

ISSN 0040-3571

Том 58, Номер 1

Январь - Февраль 2024



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 1, 2024

Специальный выпуск: «К 120-летию члена-корреспондента АН СССР Петра Григорьевича Романкова»

Член-корреспондент АН СССР Пётр Григорьевич Романков — выдающийся ученый химик, технолог, творческий организатор науки и истинный питерский интеллигент (1904–1990)

*Н. Т. Кузнецов, А. Ю. Цивадзе, В. П. Мешалкин, А. И. Русанов, О. И. Койфман,
Н. Н. Кулов, А. П. Шевчик, О. М. Флисюк, Р. Ш. Абиев, А. А. Вошкин*

3

Принципы химической технологии как основа развития международной концепции наилучших доступных технологий

В. П. Мешалкин, Т. В. Гусева, А. С. Малявин, И. О. Тихонова, А. В. Малков, Ч. Бхимани

8

Процессы ионного обмена на катионите H^+ для снижения жесткости воды

А. В. Клинов, А. И. Разинов, А. Е. Прокопович, Е. В. Саблин

17

Моделирование процессов тепло- и массопереноса при конвективной сушке хлопчатобумажных тканей

М. К. Кошелева, О. Р. Дорняк

27

Эрозионная ультразвуковая очистка катодной ленты отработанных литий-ионных аккумуляторов типа NMC

О. М. Градов, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин

35

Трехмерная численная модель ультразвуковой коагуляции аэрозольных частиц PM_{2.5} в вихревых акустических течениях

В. Н. Хмелёв, А. В. Шалунов, Р. Н. Голых

43

Синтез нитридсодержащего композита при азотировании смеси ферросилиций — шунгит в режиме горения

О. Г. Крюкова, Т. В. Татаринова

55

Кинетика выщелачивания кремнезема гидрофторидом аммония из железорудных хвостов обогащения

И. С. Медянкина, Л. А. Пасечник

62

Теоретическое обоснование концентрационной поляризации в электрохимических баромембранных процессах очистки медьсодержащих растворов гальванических производств

К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, М. С. Гессен, Д. С. Лазарев, Н. Н. Игнатов

68

Структурный анализ фазовой диаграммы и оценка возможности ректификации многокомпонентных смесей

А. В. Фролкова

78

Методы математического моделирования десорбции трудно растворимых газов в насадочных аппаратах

А. Г. Лантева, Е. А. Лантева, О. В. Соловьева, В. А. Ключкова

88

Моделирование процесса флотации в промышленном аппарате

Н. А. Марцулевич, А. В. Казаков, О. М. Флисюк

97

Новые гидрофобные нефтесорбенты на основе кремнийоксидных аэрогелей <i>Л.А. Полевой, Д.А. Санджиева, А.Е. Баранчиков, А.Д. Гайзуллин, Б.В. Убушаева, В.К. Иванов, В.М. Бузник, А.Г. Дедов</i>	103
Математическое моделирование процесса измельчения материалов <i>Э. М. Кольцова, М. А. Бабкин, Н. А. Попова, А. В. Женса</i>	115
Применение фракционирования и экстрактивной ректификации для разделения смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота <i>Т. В. Челюскина, Ф. Н. Бедретдинов, С. А. Потемин</i>	122
Памяти Николая Николаевича Кулова	129

УДК 66–05

**ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АН СССР
ПЁТР ГРИГОРЬЕВИЧ РОМАНКОВ – ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЕНЫЙ
ХИМИК, ТЕХНОЛОГ, ТВОРЧЕСКИЙ ОРГАНИЗАТОР НАУКИ
И ИСТИННЫЙ ПИТЕРСКИЙ ИНТЕЛЛИГЕНТ (1904–1990)**

© 2024 г. Н. Т. Кузнецов^a, А. Ю. Цивадзе^{a, b}, В. П. Мешалкин^{b, c}, А. И. Русанов^d,
О. И. Койфман^e, Н. Н. Кулов^a, А. П. Шевчик^g, О. М. Флисюк^g, Р. Ш. Абиев^g, А. А. Вошкин^a

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

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

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

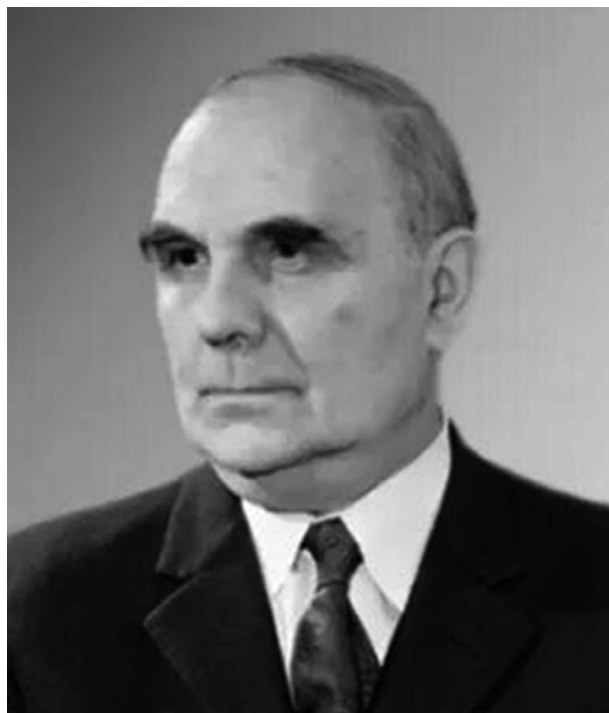
^d Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^e Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

Статья посвящена памяти выдающегося ученого, химика-технолога, члена-корреспондента РАН, доктора технических наук, профессора П. Г. Романкова. Представлен его творческий и учебно-организационный путь, отражены достижения в науке и подготовке инженерных и научных кадров. Отмечены его высокий профессионализм, организаторские способности, высокие моральные качества, его доброжелательность, внимательное отношение к людям, благодаря которым ему удалось создать свою школу в области процессов и аппаратов химической технологии.

