиковалось, на примере бимолекулярной стадии $A + B \leftrightarrow C + D$ ($U_{AB} = U_{CD}$). В рассматриваемом КХП, которое учитывает эффекты прямых корреляции между взаимодействующими компонентами, имеем для константы равновесия K следующие соотношения

$$w_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\epsilon_{AB(fg)})\theta_{fg}^{AB}\Lambda_{fg}^{AB}, \quad (8)$$

или $U_{fg}^{ij}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \exp(-\beta\epsilon_{fg}^{ij})\theta_{fg}^{ij}\Lambda_{fg}^{ij},$

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} = \frac{V_{CD}(\alpha)}{V_{AB}(\alpha)} = \frac{\theta_A\theta_B}{\theta_C\theta_D} \times \left[\sum_{j=1}^s t_{Aj} \exp[\beta(\epsilon_{Cj} - \epsilon_{Aj})] \sum_{j=1}^s t_{Bj} \exp[\beta(\epsilon_{Dj} - \epsilon_{Bj})] \right]^z, \quad (9)$$

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} = K_{A \rightleftharpoons C} K_{B \rightleftharpoons D},$$

$$K_{A \rightleftharpoons C} = \frac{K_A(\alpha)}{K_C(\alpha)} = (S_C(A))^z, \quad (10)$$

$$S_C(A) = \sum_{j=1}^V t_{Cj} \exp[\beta(\epsilon_{Aj} - \epsilon_{Cj})],$$

где условные парные вероятности $t_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} / \theta_f^i$ определены выше.

В работах [102, 104, 118, 130] были проанализированы различные версии учета межчастичных взаимодействий на однородных и неоднородных поверхностях. Доказательство выполнения условия самосогласования для общего случая учета неоднородности поверхности и латеральных взаимодействий в КХП было дано в работе [130]. Было доказано, что теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей только в случае учета эффектов корреляции как минимум для ближнего порядка.

Условие самосогласованности также было продемонстрировано для более сложных молекулярных моделей, которые помимо учета взаимодействия соседей на разных расстояниях R и неоднородности решетки допускают: 1) учет влияния соседней частицы рядом с реагентами на m центральных узлах ($m = 1$ и 2), и 2) внутренних состояний реагентов и АК [131]. К первому случаю относятся сильнонеравновесные системы, влияние инициации реакции за счет столкновений с налетающей частицей, и включение в процесс элементарного акта реакции компонентов окружающей среды (или реорганизация растворителя). Ко второму случаю относится учет внутренних движений частиц, зарядов и электронной поляризации среды.

Эффекты корреляции содержатся в функциях t_{fg}^{ij} . Если пренебречь эффектами корреляции, то $t_{fg}^{ij} = \theta_g^j$, то это позволяет переписать функцию $S_p(i)$ в приближении среднего поля как $S_p(i) = \exp \left[\sum_{j=1}^s \beta(\epsilon_{pj} - \epsilon_{ij}) \theta_j \right]$. В этом случае скорость бимолекулярной стадии запишется в виде

$$U_{fg}^{ij}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \exp(-\beta \epsilon_{fg}^{ij}) \theta_f^i \theta_g^j \Lambda_{fg}^{ij},$$

$$\Lambda_{fg}^{ij} = \prod_{h \in z_f - 1} S_{fh}^i \prod_{h \in z_g - 1} S_{gh}^j, \quad (11)$$

$$K = \frac{K_{AC}(\alpha)}{K_{BD}(\alpha)} = \frac{V_{BD}(\alpha)}{V_{AC}(\alpha)} =$$

$$= \frac{\theta_B \theta_D \exp(-\beta \epsilon_{BD})}{\theta_A \theta_C \exp(-\beta \epsilon_{AC})} [S_B(A) S_D(C)]^{z-1}. \quad (12)$$

И для нее получается следующая формула

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} \neq K_{A \rightleftharpoons C} K_{B \rightleftharpoons D},$$

$$K_{A \rightleftharpoons C} = \frac{K_A(\alpha)}{K_C(\alpha)} = (S_C(A))^z \quad (13)$$

которая показывает, что условие самосогласованности не выполняется.

Этот результат является общим для любых приближений, в которых нет эффектов корреляции — они не обеспечивают самосогласованности описания скоростей стадий и равновесия (подробнее см. [102, 130]). В частности, к таким несамосогласованным выражениям для скоростей бимолекулярных стадий относятся также все одночастичные приближения без учета эффектов корреляции — это хаотическое приближение и приближение функционала плотности. Поэтому эти приближения не могут быть использованы для описания динамики в плотных фазах.

Однако необходимо указать, что концепция самосогласованности является необходимой, но не достаточной. Наличие самосогласованности не означает автоматически корректности уравнений для скорости стадий, так как одновременно могут быть некорректными и уравнения для изотерм. В качестве примера укажем на приближения среднего поля, хаотическое и функционала плотности для любых одно- и двухузельных стадий на однородной поверхности, а также для одноузельных стадий на неоднородной поверхности в приближении среднего поля, так как оно нивелирует все неоднородности системы [106]. То же самое относится и к уравнениям [129, 132], использующим это же приближение. Для однородной поверхности уравнения (11) не дают расщепления термодесорбционных кривых, на которые указывают многочисленные эксперименты [130, 133]. Этот недостаток является следствием отсутствия учета эффектов корреляции. Наконец, это в такой же мере относится ко всем случаям использования уравнения закона действующих масс, когда оно не отражает физического состояния системы, обусловленного взаимодействиями между компонентами реакционной системы.

ПРИМЕРЫ ПРИЛОЖЕНИЙ МРГ

Отметим, что первой работой по данной модели является работа 1937 г. [136], в которой использовалась кинетическая модель столкновений жестких сфер для расчета констант скоростей ад-

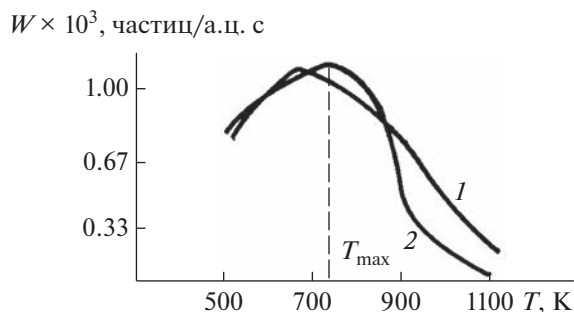


Рис. 1. Зависимость стационарной скорости окисления СО (в единицах частица/активный центр) от температуры при низких давлениях $P_{\text{CO}} = 2.5 \times 10^{-7}$ и $P_{\text{CO}} = 6.0 \times 10^{-8}$ мм рт. ст. Кривая 1 — эксперимент, кривая 2 — расчет с молекулярными параметрами, указанными в [102, 137].

сорбции и десорбции. Переход к теории абсолютных скоростей реакций был осуществлен только в 1974 г. [130] при описании адсорбционных поверхностных процессов и диффузии в объемной фазе сплавов. Позже этот подход использовался для расчета диссипативных коэффициентов объемных фаз пара и жидкости, а также внутри пористых материалов.

На сегодняшний день МРГ обеспечивает учет следующих физических факторов в кинетической теории атомно-молекулярных процессов в конденсированных фазах: 1) неоднородность поверхности или объема твердых тел, 2) взаимное влияние ад- и абсорбированных частиц, 3) разные размеры частиц и блокировка реагентами нескольких адсорбционных центров, 4) ограниченной скорости подвижности реагентов, 5) перестройка поверхности и/или объема твердых тел, 6) внешние поля, и 7) большие давления в газовой фазе.

Эти возможности были использованы для описания экспериментальных данных в разных публикациях [41, 102, 104, 111, 130, 134, 135]: (а) Объемные фазы, уравнения состояния и обобщенные сжимаемости. (б) Поверхностные процессы: адсорбция и десорбция, кинетические процессы. (в) Кристаллизация и образование новых фаз. (г) Мембранные процессы. Обобщенные зависимости для коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии. (д) Пористые системы. Фазовые диаграммы. (е) Микроскопическая гидродинамика.

Для наглядности приведем два примера использования МРГ для низких давлений и примеры для высоких давлений (коэффициент сжимаемости или уравнение состояния и коэффициенты вязкости и теплопроводности).

На рис. 1 показаны значения стационарной скорости процесса окисления молекул СО на платиновых металлах как функции температуры

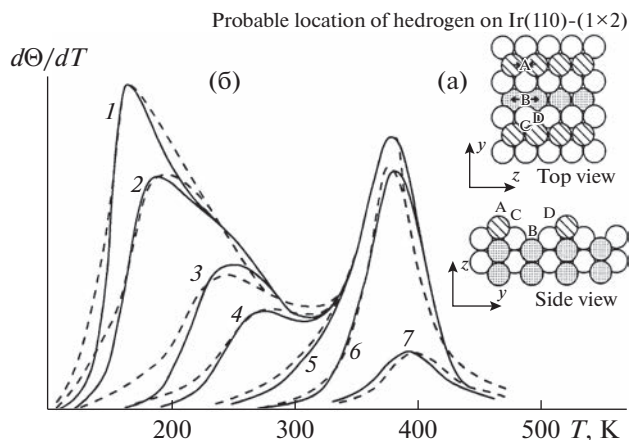


Рис. 2. Рассчитанные кривые ТДС для H_2 на $\text{Ir}(110) 2 \times 1$ для разных начальных заполнений (пунктир — эксперимент) $\theta_0 = 0.99$ (1), 0.86 (2), 0.61 (3), 0.48 (4), 0.37 (5), 0.27 (6), 0.068 (7) [135]. На вставке справа показаны положения атомов водорода на ступенчатой грани $\text{Ir}(110) 2 \times 1$.

[102, 137], рассчитанные в КХП. Смысл обсуждаемого примера состоит в том, что данный процесс является трехстадийным: адсорбция—десорбция молекул СО (без диссоциации) и O_2 (с диссоциацией) с последующей их поверхностной реакцией и образованием молекулы CO_2 , которая покидает поверхность. Параметры двух отдельных стадий для молекул СО и О были определены из независимых экспериментальных термодесорбционных спектров, что позволяли значительно сократить число независимых параметров, т.к. модель обеспечивает самосогласованное описание каждой из стадий в присутствии любого числа компонентов адсорбционной системы. Этого нельзя получить при использовании одночастичных приближения или через коэффициенты активности (детали см. в оригинальной статье [137]).

На рис. 2 показаны термодесорбционные спектры молекул водорода с неоднородной поверхности иридия. Модель одновременно учитывает неоднородность грани поверхности (110) и латеральные взаимодействия, ответственные за образование сверхструктур типа (1×2) [135].

При повышенных давлениях расчеты в МРГ проводились для описания обобщенного коэффициента сжимаемости для семейства молекул, которые описываются законом соответственных состояний [125]. Точность описания всего семейства на рис. 3 кривых до 3–4% в широкой области изменения температуры (от 0.7 до $10T_c$) и нормированного давления P_r в единицах критической величины (от 0.1 до $30P_c$). Детали смотри в работе [138].

Коэффициенты сдвиговой вязкости (а) и теплопроводности (б) в объемной фазе представлены на рис. 4. Как и выше, считалось, что семейство

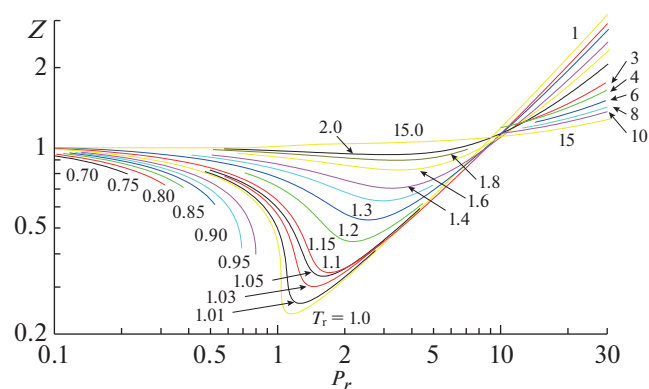


Рис. 3. Обобщенный фактор сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний [138].