Ключевые слова: П. Г. Романков, научные монографии, обучение студентов, процессы и аппараты, химическая технология.



П.Г. Романков (1986)

17 января 2024 г. исполняется 120 лет со дня рождения видного химика-технолога, одного из создателей современной научной школы по процессам и аппаратам химической технологии Петра Григорьевича Романкова. Родился Петр Григорьевич в г. Ейске Кубанской области. После окончания средней школы приехал в Ленинград и не без колебаний в абитуриентских раздумьях поступил в Технологический институт им. Ленинградского Совета рабочих, крестьянских и красногвардейских депутатов (в более позднее советское время известный как Ленинградский технологический институт им. Ленсовета) на химический факультет. Плеяда великолепных ученых и педагогов составляла костяк дружного коллектива Технологического института. Имена А. Е. Фаворского, А. Е. Порай-Кошица, А. К. Крупского, С. В. Лебедева, Б. В. Бызова, С. Н. Ушакова, С. П. Вуколова, А. А. Воронова и А. А. Яковкина известны многим поколениям отечественных и зарубежных ученых – химиков и технологов. В то время в системе образования молодой советской страны велись активные поиски новых форм подготовки кадров с высшим

образованием. Переход на групповой метод занятий резко увеличил потребность в преподавателях. Появилась категория “студентов-выдвиженцев”, которых рассматривали как резерв для приема в аспирантуру и в преподавательский состав. Первую такую группу по химическому факультету составили К. И. Рубинчик, Х. В. Бальян, А. Г. Рембашевский и П. Г. Романков. В 1929 г. Пётр Григорьевич окончил курс Технологического института им. Ленсовета. Руководителем его дипломного проекта был будущий академик Александр Евгеньевич Порай-Кошиц, ученик А. Е. Фаворского. Еще будучи студентом старших курсов, П. Г. Романков принимал участие в монтаже и пуске Дорогомиловского химического завода в Москве (1928–1935). Работая на этом заводе, он одновременно начал педагогическую деятельность на химическом факультете Московского высшего технического училища им. Н. Э. Баумана. В 1933–1934 гг. также вел педагогическую работу в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева и Московском институте химического машиностроения. Многолетний опыт производственной деятельности оказал существенное влияние на широту кругозора молодого ученого, на спектр сформулированных им и решенных задач. Уникальный сплав практического опыта и глубоких теоретических знаний привел впоследствии к подготовке П. Г. Романковым ряда монографий практически по всем основным процессам химических технологий.

Вся дальнейшая разносторонняя деятельность П. Г. Романкова (с 1934 г.) связана с Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета, где он является аспирантом, а затем работает преподавателем, доцентом, профессором. После прошедших в 1920–1940-е гг. по всей стране многочисленных реорганизаций вузов (которые неоднократно коснулись и ЛТИ им. Ленсовета), реструктуризации факультетов и кафедр, руководство обновленной кафедрой процессов и аппаратов после профессора К. Ф. Павлова в 1941 г. принял Петр Григорьевич.

П. Г. Романков регулярно вел занятия в студенческом научно-техническом обществе. Лекции Петра Григорьевича всегда отличались глубоким научным содержанием, ясностью изложения и доходчивостью. Созданное им учебное пособие “Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии”, впервые вышедшее в 1947 г. совместно с К. Ф. Павловым и А. А. Носковым, пользовалось и пользуется в настоящее время широкой популярностью. При жизни П. Г. Романкова учебное пособие выдержало 10 изданий (и переиздается до сих пор!) и было переведено на 11 иностранных языков, став по суще-

ству хрестоматией для студентов и справочником для молодых специалистов. В частности, в вузах Финляндии до сих пор подготовка по химическим технологиям проводится на основе этого учебного пособия.



П. Г. Романков со своим коллегой и одним из соавторов этого учебного пособия профессором А. А. Носковым (1952 г.).

На основе этого пособия позже было издано учебное пособие “Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии”, которым сегодня пользуются все студенты технологических вузов нашей страны и дружественных государств.

За годы руководства кафедрой процессов и аппаратов (1941–1986) ему удалось превратить ее в образцовую кафедру, по всеобщему признанию — лучшую в СССР среди аналогичных кафедр. Для лабораторного практикума на кафедре были изготовлены установки полупромышленного масштаба — теплообменники, экстрактор, абсорбер, ректификационная колонна, сушилки различных типов и многое другое. По существу, под руководством П. Г. Романкова в ЛТИ им. Ленсовета была создана в то время образцовая для всех вузов СССР учебная лаборатория по курсу процессов и аппаратов. Эта лаборатория непрерывно модернизируется с привлечением современных компьютерных технологий. Научные интересы П. Г. Романкова охватывали широкий круг вопросов теории и практики химической технологии.

Под редакцией П. Г. Романкова в 1979 г. был создан уникальный учебник “Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии”, выдержавший 5 изданий, с теоретическим введением по каждой теме, подробным описанием установок, методиками экспериментов и обработки полученных данных, вопросами для проверки зна-

ний по каждой теме. Книга содержит 27 работ по типовым процессам (гидромеханических, тепловых, массообменных, холодильных, механических) и аппаратов химической технологии.

Его кандидатская диссертация была посвящена сушке фрезерного торфа и положила начало глубоким исследованиям в области процессов сушки.

С началом блокады Ленинграда значительная часть научно-педагогического состава и студентов была эвакуирована в Казань. Петр Григорьевич остался работать в осажденном городе, продолжая создавать новые технологии. В музее ЛТИ им. Ленсовета хранятся сведения о разработках, выполненных им в эти годы, так нужных жителям блокадного Ленинграда. В это время было обращено внимание на то, что стали катастрофически выходить из строя оболочки аэростатов заграждения. Надо было спасти это средство защиты города. Доцент П. Г. Романков обследовал аэростаты в различных районах города, осмотрел производство водорода на заводе и установил химическую причину разъединения оболочек. По его рекомендации изменили условия и технологию производства водорода, и аэростаты заграждения вновь уверенно защищали город. Другой важной работой П. Г. Романкова стала разработка совместно с В. А. Григором газоанализатора – прибора для автоматической сигнализации в случае появления в воздухе отравляющих веществ и новая технология получения газовой смеси необходимой для калибровки автоматических газоанализаторов самолетов и кораблей, разработанная совместно с Л. Н. Давиденковой (супругой Петра Григорьевича). По этому методу подготовили 40 тыс. л смеси.

С помощью ученых института было освоено производство 80 наименований крайне необходимых городу-фронту медицинских препаратов на разных предприятиях. В лабораториях ЛТИ им. Ленсовета изготавливали: на аналитической химии сотрудники С. П. Шайкинд и А. А. Добина организовали производство наркотозного эфира. Сначала из медицинского, затем из технического; в фармацевтической мастерской доцент П. Г. Романков, Е. Д. Волкова и Е. Я. Кулиненкова наладили производство амидохлорной ртути (для борьбы с сыпным тифом), азида натрия, стифниновой кислоты (инициирующие вещества), стрептоцида, сульфосалициловой кислоты и других препаратов, необходимых для госпиталей Ленинграда.

Большой вклад в решение проблемы по процессу извлечения питательных веществ из сои в блокадном городе внесли доцент П. Г. Романков, В. Г. Баранова и Е. Я. Кулиненкова. Они разработали технологию получения соевого молока:

из килограмма соевых бобов получали 7 л соевого молока, 1,5 кг шрота, из которого готовили сырники, котлеты и даже пирожные.



П. Г. Романков за наладкой газоанализатора для автоматической сигнализации о применении отравляющих веществ (военные годы).

В 1947 г. П. Г. Романков успешно защитил докторскую диссертацию на тему “Единые кинетические закономерности как основа современного учения о процессах и аппаратах химической технологии”, а в 1948 г. получил звание профессора.

Одной из ранних работ П. Г. Романкова была книга “Гидравлические процессы химической технологии”, изданная в 1948 г. В ней он показал, что главной идеей науки о процессах и аппаратах химической технологии является обобщение и выявление физико-химических аналогий многих процессов, кажущихся на первый взгляд резко обособленными друг от друга. Именно в этом направлении и следует развивать общее учение о процессах и аппаратах химической технологии. Большое внимание П. Г. Романков уделял исследованию массообменных процессов в системах твердая фаза – жидкость и твердая фаза – газ или

пар (растворение, экстрагирование, кристаллизация из растворов, адсорбция, термическая сушка, гранулирование), которые имеют много общего в характере межфазного взаимодействия и внутреннего переноса массы в частицах дисперсного материала.

При формулировании задач физико-математического описания конкретных массообменных процессов существенное внимание уделялось вопросам физического анализа, поскольку при широком использовании методов математического моделирования адекватность исходной системы уравнений реальному процессу имеет первостепенное значение. При анализе всех рассматриваемых процессов анализируются вопросы кинетики, а равновесные и балансовые соотношения используются в пределах необходимой их связи с кинетикой процессов в реальных аппаратах.

При анализе каждого массообменного процесса П. Г. Романков всегда рассматривал возможные аналитические решения в упрощенной постановке и использовал общий макрокинетический метод, основанный на экспериментальных данных относительно интегральной кинетики отработки частиц конкретного дисперсного материала.

П. Г. Романков был разносторонним ученым, его труды посвящены исследованию различных процессов химической технологии, но, пожалуй, наибольшее внимание он уделял изучению процессов сушки. Исследованию процесса сушки была посвящена еще его кандидатская диссертация, и он сохранил интерес к исследованиям этого процесса на протяжении всей своей жизни. П. Г. Романков пытался сделать обобщения имеющихся в то время результатов по разработке модельных представлений о конвективной сушке дисперсных материалов, используемых в химической и смежных с ней отраслях промышленности. Под моделированием он понимал физический анализ тепломассообмена и гидродинамики исследуемых процессов в конкретных условиях работы аппаратов, математическое описание этих процессов и возможные решения сформулированных задач аналитическими или численными методами, в том числе с использованием компьютерной техники. Большое внимание он уделял разработке методов анализа и расчета процессов, основанных на предварительной информации о кинетике сушки и нагрева отдельных частиц материала. Такая информация может быть получена либо из имеющихся модельных представлений, либо из опытных данных, причем в большинстве случаев предпочтение всегда отдавал непосредственным экспериментальным данным, в которых суммарно учитываются возможные эффекты анизотропии тепломассопереносных свойств

и неправильная геометрическая форма частиц реальных полидисперсных материалов. За годы своей плодотворной работы П. Г. Романков внес значительный вклад и в развитие аппаратуры для проведения процессов сушки, особенно сушки во взвешенном слое. Сегодня многие из аппаратов, разработанных П. Г. Романковым, успешно используются в различных отраслях промышленности нашей страны.

Внедрение в химическую и смежные отрасли промышленности этого прогрессивного технологического метода взаимодействия между твердой и газообразной фазами позволяет интенсифицировать процесс сушки, автоматизировать его и, следовательно, повысить не только эффективность работы аппаратов и создать установки большой производительности, но и увеличить производительность труда.

Результаты своих исследований в этой области П. Г. Романков изложил в книге “Сушка во взвешенном состоянии”, которая выдержала уже 3 издания. В ней рассматриваются основы гидродинамики, тепломассообмена и кинетики процесса сушки во взвешенном состоянии, а также современные конструкции аппаратов, используемых в промышленности для сушки сыпучих, жидких и пастообразных материалов.

Большой интерес П. Г. Романков проявлял к изучению процессов гранулирования как порошкообразных материалов, так и из растворов и суспензий, совмещенных с процессом сушки. Такие процессы стали интенсивно развиваться в последние годы и являются весьма перспективными.