молекул удовлетворяет закону соответственных состояний. Область изменения по температуре для поля (а) равна от 0.8 до $30T_c$, а область изменения давления P_r от 0.1 до $10P_c$. На поле (б) область изменения по температуре равна от 1.0 до $4T_c$, а область изменения P_r от 0.7 до $7P_c$. Оси ординат также представлены в нормированных величинах на критическое значение коэффициента.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ИХ СВЯЗЬ С КИНЕТИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ

Во Введении указано, что феноменологические уравнения состояния и методы статистической физики достаточно широко распространены для расчета равновесных характеристик. Многие из феноменологических моделей были построены по типу уравнения ван-дер-Ваальса. Так в работе были применены разные 14 вариантов уравнений состояния для описания одной и той же

экспериментальной системы [139]. Общим этих уравнений является то, что они строятся непосредственно в терминах средних величин концентрации и удельного объема, приходящихся на одну молекулу, в терминах термодинамических параметров системы.

Этот случай был специально обсужден в работе [140] на примере уравнения ван-дер-Ваальса. В работе Фишера М.Е. [140] было показано, что уравнение состояния для неидеальных газов ван-дер-Ваальса отвечает в МРГ приближению среднего поля. Все другие построения феноменологических уравнений состояния в том же стиле [141–144] также соответствуют ПСП, поэтому они не могут быть использованы для самосогласованного описания скоростей кинетических стадий в конденсированных фазах. Этот вывод согласуется с выводом, данным во Введении настоящей работы – о наличии противоречия при моделировании СКФ процессов: различные уравнения состояния отражают неидеальность системы, а уравнения для кинетических моделей – не отражают неидеальность реакционной системы. Такая ситуация с моделированием нарушает концепцию самосогласованного описания большинства СКФ процессов.

Уравнения состояния в молекулярных моделях хорошо известны – идет обобщение равновесных связей в рамках статфизики [124–126].

Что выйти из этого противоречия необходимо использовать уравнения и для кинетики в неидеальных реакционных системах в рамках МРГ. В этой теории все особенности движения молекул в СКФ условиях могут быть отражены через внутренние статсуммы молекул с учетом эффектов корреляций и сохранением самосогласованности описания кинетики и равновесия. Такие работы были реализованы для объемной фазы и

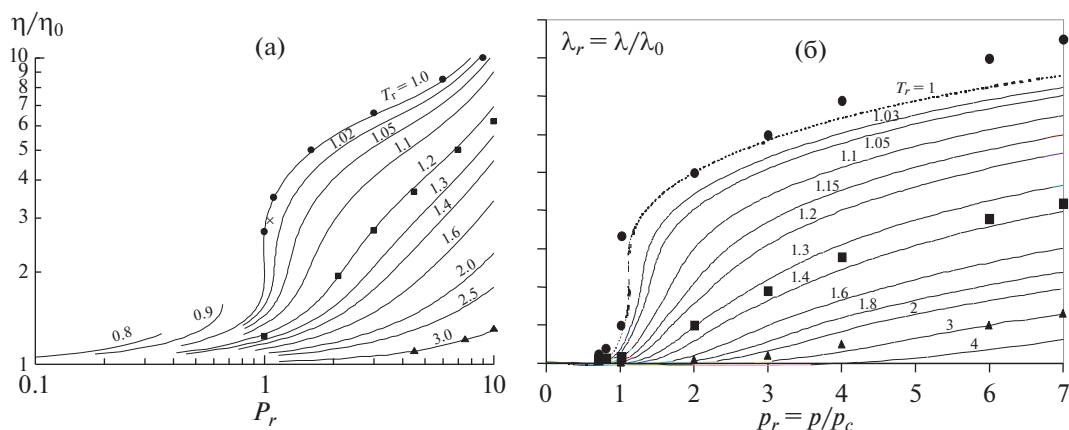


Рис. 4. Примеры применения данной модели для описания диссипативных коэффициентов бинарных смесей указаны в работах [41, 111].

для процессов переноса пористых материалах на примере стержнеобразных молекул [104].

ПОЧЕМУ НЕЛЬЗЯ ИСПОЛЬЗОВАТЬ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ДЛЯ АК В МОДЕЛЯХ КИНЕТИКИ

Проблемы с самосогласованием возникают при учете межчастичных взаимодействий, ответственных за неидеальное поведение реальных систем. Расчет коэффициентов активности на базе моделей статистической термодинамики предполагает использование связи, которые дает равновесная теория неидеальных растворов [124–126]. Однако для кинетических моделей такой путь приводит к ошибкам. Это обусловлено тем, что для расчета коэффициента активности какого-либо компонента в неидеальной смеси требуется проведение усреднений по всем конфигурациям соседних компонентов. Анализ применимости ТАСР к конденсированным фазам в виде уравнений (3) и (4) показал [131, 145, 146], что в них нарушено основное условие ТАСР о наличии равновесия между АК и окружающими молекулами в ходе элементарного акта. Данное условие означает, что элементарная стадия реализуется при фиксированных положениях всех соседей, т.к. времена релаксации окружения соседей много больше, чем время формирования АК. Поэтому введение понятия об коэффициенте активности для АК искажает это основное положение ТАСР. В результате использование уравнений (4) и (5) вместо уравнений (6)–(7) может приводить к заметным отличиям в величинах скоростей.

Концепция с использованием коэффициента активности (4) и (5) была предложена в работах Эйринга и др. [122], тогда как необходимость привлечения молекулярных моделей без привлечения термодинамики было указана Темкиным [129, 132].

По определению активности в термодинамике величина a_i зависит от всех концентраций компонентов раствора и от всех их молекулярных свойств, в том числе от энергий межмолекулярного взаимодействия [119]. Поэтому через коэффициенты активности константа скорости “зацепляется” за все физико-химические свойства реакционной системы [127, 128]. Дополнительные противоречия связаны с тем, что в случае отсутствия равновесия в системе не существует понятие “химический потенциал” μ_i , а также вели-

чина коэффициента активности АК (a_{ij}^*) не всегда может быть определена и обоснована. В ходе ее построения требуется усреднение по всем возможным состояниям окружения (по всем конфигурациям и сортам соседних молекул), тогда как

смена соседа меняет условия протекания реакции. Выход из этой ситуации возможен только через прямой учет молекулярных взаимодействий и отказ от термодинамических связей.

В этом отношении работы Темкина М.И. [129, 132] были ориентированы на включение прямых модельных построений, отражающих взаимодействия АК с соседями, чтобы избежать использования термодинамических соотношений. В качестве иллюстрации противопоставления концепций Темкина (отсутствие коэффициента активности АК) и Эйринга (присутствие коэффициента активности АК) приведем два примера по этим двум способам учета влияния среды для изотермического и неизотермического процесса десорбции. Для простейшей однокомпонентной системы “среду” представляют другие молекулы А, и релаксация (установление равновесия) состоит в перераспределении молекул вокруг АК при их миграции.

На рис. 5а показаны рассчитанные скорости быстрой (б) и медленной (м) мономолекулярной реакции и величина $-\ln\eta_A$, где $\ln\eta_A = -\ln(U_A(м)/U_A(б)) = -\beta[\Delta E_A^{ef}(м) - \Delta E_A^{ef}(б)]$, $\beta\Delta E_A^{ef} = -\ln(U_A/U_A^{уд})$ для всего диапазона изменения плотности реагента А [145]. Данные расчеты отвечают скорости недиссоциативной десорбции на квадратной решетке ($z = 4$). Здесь эффективные энергии активации характеризуют степень отклонения скорости реакции в неидеальной реакционной системе по сравнению с идеальной. На вставке рис. 1 показаны концентрационные зависимости отношений $T_{AA} = t_{AA}^*/t_{AA}$ (где t_{AA} и t_{AA}^* – вероятности нахождения частицы А рядом с другой частицей А и рядом с АК соответственно), которые характеризуют локальные изменения распределений компонентов А за счет их миграции под влиянием АК для медленной реакции. Это отношение стремится к единице при $\theta \geq 1$, а при малых θ проявляется максимальное влияние АК: $T_{AA} = \theta \exp(\beta\delta\epsilon_{AA})$. Для быстрой реакции $T_{AA} = 1$ при всех θ .

Рис. 5а показывает качественное отличие концентрационных зависимостей скоростей реакций для разных релаксаций среды: в отсутствие релаксации $\ln U_A(б)$ меняется практически линейно с увеличением θ , а при равновесной релаксации среды $\ln U_A(м)$ резко меняется в областях $\theta < 0.2$ и $\theta > 0.8$ и остается практически постоянным при $0.2 < \theta < 0.8$.

Это общее свойство влияния характера релаксации среды сохраняется и для других ситуаций: моно- и бимолекулярные стадии в растворах, которые были исследованы в работе [145]. Оно составляет основу при анализе экспериментальных концентрационных зависимостей логарифмов

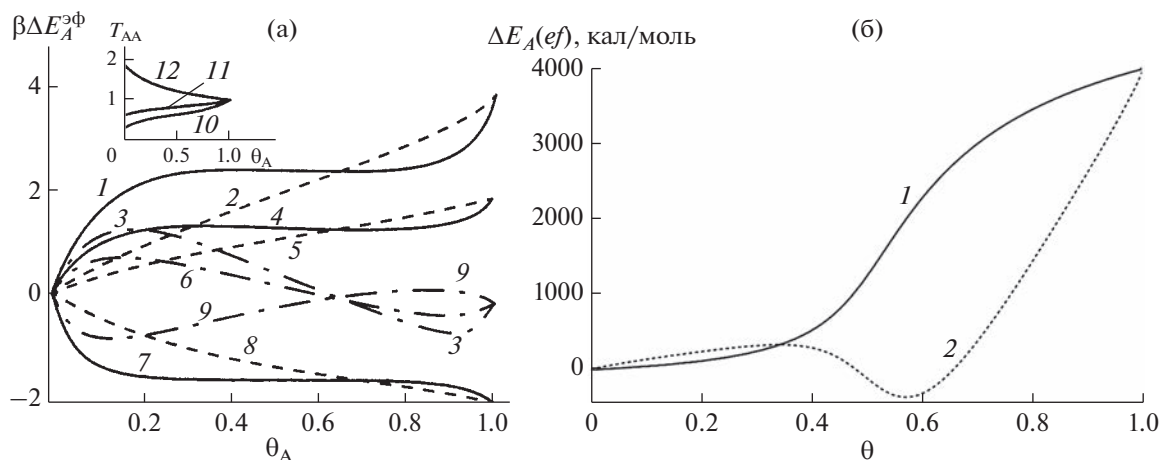


Рис. 5. (а) Эффективные энергии активации для скоростей медленной ΔE_A^{ef} (а) (1, 4, 7) и быстрой ΔE_A^{ef} (б) (2, 5, 8) мономолекулярной реакции, их разности $\beta[\Delta E_A^{ef}(a) - \Delta E_A^{ef}(b)]$ (3, 6, 9) и функции $T_{AA} = t_{AA}^*/t_{AA}$ (10–12) (вставка); $s = 2$, $\beta\epsilon_{AA} = 1$, $\epsilon_{AA}^*/\epsilon_{AA} = 0$ (1–3, 10); 0.5 (4–6, 11); 1.5 (7–9, 12) [145]. (б) Концентрационная зависимость величины $E_A(ef)$ для мономолекулярной десорбции при $T = 300$ К, рассчитанной в случае быстрой (кривая 1) и медленной (2) элементарной стадии десорбции [146].

скоростей реакций в широком диапазоне концентраций.

Рисунок 5б показывает различие эффективных энергий активаций процесса десорбции, рассчитанные в моделях с медленной (1) и быстрой (2) релаксации окружения вокруг десорбирующейся частицы [146] в ходе линейного нагрева поверхности по закону $T = T_0 + bt$, где b — скорость нагрева (град/с), T_0 — начальная температура, для которой в начальный момент времени считается заданной начальная степень заполнения поверхности θ_0 . Решается дифференциальное уравнение $d\theta/dT = -U_D$, где U_D — скорость десорбции при заданном начальном заполнении $\theta_{t=0} = \theta_0$. Кривые относятся к начальной степени заполнения поверхности $\theta_0 = 0.99$.

Кривая 1 отвечает подходу Темкина, а кривая 2 — подходу Эйринга. Видно, что ход кривых качественно отличается. В системе с сильным отталкиванием хемосорбированных молекул СО реализуется монотонное изменение эффективной энергии активации, что соответствует ее физическому смыслу. По схеме Эйринга получается характерная кривая для фазового перехода первого рода, соответствующая случаю сильного притяжения частиц системы (что качественно искажает физический смысл параметров межчастичного взаимодействия). Приведенные примеры показывают, что концепция Темкина является физически корректной в отличие от концепции Эйринга.

ДЕФОРМАЦИЯ СВЯЗЕЙ

В химических производствах начинают находить применение все более и более высокие давления: полимеризация этилена проводится при давлении до 2000 ат. [13] Увеличение давления связано с проявлением нового фактора, влияющего на поведение вещества под сверхвысоким давлением — это деформация атомов и связей в молекулах.

Возможность использования МРГ во всем диапазоне плотностей позволяет экстраполировать экспериментально измеренные характеристики при относительно малых давлениях на более высокие плотности. С этой целью были сопоставлены условия использования ЛД потенциала с учетом его деформации по сравнению с традиционно применяемым для высоких давлений потенциалом Букингема [36, 147]. Учет зависимости эффективного диаметра молекул от плотности системы по аппроксимационной формулы Больцмана (подробности см. в работе [147]) позволили описать зависимости факторов сжимаемости аргона от давления в диапазоне до 1000 МПа для нескольких значений температур $T = 308, 373$ и 473 К.

На рис. 6 сравнены расчетные (штриховые линии) по МРГ [147] и экспериментальные (значки) [148]. Видно, что при давлениях, превышающих примерно 400 МПа (т.е. порядка $10p_c$), расчетные кривые начинают расходиться с экспериментальными, причем тем раньше, чем ниже температура газа. Для преодоления этого расхождения необходимо учесть эффект влияния высоких давлений

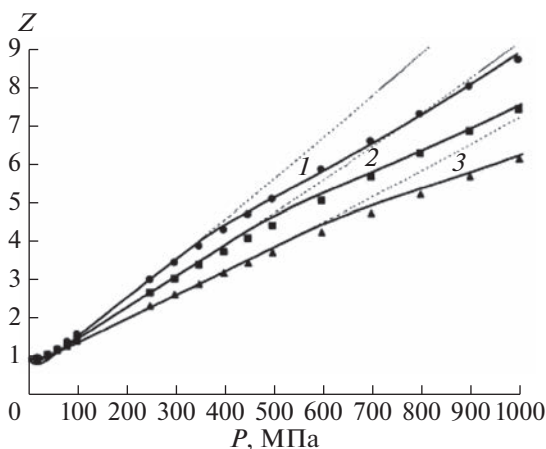


Рис. 6. Учет сжимаемости молекул при высоких давлениях. Зависимость коэффициента сжимаемости аргона Z от давления P с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) концентрационной зависимости диаметра частицы σ при $T = 308$ К (1), 373 К (2), 473 К (3); значки — эксперимент [148].

на деформацию “твердой” сферы молекулы аргона. Учет деформации связей привел к хорошему согласию между экспериментом [148] и теорией (расхождение значений не превышает 5%) во всем диапазоне рассматриваемого давления.

Для наших целей важно отметить, что учет деформаций в МРГ сохраняет учет эффектов корреляции и самосогласование моделей для равновесных и кинетических характеристик. Это дает возможность моделирования многих процессов в твердофазных системах в широком диапазоне давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суть выявленной проблемы в современном состоянии методов моделирования процессов с высоким рабочим давлением, включая сверхкритические процессы, заключается в том, что при описании уравнений состояния и расчета констант равновесий паро-жидкостных систем активно используются уравнения состояния для неидеальных сред, начало которых было положено общеизвестным уравнением Ван-дер-Ваальса (в настоящее время число таких уравнений не поддается полному учету, но число активно используемых уравнений превышает несколько десятков). В то же время при моделировании кинетических процессов выражения для скоростей элементарных стадий при высоких давлениях, включая всю область СКФ, строятся на основе закона действующих масс, который не отражает свойства неидеальных реакционных систем. Такая ситуация означает, что кинетические модели для идеальных реакционных систем в принципе не могут дать корректное описание процесса на

больших временах при переходе в равновесное состояние системы. В итоге, нарушается второе начало термодинамики, которое предполагает релаксационный переход из неравновесных состояний в равновесное состояние с помощью единых уравнений, описывающих эволюцию системы.

В качестве решения данного противоречия предлагается использовать теорию неидеальных реакционных систем, которая обеспечивает самосогласованное описание, как скоростей элементарных стадий химических превращений, так и предельного равновесного состояния процесса. Молекулярные модели могут различаться видом эффективных параметров межчастичного взаимодействия, и способами уточнения этих моделей за счет учета различий в размерах, учета вкладов колебательных движений компонентов, а также повышение точности описания эффектов корреляции. Существующая кинетическая теория неидеальных реакционных систем отражает все множество термодинамических параметров трех-агрегатных систем, что позволяет иметь однотипные модели для всех физико-химических процессов в многофазных системах.

Наличие парных функции распределений частиц θ_{ij} отражает эффекты корреляции и самосогласованность описания равновесия скоростей элементарных стадий и равновесия в системе. Корректность расчета элементарных стадий, в свою очередь, позволяет рассчитать все диссипативные коэффициенты на макроуровне в уравнениях гидродинамики при переносе импульса (коэффициент сдвиговой вязкости), энергии (коэффициент теплопроводности) и массы (коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии).

Введение коэффициентов активностей для активированного комплекса скоростей стадий искажает смысл теории абсолютных скоростей реакций, поэтому они не могут использоваться для расчета скоростей стадий при формальном использовании традиционного обобщения в термодинамике с помощью перехода от концентраций к активностям (и коэффициентам активности).

Возвращение на точку зрения Клаузиуса указывает на новый шаг в развитии термодинамики и следствий из нее для кинетики неидеальных реакционных систем. Включение времен релаксаций в основы равновесной термодинамики отражает внутренние свойства материи, основанные на прямых экспериментальных данных по временам релаксации. Самое главное понятие для конденсированных систем по Клаузиусу это строгая взаимосвязь между равновесием и кинетикой — самосогласованность описания скоростей элементарных стадий и равновесного распределения компонентов. Самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в теории химической кинетики неидеальных систем для би-

молекулярной стадии реализуется только при учете эффектов корреляций взаимодействующих молекул. Если эффекты корреляции отсутствуют, то в системе нарушается самосогласование, и константы скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях не обеспечивают расчет константы локального равновесия, поэтому одночастичные приближения типа среднего поля, хаотического и функционала плотности не могут использоваться для построения кинетических моделей.

Учет реальных времен релаксаций всех стадий процессов при любых давлениях также необходим для выхода на моделирование масштабного перехода в технологических моделях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_i	молярная объемная активность компонента i
c_i	концентрация молекул i -типа
E_{ij}	энергия активации реакции между i и j реагентами
$E_A(ef)$	эффективная энергия активации десорбции
k_B	постоянная Больцмана
k_{ij}	константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$
k_{ij}^0	предэкспоненциальный множитель константа скорости для элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$
k_1 и k_2	константы скорости реакций в прямом и обратном направлениях
K	константа равновесия стадии
Q	количество тепла
P	давление
P_r	нормированное значение давления в единицах критической величины
s	количество состояний занятости любой ячейки или узла
S	энтропия
T	температура
$t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$	условная вероятность того, что j частица находится рядом с i частицами (fh представляет собой узлы, содержащие эти частицы)
U	внутренняя энергия
U_{ij}	скорость элементарной стадии бимолекулярной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$

V	объем системы
v_0	объем области локализации частицы в плотной системе
$x_i = \theta_i / \theta$	молярная доля компонента i среди всех молекул смеси
z	ближайшие соседи любого сайта или ячейки
Z	коэффициент сжимаемости
α_i	коэффициент активности реагентов i -го типа
α_{ij}^*	коэффициент активности АК
$\alpha_{ij} = \varepsilon_{ij}^* / \varepsilon_{ij}$	для простоты для обоих реагентов используется $\alpha_{ij} = \alpha$
ε_{ij}	параметр этого взаимодействия между ij парами соседних частиц
ε_{ij}^*	параметр взаимодействия для реакции АС с использованием частиц i -типа и соседних частиц j -типа
η	коэффициент сдвиговой вязкости
λ	коэффициент теплопроводности
Λ_{fg}^{AB}	функция неидеальности для двухузловой стадии
μ_i	химический потенциал компонента i
μ_i^0	химический потенциал стандартного состояния компонента i
θ_i	нормированная концентрация частиц типа i в системе (поверхностной или объемной)
θ	полная заселенность решеточной системы всеми i компонентами системы, $1 \leq i \leq s - 1$
θ_{fh}^{ij}	нормированная вероятность нахождения двух частиц i и j в ближайших соседних узлах f и h (для однородной системы θ_{ij} — функция распределения пар частиц)
τ	время релаксации
v_i	стехиометрический коэффициент компонента i

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1968.
2. Бенедик А., Ласло А. Научные основы химической технологии М.: Химия, 1970.
3. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972.
4. Кроу К. Математическое моделирование химических процессов. М.: Мир, 1973.

5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
6. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978.
7. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии М.: Химия, 1980.
8. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982.
9. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высшая школа, 1991.
10. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. // Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теор. основ хим. техн. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
11. Гоникбер М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 273 с.
12. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: Справочник. М., 1989. 384 с.
13. Электр. ссылка <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=63&article=1105>
14. Галкин А.А., Лунин В.В. // Вода в суб- и сверхкритическом состоянии — универсальная среда для осуществления химических реакций. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40.
15. Лунин В.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 3–8.
16. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 1. № 1. 2006. С. 27–51.
17. The Law of Mass Action (A Century volume 1864–1964). Oslo: Universitetsforl., 1964. 194 p.
18. Gibbs J.W. Thermodynamics: Statistical Mechanics (Ox Bow Press, Woodbridge, CN, 1981).
19. de Donde T., van Russelberg P. Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). М.: Металлургия, 1984. 134 с. [de Donder Th., van Rysselberghe P. Thermodynamic Theory of Affinity. Stanford Univ. Press, Stanford, 1936.]
20. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405.
21. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. 160 с. [Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Charles C Thomas Springfield, Illinois, U.S.A., 1955]
22. de Groot C., Mazur P. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. [de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. Amsterdam. North – Holland Publ. Company. 1962.]
23. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. [Haase R. Thermodynamik der Irreversible Prozesse. Darmstadt. Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963.]
24. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Especial References to the Rational Foundations. N.Y., 1902. [Гиббс Дж.В., Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики, 1902.]
25. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с. [Chapman S. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge. The University Press. 1952]
26. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
27. Ursell H.D. The evaluation of Gibbs’ phase-integral for imperfect gases // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
28. Майер Дж., Геннерт-Майер М., Статистическая механика. М.: Мир, 1980. [Mayer J.E., Mayer M.G. Statistical Mechanics, New York, 1940.]
29. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 120 с. [Bogolyubov N. N. Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics. Interscience, New York, 1962].
30. Born M. Green H.S. A General Kinetic Theory of Liquids I. The Molecular Distribution Functions // Proc. Roy. Soc. 1946. V. A188. P. 10–18.
31. Kirkwood J.G. Statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 1. P. 180–186.
32. Yvon J. Theorie statistique des fluids et l’equation d’etat. Actualites Scientifiques et Industrielles. 1935. № 203.
33. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1979. [Croxtton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.]
34. Мартынов Г.А. Классическая статическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
35. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. М.: ОНТИ, 1936. 452 с. [van der Vaalse J.D., Kohnstamm Ph. Lehrbuch der Therdynamik. Bd. 1. Maas and van Suchtelen. Amsterdam. 1908]
36. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. [Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.]
37. Уравнения состояния газов и жидкостей. Под ред. Новикова И.И. М.: Наука, 1975. 260 с.
38. Pruasnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1986.
39. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
40. Товбин Ю.К. Моделирование процессов и физико-химических свойств флюидов в около и сверхкритических областях параметров состояния. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 2. С. 3–51.
41. Tovbin Yu. K. Molecular Modeling of Supercritical Processes and the Lattice—Gas Model // Processes. 2023. V. 11. P. 2541.
42. Чибиряев А.М., Ермакова А., Кожевников И.В. Сравнительная реакционная способность β -пи-