Вместе с тем П. Г. Романков с сожалением отмечал, что в последние годы его жизни появилось не так много оригинальных работ, в которых закладывались бы новые, физически обоснованные модельные представления относительно изучаемых технологических процессов. Похоже, что все физически фундаментальное в изучении интересующих нас процессов было заложено в работах наших предшественников.

Впрочем, он никогда не терял надежды, что будущие работы молодых исследователей, в не слишком далеком будущем, позволят разработать адекватные модели, на базе которых можно будет надежно рассчитывать и оптимизировать аппаратуру для реализации многообразных технологических процессов. И в этом он был безусловно прав, сегодня это реализуемо с появлением в руках исследователей мощных расчетных пакетов программ.

Эта концепция явилась плодотворным научным направлением для коллектива возглавляемой им кафедры. На кафедре подготовлено за эти годы свыше 25 докторов и 160 кандидатов наук

в области гидромеханических, тепловых и массообменных процессов и аппаратов химической технологии (перемешивания в жидких средах, фильтрования, центрифугирования, газоочистки, сушки, адсорбции, десорбции, экстрагирования, ионообмена, ректификации и т. д.). Многие из его учеников были из ближнего и дальнего зарубежья. Среди наиболее известных докторов наук, консультантом которых являлся Пётр Григорьевич, были В. Ф. Фролов, Н. Б. Рашковская, Н. Н. Смирнов, О. М. Флисюк, Н. А. Марцулевич, И. О. Протодяконов, Э. О. Ререр, В. Е. Куцакова.

Следует также отметить, что под руководством и при непосредственном участии П. Г. Романкова созданы конструкции высокоинтенсивных аппаратов непрерывного действия, например для сушки мелкодисперсных и пастообразных материалов, адсорбции во взвешенном слое, разделения неоднородных систем и др.

В знак признания его научных заслуг 26 июня 1964 г. П. Г. Романков был избран членом-корреспондентом АН СССР по Отделению физико-химии и технологии неорганических материалов (общая химическая технология). В том же году ему было присвоено звание заслуженного деятеля науки и техники СССР. П. Г. Романков являлся почетным доктором пяти зарубежных вузов (ГДР, ВНР, ПНР, СФРЮ и ЧССР).



П. Г. Романков в АН СССР с академиком Н. Н. Семеновым (слева)

Из его многочисленных научных трудов следует особо выделить своеобразную трилогию: “Гидромеханические процессы химической технологии”, “Теплообменные процессы химической технологии” и “Массообменные процес-

сы химической технологии в системах с твердой фазой”.

Необходимо отметить большую научно-организационную работу П. Г. Романкова: наряду с заведованием кафедрой процессов и аппаратов химической технологии в течение 45 лет (1941–1986) он был и проректором по научной работе ЛТИ им. Ленсовета в течение 30 лет (1950–1979). Многие годы П. Г. Романков работал в ВАКе СС-СР и ряде Советов промышленных министерств, был председателем Головного Совета по химии и химической технологии Минвуза РСФСР, являлся одним из редакторов перевода с английского Справочника химика-технолога Перри, членом редколлегий советского Справочника химика (гл. ред. Б. П. Никольский, 1962–1968 гг., в 6 томах + дополнительный том), заместителем главного редактора журнала “Теоретические основы химической технологии” и главным редактором журнала “Прикладная химия”.

За заслуги в развитии химической технологии и подготовке научно-педагогических кадров П. Г. Романков был награжден орденами Ленина, Октябрьской Революции и другими орденами и медалями СССР. Много сил и внимания П. Г. Романков уделял развитию международных отношений с родственными вузами в Германской демократической республике, Чехословакии, Польше, Венгрии, Болгарии и Югославии.

Основной чертой характера Петра Григорьевича была доброжелательность, что и привлекало к нему огромное количество самых разнообразных людей. Он всегда был готов помочь делом или добрым советом, и люди чувствовали его доброту и платили ему тем же. Потому громадное количество самых разных людей сохраняют о Петре Григорьевиче самые добрые воспоминания. Это относится даже к тем, кто имел с ним лишь незначительные контакты, тогда как для нас, кто имел счастье работать или просто общаться с ним, прежде всего доброжелательность Петра Григорьевича останется в наших сердцах.

П. Г. Романков ушел из жизни 1 октября 1990 г., но сегодня его имя не забыто, оно живо в его многочисленных трудах и учениках, которые работают как в нашей стране, так и по всему миру.

В этот год 120-летия со дня его рождения мы все отдаем дань памяти этому замечательному ученому — химику и прекрасному человеку, таким он остался в нашей памяти.

УДК 66.02

ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАК ОСНОВА РАЗВИТИЯ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНЦЕПЦИИ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2024 г. В. П. Мешалкин^{a, d, e *}, Т. В. Гусева^b, А. С. Малявин^b,
И. О. Тихонова^a, А. В. Малков^a, Ч. Бхимани^c

^a Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

^b НИИ “Центр экологической промышленной политики”

^c Climate Change and Sustainability Professional, Ahmedabad (India)

^d Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

^e Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

* e-mail: vmeshalkin@muctr.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Статья посвящена анализу роли химической технологии в развитии концепции наилучших доступных технологий и особенностей ее практического применения при разработке и актуализации информационно-технических справочников, а также их использования для целей эколого-технологического нормирования промышленных предприятий. Кратко описана эволюция концепции наилучших доступных технологий, и изложены ее основные принципы, в обосновании которых принимали участие ведущие отечественные ученые. Показано, что наилучшие доступные технологии направлены на повышение ресурсной (в том числе энергетической) эффективности производства и снижение негативного воздействия на окружающую среду. Представлен анализ основных тенденций развития технологий производства минеральных удобрений. Приведены технологические показатели эмиссий, показатели ресурсной эффективности и углеродоемкости для наилучших доступных и перспективных технологий. Подчеркнуто, что химические технологии играют ключевую роль в сокращении негативного воздействия на окружающую среду в различных отраслях промышленности; проанализированы проекты очистки отходящих газов от оксидов серы, разработанные для металлургических предприятий. Представлен взгляд международного коллектива авторов на перспективы совершенствования концепции наилучших доступных технологий и расширения практики ее применения в Российской Федерации и за рубежом.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, информационно-технические справочники, химическая технология, химическая промышленность, производство минеральных удобрений, ресурсная эффективность, негативное воздействие на окружающую среду

DOI: 10.31857/S0040357124010029, **EDN:** ZGCAPW

1. ВВЕДЕНИЕ

В 2024 г. исполняется 120 лет со дня рождения выдающегося российского химика-технолога, специалиста в области теоретических основ химической технологии П. Г. Романкова. Авторы статьи учились по книгам П. Г. Романкова, читали его монографии и с уверенностью могут утверждать, что дисциплины “Процессы и аппараты химической технологии” и “Общая химическая технология” формируют мировоззрение инженеров [1, 2].

В 1970–1980-е гг. в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделее-

ва, где в 1930-е гг. начинал свою педагогическую деятельность П. Г. Романков, были открыты кафедры технологии рекуперации вторичных материалов промышленности (основатель — проф. А. И. Родионов) и промышленной экологии (основатель — чл.-корр. АН СССР Г. А. Ягодин) [3]. Именно в это время химики-технологи формировали принципы комплексной переработки сырья, создания малоотходных технологий, водооборотных циклов и подходы к разработке эффективной средозащитной техники. Химическая технология стала краеугольным камнем построения концепции наилучших доступных технологий (НДТ), на основе которой осуществляется эколого-техно-

логическое нормирование в десятках стран мира. С 2014 г. требование внедрения НДТ распространяется на крупные российские предприятия более 40 отраслей промышленности [4, 5].

2. ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПУТЕМ ВНЕДРЕНИЯ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Химическая технология — наука об экономически, экологически целесообразных методах и средствах химической переработки природных и вторичных ресурсов в продукты потребления и промежуточные продукты [6]. Подчеркнем, что химическая технология изучает процессы производства во многих отраслях промышленности: химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной, текстильной, легкой, пищевой и других. Оптимизация процессов преобразования ресурсов, повышение эффективности использования сырья, энергии, воды — таковы приоритетные направления исследований химиков-технологов. Результаты работ специалистов Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета, где в 1940-е гг. П. Г. Романков организовал кафедру процессов и аппаратов химической технологии), Ивановского государственного химико-технологического университета и других высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов были положены в основу разработки информационно-технических справочников (ИТС) по НДТ для химической промышленности [7, 8].

НДТ представляют собой совокупность экономически целесообразных технологических, технических и организационных решений, практическое применение которых позволяет предприятиям добиваться высокой ресурсной эффективности и сокращения негативного воздействия на окружающую среду (в том числе снижения выбросов парниковых газов) [7, 9, 10]. Для различных видов экономической деятельности (промышленности, энергетики, сельского, жилищно-коммунального хозяйства, сферы обращения с отходами) разрабатываются отраслевые (так называемые “вертикальные”) и межотраслевые (“горизонтальные”) ИТС. Это международная практика [11], хотя некоторые ИТС (для добычи и обогащения металлических руд, добычи угля, очистки коммунальных сточных вод и др.) уникальны и разработаны только в России. К настоящему времени в Российской Федерации

подготовлены, утверждены, введены в действие и последовательно актуализируются 54 информационно-технических справочника [12].

Особенность российского подхода состоит в том, что ИТС НДТ представляют собой документы национальной системы по стандартизации; их разработку и актуализацию координирует специально созданное в России Бюро НДТ. Такое решение было принято в 2014 г. с учетом результатов международных и национальных проектов по разработке пилотных справочников. В 2003–2012 гг. эксперты выполнили отраслевой сравнительный анализ ресурсной и экологической эффективности российских предприятий по производству аммиака, тарного стекла, камня керамического, стали, а также объектов, обеспечивающих выработку энергии на теплоэлектростанциях и очистку коммунальных сточных вод. В эти же годы был разработан ряд “пробных” справочников и национальных стандартов по НДТ. В качестве альтернативного рассматривался вариант подготовки информационно-технических справочников силами специалистов институтов, подведомственных Министерству природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Но в определении НДТ и создании ИТС во всех странах ключевую роль играют технологи; именно они оценивают технологические процессы, материальные и энергетические балансы, особенности формирования водооборотных циклов, обращения отходами и другие характеристики, необходимые для определения (идентификации) наилучших доступных технологий [11, 13, 14].

Из действующих сегодня российских ИТС НДТ непосредственное отношение к химической промышленности имеют более 10 справочников и прежде всего следующие:

- ИТС 2–2022 “Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот” [15];
- ИТС 18–2019 “Производство основных органических химических веществ” [16];
- ИТС 19–2020 “Производство твердых и других неорганических химических веществ” [17].

Рассмотрим особенности взаимосвязи принципов химической технологии и наилучших доступных технологий на практических примерах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие технологий производства минеральных удобрений. Несмотря на многообразие описанных технологий получения различных химических веществ (продуктов основного органического и неорганического синтезов, тонкого органического и неорганического синтеза, газо- и нефтехимии, полимеров и др.) единым подходом, направлен-

ным на повышение ресурсной, энергетической и экологической эффективности производства, является использование фундаментальных принципов химической технологии.

Проанализируем развитие отрасли производства минеральных удобрений, тесно связанной с сельским хозяйством, потребности которого и служат основной движущей силой развития технологий.

На начальном этапе в сельском хозяйстве использовалось природное или техногенное сырье без какой-либо химической обработки: фосфоритная мука, чилийская и индийская селитра, страссфуртские съёмочные соли, калимагнезия, Томасов шлак, древесный уголь и др. Возрастающие потребности человечества в удобрениях привело к применению химических методов переработки фосфатного сырья, созданию способов получения аммиака, азотных удобрений, к переработке калийных руд.