- нена в реакции термолитиза для газофазных и сверхкритических условий // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. №4. С. 66.
43. *Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н.* Особенности взрывного окисления углеводородов в смеси H_2O/O_2 при сверхкритических условиях. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 83.
 44. *Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С.* Свойства реальных газов — n -алканов, O_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 в условиях эксплуатации дизельного двигателя // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 56.
 45. *Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Герасимов А.А.* Термодинамические свойства нормального гексана. М.: Изд-во стандартов, 1990.
 46. *Гумеров Ф.М., Аляев В.А., Михайлова С.Н., Панфилович В.К., Нейндр Б. Ле.* Радиационно-кондуктивный перенос тепла в суб- и сверхкритических флюидных средах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 3.
 47. *Емельянов В.М., Горбунов А.А., Леднев А.К., Никитин С.А.* Особенности теплопереноса в сверхкритическом флюиде: результаты математического и физического моделирования // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 71.
 48. *Лазарев А.В., Татаренко К.А.* Газодинамическая модель расширения импульсной струи сверхкритического диоксида углерода. Автомодельное решение // Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 2016. Т. 11. № 1. С. 59. [*Lazarev A.V., Tatarenko K.A.* Gas Dynamic Model of Expansion of the Pulse Jet of Supercritical Carbon Dioxide. Self-Similar Solution // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. P. 1248.]
 49. *Knez Z., Markocic E., Leitgeb M., Primožic M., Hrnčič K.M., Škerget M.* Industrial applications of supercritical fluids: A review // Energy. 2014. P. 1.
 50. *Gandhi K., Arora S., Kumar A.* Industrial applications of supercritical fluid extraction: A review // International J. Chemical Studies. 2017. V. 5. № 3. P. 336.
 51. *Mukhopadhyay M.* Natural extracts using supercritical carbon dioxide. Boca Raton, FL: CRC Press. 2015.
 52. *Gopaliya P., Kamble P.R., Kamble R., Chauhan C.S.* A Review Article on Supercritical Fluid Chromatography // International J. Pharma Research & Review. 2014. V. 3. № 5. P. 59.
 53. *Martinez A.C., Meireles M.* Application of Supercritical Fluids in the Conservation of Bioactive Compounds: A Review // Food and Public Health. 2020. V. 10. № 1. P. 26.
 54. *Bhardwaj L., Sharma P.K., Visht S., Garg V.K., Kumar N.* A review on methodology and application of supercritical fluid technology in pharmaceutical industry // Der Pharmacia Sinica. 2010. V. 1. № 3. P. 183.
 55. *Sapkale G.N., Patil S.M., Surwase U.S., Bhatbhage P.K.* Supercritical fluid extraction // Int. J. Chem. Sci.: 2010. V. 8. № 2. P. 729.
 56. *Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Билялов Т.Р., Яруллин Р.С.* Перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред для получения биодизельного топлива // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 1. № 1. 2006. С. 66.
 57. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Фан, 2007. 320 с.
 58. *Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д.* Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 2. № 3. 2007. С. 5–24.
 59. *Ahmad T., Masoodi F. A., Rather Sajad A.S., Wani M., Gull A.* Supercritical Fluid Extraction: A Review // J. Biol. Chem. Chron. 2019. V. 5. № 1. P. 114.
 60. *Parhil, R., Suresh P.* Supercritical Fluid Technology: A Review // J. Advanced Pharmaceutical Science And Technology. 2013. V. 1. № 1. P. 13–36.
 61. *Zhou J., Gullón B., Wang M., Gullón P., Lorenzo J.M., Barba F.J.* The Application of Supercritical Fluids Technology to Recover Healthy Valuable Compounds from Marine and Agricultural Food Processing By-Products: A Review // Processes 2021. V. 9. P. 357.
 62. *Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F.* Review of supercritical fluids in inorganic materials science // J. Supercritical Fluids. 2006. V. 38. № 2. P. 242.
 63. *Manjare S.D., Dhingra K.* Supercritical fluids in separation and purification: A review // Materials Science for Energy Technologies. 2019. V. 2. P. 463–484
 64. *Goto M., Roy B.C., Kodama A., Hirose T.* Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction J. Chem. Eng. of Japan. 1998 V. 31. № 2. P. 171.
 65. *Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M.* Review of kinetic models for supercritical fluid extraction // Chemical Engineering Research and Design. 2011. V. 89. P. 1104–1117.
 66. *Al-Jabari M.* Kinetic models of supercritical fluid extraction // J. Separation Science / 2002. V. 25. № 8. P. 477.
 67. *Sovová H.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2 . I. Modelling of extraction curves // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 409.
 68. *Sovová H.* Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. P. 35.
 69. *Sovová H.* Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 66. P. 73.
 70. *Rai A., Punase K.D., Mohanty B., Bhargava R.* Evaluation of models for supercritical fluid extraction // International J. Heat and Mass Transfer. 2014. V. 72. P. 274–287.
 71. *Promraksa A., Siripatana C., Rakmak N., Chusri N.* Modeling of Supercritical CO_2 Extraction of Palm Oil and Tocopherols Based on Volumetric Axial Dispersion // J. Supercritical Fluids. 2020. V. 166. P. 105021.
 72. *Roodpeyma M., Street C., Guigard S.E., Stiver W.H.* A hydrodynamic model of a continuous supercritical fluid extraction system for the treatment of oil contaminated solids // Separation Science and Technology. 2018. V. 53. № 1. P. 44.
 73. *Garcia E.C.C., Rabi J.A.* Lattice-Boltzmann Simulation of Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from Gorse: Influence of Process Parameters on Yields. // In “Mathematics and Computers in Biology and Biomedical Informatics” 2013. P. 62.

74. *Duba K.S., Fiori L.* Supercritical fluid extraction of vegetable oils: different approach to modeling the mass transfer kinetics. *Chemical Engineering Transactions*. 2015. V. 43. P. 1051.
75. *Markom M., Hassim N., Hasan M., Dauda W.R.W.* Modeling of supercritical fluid extraction by enhancement factor of cosolvent mixtures // *Separation Science and Technology*. 2021. V. 56. № 7. P. 1290.
76. *Gadkari P.V., Balaraman M.* Mass Transfer and Kinetic Modelling of Supercritical CO₂ Extraction of Fresh Tea Leaves (*Camellia sinensis* L.) // *Brazilian J. Chemical Engineering*. 2017. V. 34. № 3. P. 799.
77. *Dimi'c I., Pezo L., Raki'c D., Tesli'c N., Zekovi'c Z., Pavli'c B.* Supercritical Fluid Extraction Kinetics of Cherry Seed Oil: Kinetics Modeling and ANN Optimization // *Foods*. 2021. V. 10. P. 1513.
78. *Cabeza A., Sobrón F., García-Serna J., Cocero M.J.* Simulation of the supercritical CO₂ extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel // *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 116. P. 198.
79. *Amani M., Ardestani N.S., Honarvar B.* Experimental Optimization and Modeling of Supercritical Fluid Extraction of Oil from *Pinus gerardiana* // *Chemical Engineering Technology*. 2021. V. 44. № 4. P. 578.
80. *Bushnaq H., Krishnamoorthy R., Abu-Zahra M., Hasan S.W., Taher H., Alomar S.Y., Ahmad N., Banat F.* Supercritical Technology-Based Date Sugar Powder Production: Process Modeling and Simulation // *Processes*. 2022. V. 10. P.
81. *Method of molecular dynamics in physical chemistry.* Ed. by Yu. K. Tovbin. Moscow: Nauka, 1996.
82. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 2002.
83. *Haile J.M.* *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. New York: Wiley, 1992.
84. *Molecular dynamics simulation of statistical mechanics systems* / Eds. G. Ciccotti, W.G. Hoover, Amsterdam: North-Holland, 1986. 610 p.
85. *Evans D.J., Morriss G.P.* *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Second Edition, Cambridge: University Press, 2008.
86. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Ed. by K. Binder. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
87. *Nicolson D., Parsonage N.G.* *Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption*. N.Y.: Academ. Press, 1982.
88. *Allen M.P.* Introduction to Monte Carlo simulations. In *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids* / M. Baus, L.F. Rull, J.-P. Ryckaert, Eds. / Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995. P. 339.
89. *Jorgensen W.L.* Monte Carlo simulations for liquids. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* // Schleyer P.V.R., Ed. / New York: Wiley, 1998. P. 1754.
90. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* Monte Carlo vs Molecular Dynamics for Conformational Sampling. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 34. P. 14508.
91. *Binder K., Landau D.P.* Capillary condensation in the lattice gas model: A Monte Carlo study // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 1444.
92. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics // *Molecular Simulation*, 1995. V. 15. P. 223.
93. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution by collisional dynamics method // *J. Computational Chemistry*. 1996. V. 17. P. 1685.
94. *Bird G.A.* *Molecular Gas Dynamics*. Oxford University Press. Oxford. 1976.
95. *Nonequilibrium Phenomena I. / The Boltzman Equation. Studies in Statistical Mechanics.* Eds J.K. Lebowitz, E.W. Montroll. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, New York, Oxford. 1983.
96. *Gardiner C.W.* *Handbook of Stochastic Methods (for Physics, Chemistry and Natural Science)*. Second Edition 1985. Springer Series in Synergetics. V. 13 (Ed. Haken H.) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
97. *Succi S.* *The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*. Oxford University Press. Oxford. 2001.
98. *Mohamad A.A.* *Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering. Applications with Computer Codes*, Springer-Verlag, 2011.
99. *Timm K., Kusumaatmaja H., Kuzmin A., Shardt O., Silva G., Viggen E.* *The lattice Boltzmann method: principles and practice*, Springer, 2016.
100. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с. [*Hill T.L.* *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. McGraw-Hill, New York, 1956]
101. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [*Huang K.* *Statistical mechanics*. N.Y.: Wiley H. & Sons, Inc. 1963]
102. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. [*Tovbin Yu.K.* *Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.]
103. *Товбин Ю.К.* Молекулярные основы микродинамики: перенос молекул в узких порах // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 76. [*Tovbin Yu.K.* *Molecular Approach to Micro-dynamics: Transfer of Molecules in Narrow Pores*. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 76. № 1. P. 64.]
104. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 624 с. [*Tovbin Yu.K.* *Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids*. CRC, Boca Raton, FL, 2017.]
105. *Wolfram S.* // *Cellular Automata*. Los Alamos Sci. 1983. V. 9. P. 2.
106. *von Neumann J.* // *Theory of Self-Replicating Automata*, A. Burks, ed. University of Illinois. Press, Urbana, 1966.
107. *Toffoli T., Margolus N.* *Cellular Automata Machines*. The MIT Press, Cambridge, MA, 1987.
108. *Wolfram S.* *A New Kind of Science*. Wolfram Media, Champaign, IL, 2002.

109. Kier L.B., Seybold P.G., Cheng C.-K. Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. Dordrecht: Springer. 2005.
110. Wolf-Gladrow D.A. Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models: an Introduction, Springer, 2000.
111. Товбин Ю.К. Возможности молекулярного моделирования кинетических процессов в сверхкритических условиях // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 3. С. 324. [Tovbin Y.K. Possibilities of the Molecular Modeling of Kinetic Processes under Supercritical Conditions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021. V. 95. № 3. P. 429.]
112. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. John van Voorst: London, UK, 1867.
113. Товбин Ю.К. Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483. [Tovbin Y.K. Second Law of Thermodynamics, Gibbs' Thermodynamics, and Relaxation Times of Thermodynamic Parameters. Russ. J. Phys. Chem. A. 2021, 95, 637.]
114. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of Theoretical Physics. V. 5: Statistical Physics. Pergamon, Oxford, 1980.]
115. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Trans. Conn. Acad. Arts Sci. 1878. V. 16. P. 441.
116. Gibbs J.W. The Collected Works of J.W. Gibbs, in 2 Volumes; Longmans Green: New York, NY, USA, 1928. V. 1.
117. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
118. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. [Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2019.]
119. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с. [Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green, London, 1954.]
120. Benson S.W. The Foundations of Chemical Kinetics; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1960.
121. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
122. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: изд-во иностр. лит. 1948. [Glasston S., Laidler K.J., Eyring H. The theory of rate processes. Princeton Univer. New York. London. 1941]
123. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с. [Eyring H., Lin S.H., Lin S. M. Basic Chemical Kinetics. J. Wiley and Sons. Inc., New York. 1980]
124. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
125. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. [Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957].
126. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., Куранов Г.Л., Балашова И.М., Рукинский И.Б., Алексеева М.В., Викторов А.И. Термодинамика паро-жидкостного равновесия. Л.: Химия, 1989.
127. Энтелис С.Г., Тигер Р.Л. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
128. Мелвин-Хьюз Б.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470. [Moelwyn-Hughes E.A. The chemical statics and kinetics of solutions. Academic Press, London/N. Y. 1971]
129. Темкин М.И. Кинетика синтеза аммония при высоких температурах // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1312.
130. Tovbin Yu.K. Lattice-gas model in kinetic theory of gas-solid interface processes // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
131. Товбин Ю.К. Самосогласованность теории скоростей реакций элементарных стадий реакций обратимых процессов и равновесного состояния распределения компонентов реакционной смеси // Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 929–946. [Tovbin Yu.K. Self-Consistency of the Theory of Elementary Stage Rates of Reversible Processes and the Equilibrium Distribution of Reaction Mixture Components // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 6. P. 1115.]
132. Темкин М.И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между молекулами // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
133. Товбин Ю.К. Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул. III. Термодесорбционные спектры // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1226.
134. Tovbin Yu.K. Theory of adsorption – desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces / Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240–325.
135. Tovbin Yu.K. Atomic-Molecular Kinetic Theory of Physico-Chemical Processes in Condensed Phase and Interfaces // in Physico-Chemical Phenomena in thin films and at solid surfaces / Eds by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and Olusegun J. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam 2007. P. 349.
136. Wang J.-S. Properties of adsorbed films with repulsive interaction between the adsorbed atoms // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. V. 161. P. 127–140.
137. Еленин Г.Г., Синило А.В., Товбин Ю.К. Учет неидеальности реакционной системы при описании процесса окисления СО на платине // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 960.
138. Товбин Ю.К. “Модель решеточного газа” в молекулярно-статистической теории равновесных систем”. Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140. [Tovbin Y.K. Lattice gas model in the molecular-statistical theory of equilibrium systems. Russ. J. Phys. Chem. A 2005. V. 79. С. 1903.]
139. Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А. р, Т, х-зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов // Сверхкрити-