Доступность сырьевых компонентов (фосфатное сырье и серная кислота) обусловила промышленное внедрение технологии получения одного из первых синтетических удобрений – суперфосфата, начался второй этап развития технологии производства минеральных удобрений. Открытие и внедрение в промышленное производство метода связывания атмосферного азота с получением аммиака, прогресс в производстве азотных и калийных удобрений сделали удобрения доступными для широкого применения в сельском хозяйстве [18].

Дальнейшее развитие было направлено на получение комплексных удобрений, расширение методов кислотной переработки (фосфорнокислотное и азотнокислотное разложение фосфатного сырья), увеличение содержания в продукции биогенных веществ. На смену простому суперфосфату пришел двойной суперфосфат, содержащий большее количество усвояемого фосфора. Развитие технологий фосфорной и азотной кислот, а также увеличение мощностей производства аммиака привели к созданию производств фосфатов аммония, NP- и NPK-удобрений на основе азотнокислотного разложения фосфатного сырья.

В 2022 г. в десятку лидеров производства минеральных удобрений входили Соединенные Штаты Америки, Республика Индия и Российская Федерация (табл. 1); в большинстве стран экологотехнологическое нормирование предприятий осуществляется на основе концепции НДТ.

Этапы развития технологий производства минеральных удобрений, характерные для передовых стран мира, представлены на рис. 1.

Как следует из рассмотрения рис. 1, в последнее время в отрасли производства минеральных

удобрений все более пристальное внимание стало уделяться комплексному использованию сырья, вовлечению в переработку вторичных материальных и энергетических ресурсов, извлечению полезных компонентов, присутствующих в сырье в незначительных количествах (таких как редкоземельные элементы или соединения фтора). Современный этап можно назвать этапом повышения ресурсной и экологической эффективности на всех этапах жизненного цикла минеральных удобрений [20].

Таблица 1. Производство минеральных удобрений в 2022 г. [19]

Государство	Производство минеральных удобрений, тыс. т
США	54.4
Индия	52.6
Россия	51.9
Канада	36.5
Индонезия	11.7
Польша	10.6
Саудовская Аравия	7.8
Тринидад и Тобаго	7.1
Украина	6.3
Литва	4.2

Жизненный цикл и совершенствование технологий производства и применения минеральных удобрений. В контексте устойчивого развития (что весьма важно для производства минеральных удобрений) эволюцию технологий современные исследователи рассматривают на протяжении жизненного цикла продукции [21].

Движущие силы развития технологий представлены совокупностью различных факторов. В их числе следует отметить демографическую ситуацию (на глобальном, региональном и национальном уровнях), обеспеченность населения продовольствием, изменение климата и вызванную им ускоренную деградацию почв, развитие сельского хозяйства и агротехнологий, а также взаимосвязь технологий производства и применения удобрений [21].

Взаимное влияние внешних и внутренних факторов приводит к необходимости адаптации производств минеральных удобрений, основные инструменты которой, в зависимости от типа воздействия, заключаются в увеличении экономической, ресурсной, энергетической, экологической или социальной эффективности производства на протяжении жизненного цикла удобрений [22].

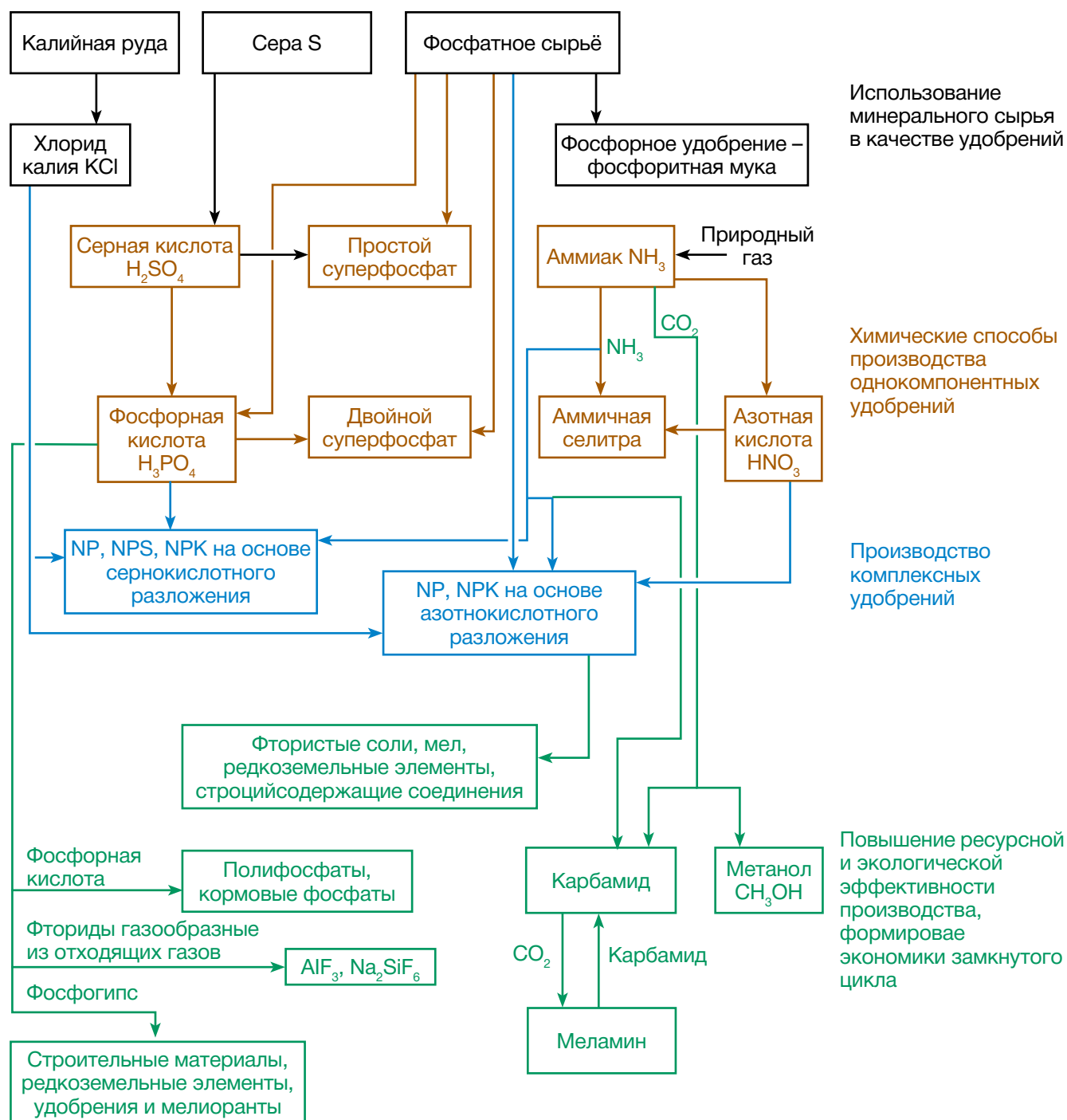


Рис. 1. Этапы развития технологий производства минеральных удобрений и смежных производств.

Анализ литературных источников и справочников по НДТ, разработанных и применяемых в различных странах и регионах, позволяет систематизировать инструменты повышения ресурсной эффективности и снижения негативного воздействия на окружающую среду (в том числе выбросов парниковых газов) на протяжении жизненного цикла фосфорных удобрений [15, 18, 23–25]:

- комплексное и полное использование сырья: вовлечение в процессы переработки низкосорт-

ного фосфатного сырья и хвостов обогащения, получение фосфорсодержащих удобрений, фторидов и кремнефторидов, соединений редкоземельных металлов, технических, кормовых и пищевых фосфатов [26];

- разработка удобрений пролонгированного действия с регулируемой растворимостью питательных биогенных веществ; комплексных удобрений с микро- и мезоэлементами, стимуляторами роста растений, микробиологических и бактери-

альных удобрений и др. [27]; развитие агрохимических технологий, обеспечивающих повышение эффективности применения удобрений, совершенствование способов внесения, подбор рецептуры и индивидуальных доз внесения [28, 29];

- использование вторичных энергетических ресурсов: тепла горения серы, окисления SO_2 в SO_3 , тепла абсорбции в производстве серной кислоты, тепла химических реакций нейтрализации фосфорной, азотной и серной кислот [30];

- использование вторичных материальных ресурсов: фосфогипса, шлама со станции нейтрализации кислых стоков, конверсионного мела [31];

- оптимизация технологического процесса, применение современного энергоэффективного оборудования и средозащитной техники [32].

В табл. 2 приведены примеры улучшения технологических показателей эмиссий, показателей ресурсной эффективности и углеродоемкости производства минеральных удобрений.

Представленные в табл. 2 примеры реализованных лидерами отрасли решений свидетельствуют о том, что НДТ вовсе не являются недостижимыми, напротив, практическое применение ключевых принципов химической технологии позволяет достигать лучших показателей ресурсной (в том числе энергетической) и экологической эффективности.

Применение химической технологии для сокращения негативного воздействия на окружающую среду в других отраслях промышленности. Химико-технологические процессы получения определен-

ных продуктов в целом протекают одинаково, вне зависимости от того, являются они “основными” или “вспомогательными”, хотя некоторые (несущественные) различия могут быть обусловлены именно отраслевой спецификой.

Рассмотрим пример производства одного из многотоннажных химических продуктов – серной кислоты, без которой невозможно существование отрасли минеральных удобрений. Основным информационно-техническим справочником, в котором описано данное производство, является ИТС 2–2022 [15], однако в данном справочнике прямо указано, что он “не распространяется на производство серной кислоты из отходящих газов цветной металлургии и нефтехимической промышленности”.

При этом в производстве цветных металлов из сульфидных руд, безусловно, образуется в значительных количествах диоксид серы, выбросы которого в атмосферный воздух должны быть снижены путем улавливания и производства серной кислоты, элементарной серы или других подобных продуктов. Поэтому производство серной кислоты (которое можно охарактеризовать как “вспомогательное”) упоминается в ИТС 3–2019 “Производство меди” [33] и ИТС 12–2015 “Производство никеля и кобальта” [34] (рис. 2).

Однако в указанных справочниках (ИТС 3–2019 [33], ИТС 12–2015 [34]) не рассматриваются вопросы технологии производства серной кислоты, поскольку оно является вторичным по отношению к производству цветных металлов. К сожа-