- ческие флюиды: Теория и практика. 2013. Т. 8. № 2. С. 11–38.
140. *Fisher M.E.* The Nature of Critical Points; Lectures in Theoretical Physics; Volume VII. University of Colorado Press: Boulder, CO, USA, 1965.
141. *Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н., Ювченко С.А., Славнецков И.О., Калачева А.В., Ушакова О.В.* Квази-адиабатическое расширение полилактидной пены: особенности формирования пористых матриц в области перехода между суб- и сверхкритическими состояниями пластифицирующего диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 14–31.
142. *Ross S.* Bubbles and Foam: New General Law // *Ind. Eng. Chem.* 1969. V. 61. № 10. P. 48.
143. *Рыбалтовский А.О., Аракчеев В.Г., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Цыпина С.И.* Формирование наночастиц и плазмонных структур в пористых материалах с использованием лазерных и СКФ-технологий // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 47–66.
144. *Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В.* Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании // Сверхкритические флюиды: Теория и практика 2021. Т. 16. № 1. С. 17–51.
145. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* Влияние релаксации среды на величины скоростей реакций в модели решеточного газа // *Журн. физ. химии*, 1997. Т. 71. № 1. С. 271–276.
146. *Товбин Ю.К., Титов С.В.* Роль релаксации локального окружения в расчете скоростей реакций в неидеальных средах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 6. № 2. 2011. С. 35.
147. *Комаров В.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* “Расчет концентрационных зависимостей транспортных характеристик плотных смесей газов.” *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т. 45. № 4. С. 463–472. [*Komarov V.N., Rabinovich A.B. Tovbin Yu.K.* Calculation of Concentration Dependences of the Transport Characteristics of Binary Mixtures of Dense Gases // *High Temperature*. 2007. V. 45. № 4. С. 463.]
148. *Robertson S.L., Babb S.E.* Isotherms of nitrogen to 400°C and 10000 bar. // *J. Chem. Phys.*, 1969. V. 50. № 10. P. 4560.

УДК 532.546

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ НАНОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Кадет^{а, *}, И. В. Васильев^{а, **}

^аРоссийский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

^{*}e-mail: kadet.v@gubkin.ru

^{**}e-mail: vas.ivn@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Рассмотрены механизмы взаимодействия наноконплексов различного строения с поверхностью порового пространства при фильтрационном течении полимерных растворов. Дан сравнительный анализ влияния этих механизмов на поведение фильтрационно-емкостных характеристик нефтенасыщенного коллектора. Показана более высокая эффективность использования полимеров со сверхразветвленными наноагрегатами для повышения нефтеотдачи продуктивных пластов.

Ключевые слова: течение полимерных растворов в пористой среде, сверхразветвленные наноагрегаты, адсорбция частиц взвеси, адсорбция частиц эмульсии, теория перколяции, относительные фазовые проницаемости, коэффициент нефтеотдачи

DOI: 10.31857/S0040357123050093, EDN: MENMSW

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов повышения нефтеотдачи, применяемых в настоящее время, является метод полимерного воздействия или полимерного заводнения. В основном он реализуется на месторождениях высоковязкой нефти. Данная технология является эффективным способом разработки нефтяных месторождений, которая позволяет повысить нефтеотдачу на 5–20% [1–5]. Идея метода состоит в том, что добавление полимера в закачиваемую воду существенно повышает эффективную вязкость вытесняющего агента, что должно приводить к повышению коэффициента вытеснения нефти [1–7].

Наряду с этим в процессе вытеснения нефти полимерными растворами происходит изменение фильтрационно-емкостных характеристик коллектора, которыми обычно пренебрегают в расчетах полимерного воздействия. Однако в процессе течения раствора полимера в пористой среде происходит как застревание частиц полимера в капиллярах пористой среды, так и осаждение их на стенках капилляров коллектора вследствие адсорбции на скелете породы [8]. Результатом данных процессов является перестройка структуры порового пространства, которая приводит к изменению как абсолютной проницаемости среды, так и относительных фазовых проницаемостей (ОФП) по нефти и воде.

В настоящее время ведутся работы по созданию материалов, позволяющих максимально эффективно использовать оба эффекта при применении полимерного заводнения: увеличивать эффективную вязкость при неизменной концентрации частиц и влиять на характер взаимодействия частиц с поверхностью порового пространства коллектора. Так, научно-исследовательский институт передовых энергетических материалов Нинбо Фэнчэн [9] пошел по пути разработки реагента сложного состава со сверхразветвленными наноконплексами для вытеснения нефти из неоднородных коллекторов с низкопроницаемыми участками.

Особенности движения таких наноагрегатов в пористой среде изучены еще слабо. Целью настоящей работы является разработка модели, позволяющей учесть влияние процесса взаимодействия наноагрегатов различного типа с поверхностью пористой среды на изменение ее фильтрационно-емкостных параметров. Это, в свою очередь, позволит сравнить эффективность применения классических полимеров и полимеров со сверхразветвленными наноагрегатами в технологии полимерного заводнения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поведение вязкости полимерной системы и ее влияние на эффективность технологии. Основное внимание до настоящего времени уделялось ис-

следованию возможности повышения эффективности метода полимерного заводнения прежде всего за счет увеличения вязкости вытесняющего агента.

В растворе классического полимера его макромолекулы, представляющие собой мономеры, группируются в субъединицы — так называемые полимерные клубки. В приближении Кирквуда, в гидродинамическом плане они ведут себя как совокупность непроницаемых сфер некоего радиуса [10]. Таким образом, с макроскопической точки зрения гидродинамика классических полимеров есть гидродинамика взвеси.

Все известные соотношения, полученные для расчета вязкости взвеси (Эйнштейна, Смолуховского, Бэтчелора), демонстрируют ее прямую зависимость от объемной концентрации частиц c .

Например, формула Флори–Хаггинса, полученная в рамках обобщения теории Эйнштейна, представляет собой полином третьей степени, связывающий вязкость раствора полимера μ_1 и исходную вязкость воды μ_1 [11–14]:

$$\mu_1(c) = \mu_1(1 + b_1c + b_2c^2 + b_3c^3), \quad (1)$$

где константы b_1, b_2, b_3 являются эмпирическими аппроксимационными коэффициентами, получаемыми для каждого конкретного полимера.

Оценим изменение коэффициента извлечения нефти в безводный период за счет изменения вязкости при закачке раствора полимера, считая остальные параметры процесса постоянными.

Коэффициент безводной нефтеотдачи (КБН) определяется соотношением:

$$E_H = \frac{\bar{S} - S_0}{1 - S_0},$$

где S_0 — начальная водонасыщенность, $\bar{S}$ — средняя водонасыщенность пласта в безводный период.

Величина $\bar{S}$ определяется при этом поведением функции Бакли–Лeverетта [15, 16]:

$$F(S) = \frac{k_1}{k_1 + \mu_0 k_2},$$

где $k_1(S)$ и $k_2(S)$ — относительные фазовые проницаемости для вытесняющего агента и нефти соответственно, а $\mu_0 = \frac{\mu_1}{\mu_2}$ — отношение их вязкостей.

Соотношение для расчета $\bar{S}$ имеет вид [15, 16]:

$$\bar{S} = S_0 + \frac{1}{F'(S_c)},$$

где $F'(S_c)$ есть производная функции Бакли–Лeverетта на скачке насыщенности (на фронте вытеснения). При некоторых упрощающих предположениях она позволяет оценить влияние изме-

нения вязкости на коэффициент безводной нефтеотдачи.

Возьмем модельные функции ОФП, качественно описывающие поведение реальных функций, в виде, удобном для проведения аналитических вычислений:

$$k_1(S) = S^2, \quad k_2(S) = (1 - S)^2.$$

В результате имеем:

$$E_H = \frac{1}{F'(S_c)} = \frac{2\sqrt{\mu_0}}{\sqrt{1 + \mu_0} + \sqrt{\mu_0}}. \quad (2)$$

Принимая $c = 0.01\%$ (обычно используемая на практике концентрация полимерного раствора [17]), получаем:

$$\frac{\bar{E}_H}{E_H} \approx 1.013.$$

Таким образом, увеличение коэффициента безводной нефтеотдачи за счет изменения вязкости вытесняющего агента при закачке раствора полимера стандартной концентрации составляет величину порядка одного процента.

В связи с этим усилия по совершенствованию технологии полимерного заводнения связаны преимущественно с разработкой материалов, позволяющих увеличить параметр μ_1 без существенного увеличения количества собственно полимерного материала, т.е. при сохранении концентрации частиц полимера в растворе.

Сверхразветвленные наноматериалы. В частности, в настоящее время ведутся активные работы по созданию так называемых сверхразветвленных полимеров. Разветвленность наноагрегатов полимера приводит к росту их эффективного радиуса за счет присоединения к ядру агрегатов пленки водной фазы (сольватного слоя), которая прочно удерживается густой сетью функциональных мономеров, вступающих в электрокинетическое взаимодействие с диполями молекул воды. Используя соотношения (1)–(2), легко показать, что, если удастся увеличить средний радиус ядра наноагрегатов, например, в полтора раза, коэффициент безводной нефтеотдачи при прежней концентрации частиц в растворе возрастет в 3.5 раза и составит около 4%.

Для создания таких материалов со специальными, заранее заданными свойствами — полимеров с очень высокой плотностью ветвления, в последние годы используют гибридные органо-неорганические наноконкомпозиты, поскольку они сочетают в себе преимущества органических полимеров и неорганических материалов. Сверхразветвленные наноконкомпозиты состоят из большого количества функциональных концевых групп. Уникальная молекулярная структура дела-

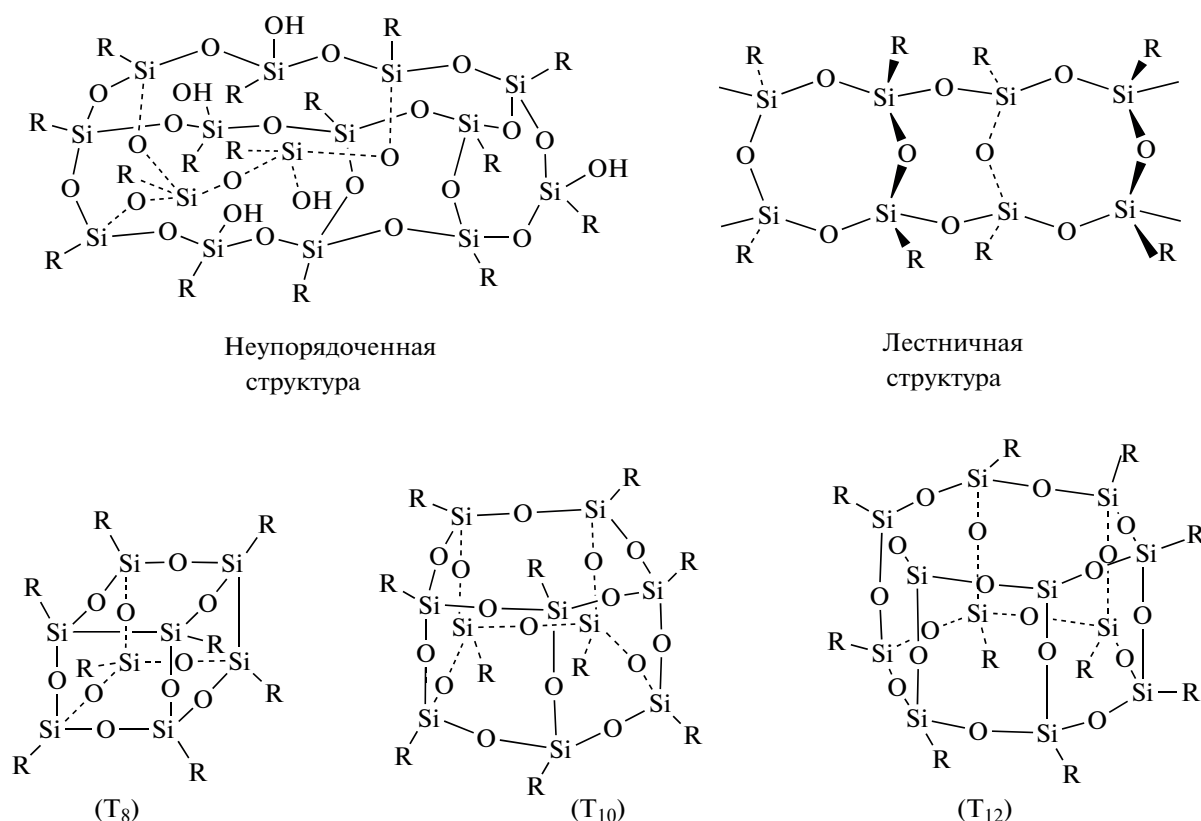


Рис. 1. Возможные структуры ПОСС-молекул.

ет их особенно подходящими для синтеза наночастиц с различными свойствами [18, 19].

В связи с этим больше внимания уделяют так называемым силсесквиоксанам со специфическими решетчатыми структурами – полиэдральным олигомерным силсесквиоксанам (**ПОСС**) (*POSS – polyhedral oligomeric silsesquioxanes*), которые являются классом трехмерных органо-неорганических гибридов с общей формулой:



Молекула ПОСС состоит из силсесквиоксанового ядра, несущего n (n – целое число ≥ 4) периферийных групп R, где R – любой органический радикал, содержащий реакционноспособную группу.

Силсесквиоксаны могут иметь различные структуры – от лестничных до кубических (рис. 1).

Молекулы имеют неорганическое Si-ядро и органическую оболочку. К центрам Si могут быть присоединены различные радикалы (R), благодаря которым можно создавать полимеры с заранее заданными свойствами для практического применения. При этом неорганическое Si-ядро обеспечивает высокую устойчивость к термической деструкции.

Силсесквиоксаны известны в молекулярной форме с 6, 8, 10 и 12 вершинами Si. Решетки обозначаются как T₆, T₈, T₁₀ и T₁₂ соответственно (где T = тетраэдрическая вершина). Конструкции вида T₈ являются наиболее изученными (рис. 1) [18].

В настоящей работе в качестве закачиваемого агента рассматриваются полимеры, представляющие собой сверхразветвленные ПОСС-нанонагрегаты.

Эти наноматериалы после синтеза с функциональными мономерами полимеризуют, тем самым формируя серии сверхразветвленных нанополимеров с заданными свойствами для практического применения. Свойства материала определяются выбором мономеров (рис. 2) [19].

Перколяционный подход к моделированию микромеханики осаждения частиц на поверхности порового пространства. При фильтрации водного раствора полимера в пористой среде его молекулы или надмолекулярные структуры взаимодействуют с поровым объемом.

С одной стороны, седimentация и адсорбция воспринимаются скорее как негативные явления, поскольку приводят к падению абсолютной проницаемости коллектора. С другой стороны, перекрытие части поровых каналов в результате указанных процессов приведет к перераспределению

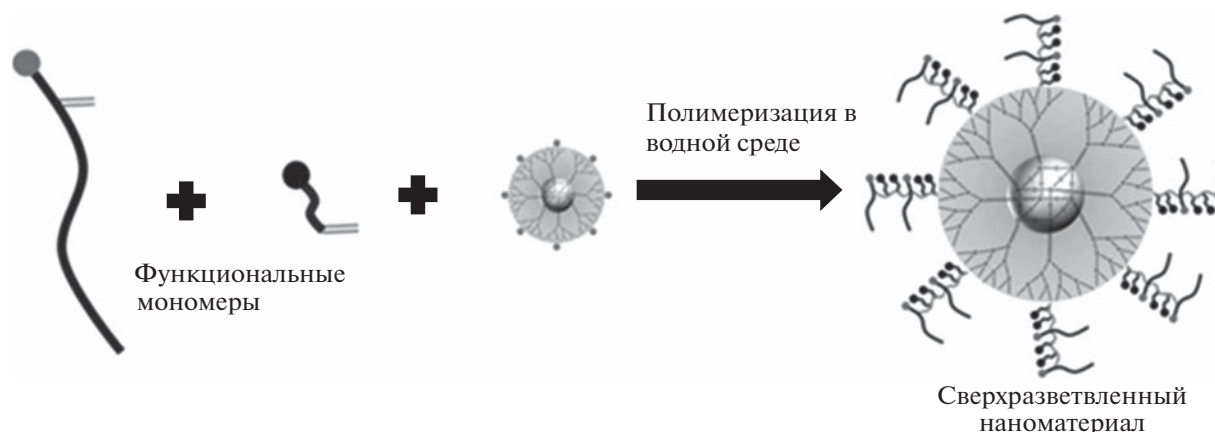


Рис. 2. Схема синтеза сверхразветвленных наноматериалов.

потоков фаз, и как следствие, к изменению относительных фазовых проницаемостей. Это, в свою очередь, повлияет на вид кривой функции Бакли–Левретта и величину коэффициента безводной нефтеотдачи. Поэтому большой интерес представляет исследование поведения как абсолютной проницаемости, так и ОФП коллектора при движении полимеров со сверхразветвленными наноагрегатами.

Наличие большого количества функциональных мономеров создает высокую “шероховатость” поверхности сверхразветвленных наноагрегатов, и, соответственно, значительно повышает коэффициент трения при попадании частиц в капилляры того же радиуса, что и у частицы. Это обеспечивает прочную связь сверхразветвленных наноагрегатов с поверхностью поровых каналов соответствующего радиуса и приводит к удержанию их внутри таких каналов. В этом случае возникает эффект постепенного осаждения частиц наноагрегатов на стенках капилляров с уменьшением эффективного радиуса последних. Этот механизм можно представить как уменьшение радиусов капилляров на величину δr , равную сред-

ней толщине осаждающегося слоя (рис. 3). При этом деформированная функция распределения примет вид:

$$f'(r) = f(r + \delta r). \quad (3)$$

При моделировании механизма постепенного осаждения частиц необходимо определить условия, при которых частица, попадая в капилляр большого радиуса, будет в нем осаждаться. Само по себе осаждение частиц может происходить в результате действия различных сил (гидродинамических, гравитационных, поверхностных и т.д.). Формально результатом их проявления оказывается вероятность $q(a, r)$ осаждения частицы радиуса a при протекании взвеси через капилляр радиуса r . Величина $q(a, r)$, как правило, определяется на основании экспериментальных данных по течению взвеси (или эмульсии) в отдельном капилляре.

Возьмем представительный объем пористой среды, через который фильтруется жидкость с частицами взвеси. За малый интервал времени δt количество частиц, попавших в рассматриваемый объем через единицу поверхности, равняется $sw\delta t$, где s — объемная концентрация частиц, w — скорость фильтрации. Если считать, что частицы равномерно распределяются внутри порового пространства, моделируемого капиллярной решеткой, то в каждый капилляр за время δt попадает в среднем $M_d c w \delta t$ частиц, где M_d — величина, обратная числу капилляров в решетке. Соответственно, количество осевших на стенках капилляра частиц будет равняться $q(a, r) M_d c w \delta t$.

Изменение радиуса капилляра, определяемое толщиной осаждающегося слоя за время δt , есть:

$$\delta r = h(a) q(a, r) M_d c w \delta t, \quad (4)$$

где функция $h(a)$ учитывает структуру слоя осаждения. Последняя зависит от механизма осаждения частиц взвеси или эмульсии. Согласно

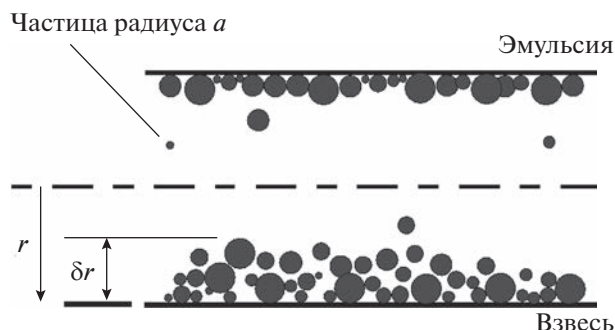


Рис. 3. Схема осаждения частиц эмульсии (верх) и взвеси (низ) в капилляре.

экспериментальным данным [20] твердые частицы взвеси (классические полимеры) могут осаждаться друг на друга, постепенно уменьшая эффективный радиус капилляра, в то время как при адсорбции капле эмульсии в капилляре пористой среды образуется монослой осадка. Следующие частицы полимера проскальзывают по уже осажденному монослою и уносятся потоком фильтрующегося флюида (рис. 3).

Конкретный вид функции $h(a)$ может быть также получен на основании экспериментальных наблюдений осаждения частиц взвеси или эмульсии в капилляре. Здесь важно учесть, что в рассматриваемом случае покрывающая ядро наноагрегата оболочка молекул воды, удерживаемая сетью функциональных мономеров, не только увеличивает его эффективный радиус, но также превращает эти наноагрегаты в частицы эмульсии.

Ориентируясь на экспериментальную информацию, в расчетах по осаждению твердых частиц в капилляре породы функцию $h(a)$ можно полагать

$$h(a) = a,$$

а для осаждения капле эмульсии $h(a)$ будем определять следующим образом,

$$h(a) = \begin{cases} a, & \delta r = 0, \\ 0, & \delta r > 0, \end{cases}$$

т.е., если в данном капилляре уже образовался слой осажденных частиц, то в последующем наноагрегаты, находящиеся в потоке, будут проскальзывать по нему, и дальнейшего увеличения адсорбционного слоя происходить не будет.

В работе [21] вероятность осаждения на основании экспериментальных данных представлялась степенной функцией, в которой главный член был квадратичным. В [22] вероятность осаждения частиц на сферических или цилиндрических препятствиях также была получена в виде $-(\gamma a/r)^2$. Здесь γ — параметр, характеризующий толщину пограничного слоя жидкости, из которого все частицы осаждаются на стенке. Данный параметр задается либо в виде константы, либо в виде функции от скорости течения флюида в капилляре, вид которой определялся экспериментально в работе [23]:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-v/v^*).$$

Здесь v — скорость течения в капилляре; v^* — критическое значение скорости; γ_0 — коэффициент, характеризующий толщину пограничного слоя, из которого осаждаются все частицы при $v = 0$.

С учетом этих результатов в данной работе вероятность осаждения частицы в капилляре принимается в следующем виде:

$$q(a, r) = \begin{cases} \left(\frac{\gamma a}{r}\right)^2, & \frac{\gamma a}{r} \leq 1, \\ 1, & \frac{\gamma a}{r} > 1. \end{cases}$$

Параметр γ полагается постоянным, что соответствует условию $v \ll v^*$.

Для расчета изменения абсолютной проницаемости и функций ОФП при течении полимерного раствора со сверхразветвленными наноконфлексами воспользуемся перколяционным подходом [24].

В качестве модели порового пространства выберем кубическую решетку, образованную капиллярами, плотность распределения которых по радиусам представляет собой логнормальную функцию, близкую по характеру поведения к реальной функции распределения капилляров по радиусам [24]:

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}b_r r} \exp\left(-\frac{(\ln r - a_r)^2}{2b_r^2}\right).$$

Для определения параметров a_r и b_r этого распределения воспользуемся методикой, представленной в работе [24], позволяющей получить два соотношения, связывающие два указанных параметра с двумя известными макрохарактеристиками среды, такими как абсолютная проницаемость и пористость.

В итоге получаем два уравнения для двух неизвестных, из которых определяются значения a_r , b_r и восстанавливается вид $f(r)$. На рис. 4 (кривая 1) представлен график $f(r)$, полученный в результате решения такой системы уравнений для простой кубической решетки ($z_k = 6$) при исходных значениях пористости $m = 0.12$ и абсолютной проницаемости $K_0 = 27$ мД.

Будем считать обе фильтрующиеся жидкости ньютоновскими.

При моделировании осаждения полагалось, что частицы закачиваемого полимера представляют собой сферы и имеют заданную логнормальную функцию плотности распределения по радиусам $g(a)$ (рис. 4, кривая 2), удовлетворяющую условию нормировки:

$$\int_0^\infty g(a) da = 1.$$

Характерный радиус наноагрегата составляет 40 нанометров [11, 18, 25].

При численных расчетах радиус сверхразветвленного наноагрегата, попадающего в капилляр, определяется посредством реализации алгоритма случайной выборки с учетом веса из функции плотности распределения радиусов частиц полимера по размерам.

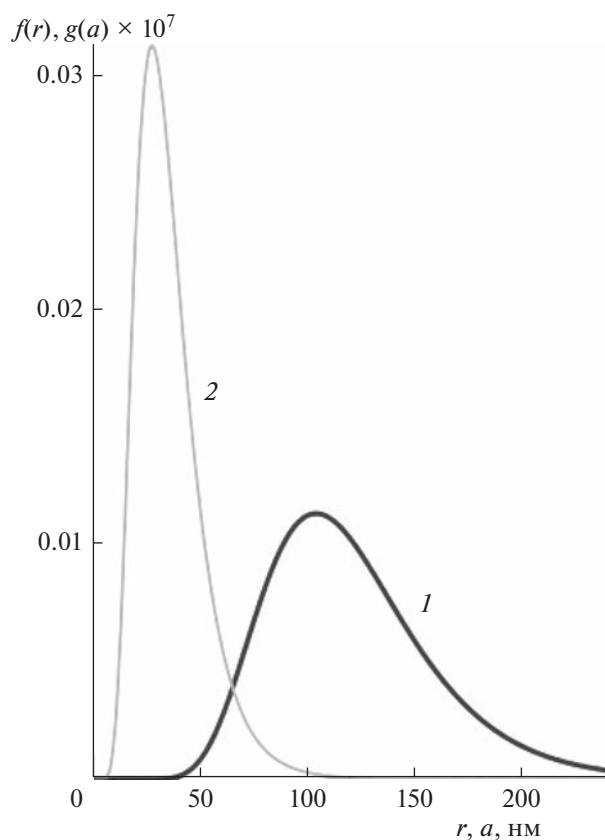


Рис. 4. Логнонормальные функции плотности распределения:
1 – капилляров по радиусам $f(r)$; 2 – наноагрегатов полимера по размерам $g(a)$.

Вначале рассмотрим изменение абсолютной проницаемости в зоне распространения полимерного раствора.

Перколяционная модель дает для определения коэффициентов абсолютной проницаемости и пористости среды соотношения [24]:

$$K = 2\nu l^{-2} (1 - P_c^b)^{-2\nu} \int_0^{r_c} \left[\int_0^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r)}{I(r)} dr, \quad (5)$$

$$I(r) = \frac{8}{\pi} \int_0^\infty f(r) \frac{dr}{r^4} \left(\int_0^\infty f(r) dr \right)^{-1},$$

$$m = \frac{z_k \pi}{2l^2} \int_0^\infty r^2 f(r) dr, \quad (6)$$

где l – период решетки, ν – индекс радиуса корреляции, не зависящий от типа решетки и являющийся только функцией размерности задачи D ($\nu_3 = 0.85 \pm 0.05$), P_c^b – порог протекания в решеточных задачах связей, r_c – критический радиус, определяемый соотношением:

$$\int_{r_c}^\infty f(r) dr = P_c^b.$$

Произведение величины порога протекания на координационное число решетки z_k есть инвариант:

$$z_k P_c^b = \frac{D}{D-1}.$$

В результате перекрытия капилляров радиуса r , равного радиусу наноагрегатов, происходит деформация порометрической кривой $f(r)$ и соответствующее изменение абсолютной проницаемости K .

Перколяционная модель [24] дает для расчета ОФП параметрические зависимости:

$$k_2(r_k) = \int_{r_k}^{r_c} \left[\int_r^{r_c} f_2(r) dr \right]^\nu \frac{f(r) dr}{I(r)} \times \left\{ \int_0^{r_c} \left[\int_r^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r) dr}{I(r)} \right\}^{-1},$$

$$k_1(r_k) = \int_0^{r_k} \left[\int_r^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r) dr}{I(r)} \times \left\{ \int_0^{r_c} \left[\int_r^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r) dr}{I(r)} \right\}^{-1},$$

$$S = \int_0^{r_k} f(r) dr.$$

Функции плотности распределения по радиусам капилляров, заполненных нефтью и водой, определяются действием капиллярных сил, поскольку скорости фильтрационных течений невелики:

$$f_o(r) = \begin{cases} 0, & r > r_k, \\ f(r), & r \leq r_k. \end{cases} \quad f_w(r) = \begin{cases} f(r), & r \geq r_k, \\ 0, & r < r_k. \end{cases}$$

Водонасыщенность S определяется в предположении, что количество заполненных смачивающей жидкостью пор совпадает с числом капилляров, в которые вода может проникнуть.

Если размеры пор не сильно различаются, то

$$S(r_k) = \int_0^{r_k} f(r) dr,$$

где r_k – минимальный радиус капилляра, из которого при данной разнице давлений в фазах может происходить вытеснение. При расчете водонасыщенности учитывался тот факт, что при перекрытии наноагрегатом водосодержащего канала доля

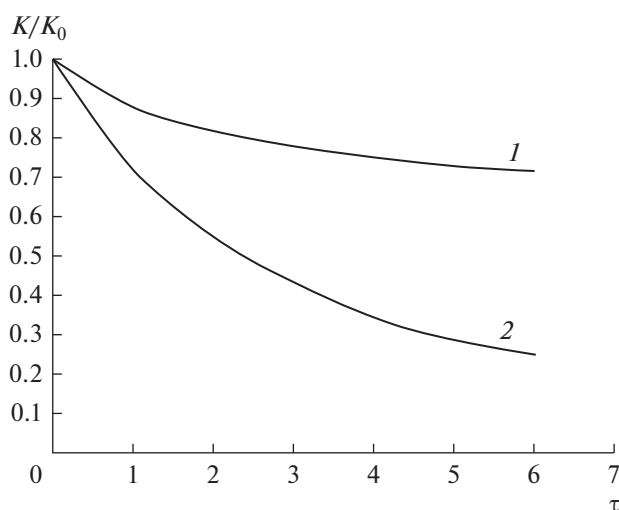


Рис. 5. Изменение проницаемости (отнесенной к начальному значению K_0) во времени при: 1 – осаждении капель эмульсии; 2 – частиц взвеси.

объема последнего, занимаемая наноагрегатом полимера, много меньше полного объема капилляра.

При определении фильтрационно-емкостных параметров также необходимо учитывать гидродинамику процесса, так как в формулу для определения толщины адсорбированного слоя (4) входят концентрация и скорость фильтрации (которая также зависит от концентрации). Следовательно, деформация функции плотности распределения капилляров по радиусам (3) будет зависеть от распределения концентрации наноагрегатов в пласте $c(r, t)$.

Поведение функции $c(r, t)$ может быть рассчитано в рамках модели, аналогичной представленной в работе [26]. Таким образом, все фильтрационно-емкостные характеристики, определяемые соотношениями (5)–(6), также зависят от концентрации c :

$$f'(r) = f(r + \delta r(c)) \Rightarrow k'_i(S, c), K'(c), m'(c).$$

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ СФОРМУЛИРОВАННОЙ МОДЕЛИ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлено изменение абсолютной проницаемости во времени при осаждении капель эмульсии (при фильтрации наноагрегатов сверхразветвленных полимеров) и частиц взвеси (при фильтрации классических полимеров) в некоторой фиксированной точке пласта. Сравнение изменения проницаемости проводилось при следующих совпадающих характеристиках: интенсивность осаждения, скорость фильтрации,

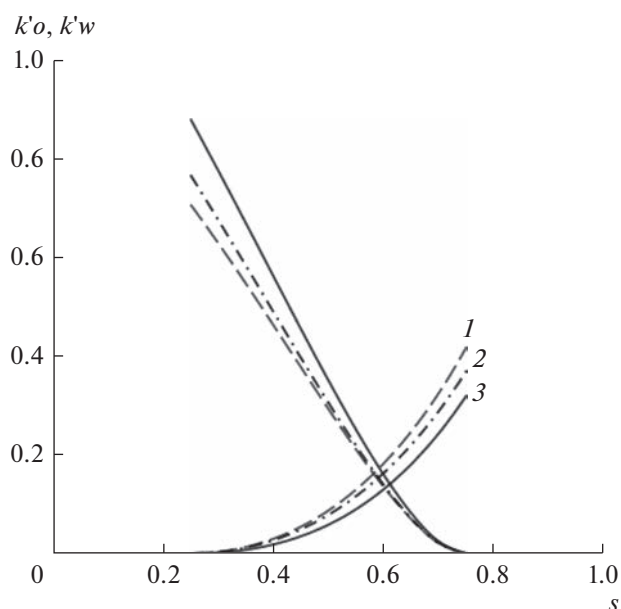


Рис. 6. Кривые относительных фазовых проницаемостей:

1 – Пунктирные линии – кривые ОФП до закачки полимера.
2 – Штрихпунктирные линии – кривые ОФП после закачки классического полимера.
3 – Сплошные линии – кривые ОФП после закачки полимера со сверхразветвленными наноагрегатами.

начальная концентрация, распределение частиц и капель по размерам.

Видно, что вследствие эффекта проскальзывания при адсорбции капель эмульсии кривая 1 выходит со временем на плато порядка $0.8K_0$. В это же время кривая 2 отражает тенденцию к постоянному падению проницаемости вплоть до нуля, что соответствует полной закупорке капилляров. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами, представленными в работе [27].

Кривые относительных фазовых проницаемостей, рассчитанные для некоторой фиксированной пространственной координаты в фиксированный момент времени при стандартном заводнении и при полимерном заводнении с использованием двух типов наноагрегатов (классических и сверхразветвленных) приведены на рис. 6 (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

Адсорбция как классических, так и сверхразветвленных наноагрегатов полимера на скелете породы приводит к тому, что ОФП по нефти возрастает, а по воде снижается. При этом увеличение ОФП по нефти при характерной водонасыщенности $S = 60\%$ во втором случае на 15% выше.

В случае фильтрации полимера со сверхразветвленными наноагрегатами доля нефти в пото-

ке при обводненности продукции ~60–70% возрастает примерно в полтора раза:

$$\alpha_o = \frac{K k_2 k_1^0}{K_0 k_2^0 k_1} \bigg|_{F(S)=60\%} \approx 1.57.$$

В то же время при фильтрации классических полимеров, адсорбция частиц которых определяется механизмом осаждения взвеси, доля нефти в потоке возрастет при тех же условиях примерно в 1.3 раза, что на 17% меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен расчет поведения фильтрационно-емкостных параметров нефтесодержащего коллектора при полимерном заводнении, проведенный на базе перколяционной модели, учитывающей особенности течения классических и сверхразветвленных полимеров в пористой среде. Проведено сравнение влияния указанных типов полимеров на процесс нефтевытеснения. Показано, что снижение абсолютной проницаемости при фильтрации наноагрегатов не превышает 25–30%, в то время как при течении полимеров с наноструктурами типа молекулярных клубков происходит падение проницаемости вплоть до нуля. При этом рост относительной фазовой проницаемости по нефти оказался на 15% больше в случае использования полимеров, содержащих сверхразветвленные наноагрегаты.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус частицы, м
a_r и b_r	параметры, определяющие функцию плотности распределения $f(r)$
B_1 и B_2	эмпирические коэффициенты в определении антиисточника $u(c)$
b_1, b_2, b_3	соответственно эмпирические константы в полиномиальном представлении вязкости полимерного раствора
c	концентрация раствора полимера, %
D	коэффициент диффузии, м ² /с
E_H	коэффициент безводной нефтеотдачи при классическом заводнении
$\tilde{E}_H$	коэффициент безводной нефтеотдачи при полимерном заводнении
$F(S)$	функция Бакли–Левретта
$f(r)$	функция плотности распределения капилляров породы по радиусам
$\tilde{f}(r)$	деформированная функция плотности распределения капилляров породы по радиусам

$g(a)$	функция плотности распределения наноагрегатов закачиваемого полимерного раствора по размерам
$h(a)$	функция, учитывающая структуру слоя осаждения наноагрегатов полимера, м ³
K	абсолютная проницаемость, мД
k	относительная фазовая проницаемость
l	период решетки
M_d	величина, обратная числу капилляров в решетке, м ⁻³
m	пористость
n	количество радикалов
P_c^b	порог протекания в решеточных задачах связей
p	давление, МПа
$q(a, r)$	вероятность осаждения частицы полимера радиуса a в капилляре r
r	радиус капилляра породы, м
r_k	минимальный радиус капилляра, из которого при данной разнице давлений в фазах может происходить вытеснение, м
r_c	критический радиус капилляра, м
S	водонасыщенность
S_c	водонасыщенность на фронте вытеснения;
$\bar{S}$	средняя водонасыщенность пласта в безводный период
t	время, с
v	скорость течения в капилляре
v^*	критическое значение скорости
w	скорость фильтрации, м/с
z_k	координационное число решетки
α_o	доля нефти в потоке, %
β	коэффициент сжимаемости жидкости, Па ⁻¹
β_c	коэффициент сжимаемости пласта, Па ⁻¹
γ	параметр, характеризующий толщину пограничного слоя жидкости
γ_0	коэффициент, характеризующий толщину пограничного слоя, из которого осаждаются все частицы при $v = 0$
δr	толщина осажденного слоя, м
μ_i	вязкость i -ой фазы, мПа с
μ_0	отношение исходной вязкости воды к вязкости нефти
$\tilde{\mu}_1$	вязкость полимерного раствора, мПа с
v	индекс радиуса корреляции
ρ	плотность, кг/м ³

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1	нефть
2	вода
<i>i</i>	номер фазы
o	нефть
w	вода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорашенко Г.И., Зайцев Ю.В., Кукин В.В. и др. Применение полимеров в добыче нефти. М.: Недра, 1978.
2. Хавкин А.Я. Физика нефтегазовых пластов и нелинейные явления: Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019.
3. Мазо А.Б., Поташев К.А., Баушин В.В., Булыгин Д.В. Расчет полимерного заводнения нефтяного пласта по модели фильтрации с фиксированной трубкой тока // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 1. С. 15.
4. Нажису, Ерофеев В.И. Исследование и применение технологии полимерного заводнения для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. 2018. № 11-2. С. 420.
5. Прибылев Е.М. Анализ мирового опыта реализации технологии полимерного заводнения // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. 2020. Т. 2. С. 332.
6. Федорова А.Ф., Портнягин А.С., Шиц Е.Ю. Нефтевытесняющие свойства растворов полимеров в пластовых условиях месторождений юго-западной Якутии // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". 2012. № 2. С. 189.
7. Шехтман Ю.М. Фильтрация малоконцентрированных суспензий. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
8. Ningbo Fengcheng Advanced Materials Research Institute Company Ltd., China.: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fcaem.com/col.jsp?id=145>
9. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. — Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. [де Жен. П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.]
10. Морозова М.А. Теплопроводность и вязкость наножидкостей. Дис. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2019.
11. Лысенко Е.А., Ефимова А.А., Чернов И.В., Литманович Е.А. Методические разработки к практическим моделям по растворам полимеров. М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2021.
12. Вафин А.И., Вафин А.Р. Оценка и выбор экономически обоснованных объемов оторочек полимера для технологии ИНФП на участке Сабанчинского месторождения с применением гидродинамического моделирования // Институт "ТатНИПИ-нефть", 2016.
13. Hongjiang Lu. Improving oil recovery (IOR) with polymer flooding in a heavy-oil river-channel sandstone reservoir. Dis. Dr.-Ing. Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2004.
14. Хавкин А.Я. Математическое моделирование физико-химических технологий повышения нефтеотдачи: Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. 2021.
15. Дмитриев Н.М., Кадет В.В. Гидравлика и нефтегазовая гидромеханика: Учебное пособие для вузов. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016.
16. Хавкин А.Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа. М.: Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", Ин-т компьютерных исследований, 2010.
17. Шнорца Е.Ю. Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов. Дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2014.
18. Терещенко Т.А. Синтез и применение полиэдральных олигосилсесквиоксанов и сферосиликатов // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. № 9. С. 1723.
19. Gruesbeck C., Collins R.E. Entertainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media // SPE J. 1982. P. 847.
20. Rege S.D., Fogler H.S. A Network Model for Deep Bed Filtration of Solid Particles and Emulsion Drops // AIChE J. 1988. V. 34. № 11. P. 1761.
21. Сутайский Э.Г. Гидродинамика физико-химических процессов. М.: Недра.1997.
22. Gruesbeck C., Collins R.E. Entertainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media // SPE J. 1982. P. 874.
23. Кадет В.В. Перколяционный анализ гидродинамических и электрокинетических процессов в пористых средах. М.: ИНФРА-М, 2013.
24. Brigitte I.V., Albena Lederer. Hyperbranched and highly branched polymer architectures synthetic strategies and major characterization aspects // Chemical Reviews. 2009. V. 109. №. 11. P. 5924.
25. Кадет В.В., Чагуров П.С. Investigation of Cyclic Electrolytic Solutions Injection in Clay-Containing Oil Reservoirs // J. Petroleum and Environmental Biotechnology. 2015. V. 6. № 5.
26. Soo H., Radke C.J. Flow of dilute stable liquid and solid dispersion in underground porous media // AIChE J. 1985. V. 31. № 11. P. 1926.

К 50-ЛЕТИЮ АНДРЕЯ АЛЕКСЕЕВИЧА ВОШКИНА

DOI: 10.31857/S0040357123060210, EDN: HFFWSJ



В декабре 2023 г. отмечается юбилей Андрея Алексеевича Вошкина, члена-корреспондента РАН, профессора, доктора технических наук, заместителя директора по научной работе и заведующего лабораторией теоретических основ химической технологии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

А.А. Вошкин родился 18 декабря 1973 г. в Москве. В 1997 г. окончил Факультет технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов и материалов электронной техники МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В 2003 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему “Исследование экстракции солей металлов бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований”, а в 2013 г. — докторскую диссертацию на тему “Физико-химические основы и аппаратное оформление экстракции слабых кислот и

солей редких металлов бинарными экстрагентами” обе по специальности “Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов”. В 2022 г. избран членом-корреспондентом РАН по Отделению химии и наук о материалах РАН по специальности “Физикохимия и технология неорганических материалов”.

Член-корреспондент РАН А.А. Вошкин — крупный ученый в области химической технологии, внесший значительный вклад в решение актуальных проблем современной химии и технологии экстракции, в особенности в разработку физико-химических основ процессов разделения компонентов сложных жидких смесей органических и неорганических веществ. Теоретические работы А.А. Вошкин успешно сочетает с разработкой соответствующих технологических решений, направленных на практическую реализацию экстракционных методов в технологии извлечения, разделения и очистки веществ.

А.А. Вошкин является соавтором более 200 научных работ, из них 1 монографии, свыше 100 статей (Теоретические основы химической технологии, Журнал неорганической химии, Химическая технология, Chromatography A, Molecules, Processes, Hydrometallurgy, Molecular Liquids, Chemical and Engineering Data, Chemical Engineering and Processing и др.) и 10 патентов РФ.

Вся научная жизнь А.А. Вошкина целиком связана с ИОНХ РАН и Российской академией наук. Сразу после окончания института с 1997 г. и по настоящее время А.А. Вошкин работает в ИОНХ РАН, где прошел путь от технолога до заместителя директора по научной работе и заведующего лабораторией теоретических основ химической технологии.

Научные интересы А.А. Вошкина связаны прежде всего с процессами разделения компонентов жидких смесей. Им разработаны физико-химические основы экстракции редкоземельных, цветных и сопутствующих металлов в гетерогенных системах на основе селективных бинарных экстрагентов (бифункциональных ионных жидкостей), развивающие фундаментальные основы научного направления — Бинарная экстракция, основателем которого является академик А.И. Холькин. Полученные результаты легли в основу ресурсо- и энергосберегающих химико-технологических процессов переработки металлосодер-

жащих отходов и минерального сырья с использованием бифункциональных ионных жидкостей на основе промышленных экстрагентов.

Членом-корреспондентом РАН А.А. Вошкиным совместно с профессором А.Е. Костаняном создано новое научное направление — промышленная жидкость—жидкостная хроматография. Разработаны теоретические основы и аппаратное оформление гибридного экстракционно-хроматографического метода препаративного и промышленного разделения жидких смесей. Разработаны и сконструированы оригинальные высокоэффективные экстракционно-хроматографические установки, в том числе и на основе промышленных экстракторов.

В последние годы коллектив лаборатории под руководством А.А. Вошкина активно работает над созданием экстракционных систем на основе глубоких эвтектических растворителей и водорастворимых полимеров и возможностями их применения в процессах разделения неорганических веществ.

Большое внимание в исследованиях уделяется разработке ресурсо- и энергосберегающих химико-технологических процессов переработки отработанных источников тока и отходов электроники на основе принципов технологий замкнутого цикла.

Выполняемые под руководством А.А. Вошкина исследования неоднократно поддержаны Российским научным фондом, Российским фондом фундаментальных исследований, Советом по грантам Президента РФ, Минобрнауки России и др., ряд проблемно-ориентированных исследований проводятся в рамках хозяйственных договоров с организациями реального сектора экономики.

А.А. Вошкину за значительные заслуги в сфере научной, научно-технической, инновационной деятельности приказом Министра Минобрнауки России № 325 к/н от 15.09.2020 г. ему присвоено почетное звание “Почетный работник науки и высоких технологий Российской Федерации”.

Большое внимание А.А. Вошкин уделяет преподавательской деятельности. Являясь профессором кафедры “Химия и технология основного органического синтеза” МИРЭА — Российского

технологического университета в течение многих лет читает магистрам спецкурс “Инновационные решения в химии и технологии экстракции”, руководит аспирантскими, магистерскими и бакалаврскими работами. А.А. Вошкин является лауреатом Премии г. Москвы в области образования 2019 г. за вклад в работу по реализации проекта “Академический класс в московской школе”.

Значительное место в жизни члена-корреспондента РАН А.А. Вошкина занимает научно-организационная деятельность. А.А. Вошкин — председатель Экспертного совета по химической технологии ВАК при Минобрнауки России, заместитель председателя Научного совета РАН по химической технологии, главный редактор журнала “Теоретические основы химической технологии”, член редколлегии журнала “Processes”, член редколлегии журнала “Химическая технология”, член редколлегии журнала “Химическая промышленность сегодня”, член Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, председатель диссертационного совета 02.6.013.95 по специальности “Процессы и аппараты химических технологий”, член диссертационного совета 01.4.004.93 по специальности “Физическая химия”, председатель ГЭК ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, председатель ГЭК ИФХЭ РАН, председатель ГЭК РХТУ им. Д.И. Менделеева, член Ученого Совета ИОНХ РАН.

Заслуги А.А. Вошкина отмечены премиями и наградами: лауреат конкурса Фонда содействия отечественной науке в номинации “Кандидаты и доктора наук РАН” по направлению “Химия и науки о материалах”, лауреат конкурса на соискание грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук по направлению “Химия, новые материалы и химические технологии”, памятной медалью ИОНХ РАН “Академик Н.С. Курнаков” за разработку новых методов жидкостной экстракции.

Редакция журнала “Теоретические основы химической технологии”, друзья и коллеги поздравляют Андрея Алексеевича Вошкина с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, счастья, удачи и успехов во всех делах и начинаниях.