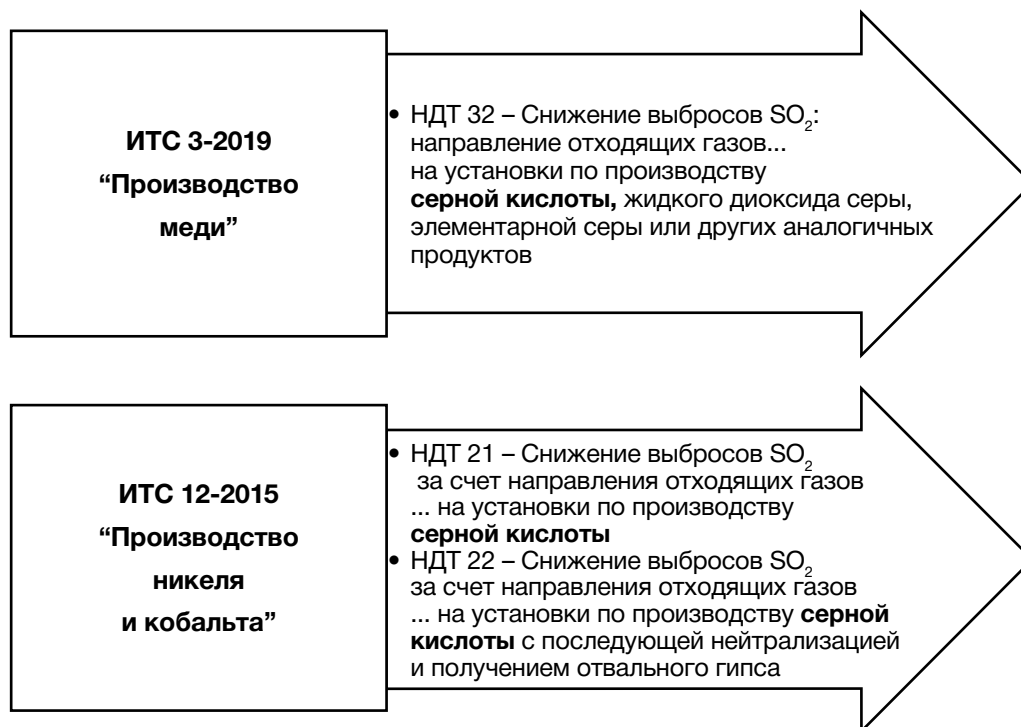


Рис. 2. Перечень наилучших доступных технологий снижения выбросов диоксида серы с производством серной кислоты.

Таблица 2. Примеры развития технологий производства минеральных удобрений

Характеристики	Показатели НДТ	Показатели, достигнутые лидрами отрасли	Реализованные технологические и технические решения, приводящие к достижению лучшего результата
Производство серной кислоты			
Энергетическая эффективность и углеродоемкость			
Выработка энергетического пара, ГДж/т H_2SO_4	2.3–4.06	4.48–5.74	- Внедрение системы утилизации тепла абсорбции позволяет снизить зависимость предприятия от тепловой энергии, вырабатываемой на газовой теплостанции. - Удельные выбросы по охвату 2 снижаются с 0.78 до 0.67 т CO_2-экв./т H_2SO_4
Выбросы парниковых газов, т CO_2 -экв./т H_2SO_4	Показатель не установлен	Достижимо снижение на 0.11 т CO_2 -экв./т H_2SO_4	
Производство фосфорной кислоты			
Ресурсная (в том числе энергетическая) эффективность			
Расход пара на 1 т упаренной кислоты), МДж/т P_2O_5	2975–6908 для дигидратного процесса	2805–3038 для полутидратного процесса	Внедрение более производительного полутидратного процесса производства фосфорной кислоты
Водопотребление, м³/т P_2O_5	1.2–4.6	1.2–2.7	Организация сбора воды после волокольевого вакуумного насоса и возврат ее в водооборот
Производство фосфатов аммония			
Энергетическая эффективность			
Расход природного газа, м³/т аммофоса	8.32–56.76	8.4	- Использование концентрированной фосфорной кислоты. - Использование тепла отходящих газов. - Температурный контроль стадий нейтрализации и сушки
Экологическая эффективность			
Выбросы аммиака, кг/т аммофоса	1.58	0.60	- Контроль pH аммонизированных пульпы и абсорбционной жидкости. - Использование концентрированной фосфорной кислоты.
Выбросы фторидов газообразных (в пересчете на фтор), кг/т аммофоса	0.17	0.05	- Использование тепла отходящих газов. - Температурный контроль стадий нейтрализации и сушки. - Внедрение многоступенчатой абсорбции с санитарными ступенями очистки
Комплексное использование сырья			
Извлекаемые полезные компоненты	Фосфор: фосфор-содержащие удобрения	Фосфор: фосфорсодержащие удобрения, кормовые и технические фосфаты Фтор: фторид алюминия, кремнефторид натрия, кремнефтористоводородная кислота; Серя: сульфат аммония конверсионный Кальций: карбонат кальция конверсионный Редкоземельные элементы, стронций	- Выделение кремнефтористоводородной кислоты в процессе получения фосфорной кислоты. - Выделение редкоземельных элементов, стронция в процессе переработки фосфатного сырья. - Конверсия фосфогипса

нию, это обстоятельство становится основанием для отказа ряда организаций при проектировании производства серной кислоты из уловленных газов цветной металлургии учитывать технологические решения, указанные в ИТС 2–2022 [15].

На рис. 3 показаны технологические блок-схемы производства серной кислоты:

- на первой блок-схеме учтены современные технологии – добавление пятого слоя в существующие контактные аппараты (НДТ 18 по ИТС 2–2022 [15]) и использование новых типов катализаторов, в том числе и цезий-промотированных (НДТ 17); именно такие технологии проектируются и реализуются в настоящее время в отрасли производства неорганических кислот;

- на второй блок-схеме конверсия диоксида серы проводится в четырехслойном контактном аппарате, используется непромотированный ванадиевый катализатор; такие технологии проектируются для улавливания диоксида серы в отрасли производства цветных металлов [33, 34].

Ограниченное, одностороннее восприятие концепции НДТ и отказ от учета “химических” наилучших доступных технологий приводят к тому, что сегодня в основу проектирования технологий, рассчитанных на многие годы эксплуатации в цветной металлургии, закладываются устаревшие, энергетически и экологически неэффективные решения.

В целом, концепция наилучших доступных технологий направлена именно на расширение применение ИТС НДТ; нет запрета на учет и применение НДТ, указанных в различных справочниках, как отраслевых, так и межотраслевых. Именно учет возможностей химической технологии и внедрения НДТ, доказавших свою действенность в химической промышленности (в нашем примере – НДТ получения серной кислоты), позволяет предприятиям других отраслей добиваться высокой ресурсной и экологической эффективности производства.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе концепции наилучших доступных технологий, являющейся основой эколого-технологического регулирования во многих странах мира, лежат фундаментальные принципы химической технологии: 1) проектированию должны предшествовать научные исследования и эксперименты; 2) этап проектирования должен включать определение последовательности процессов, условий их проведения, а также разработку и оптимизацию оборудования; 3) при промышленном внедрении технологий, апробированных в лаборатории, необходимо учитывать эффект масштабирования и его влияние на ресурсную, экологическую эффективность процессов и их безопасность; 4) предотвращение потерь вещества и энергии позволяет минимизировать

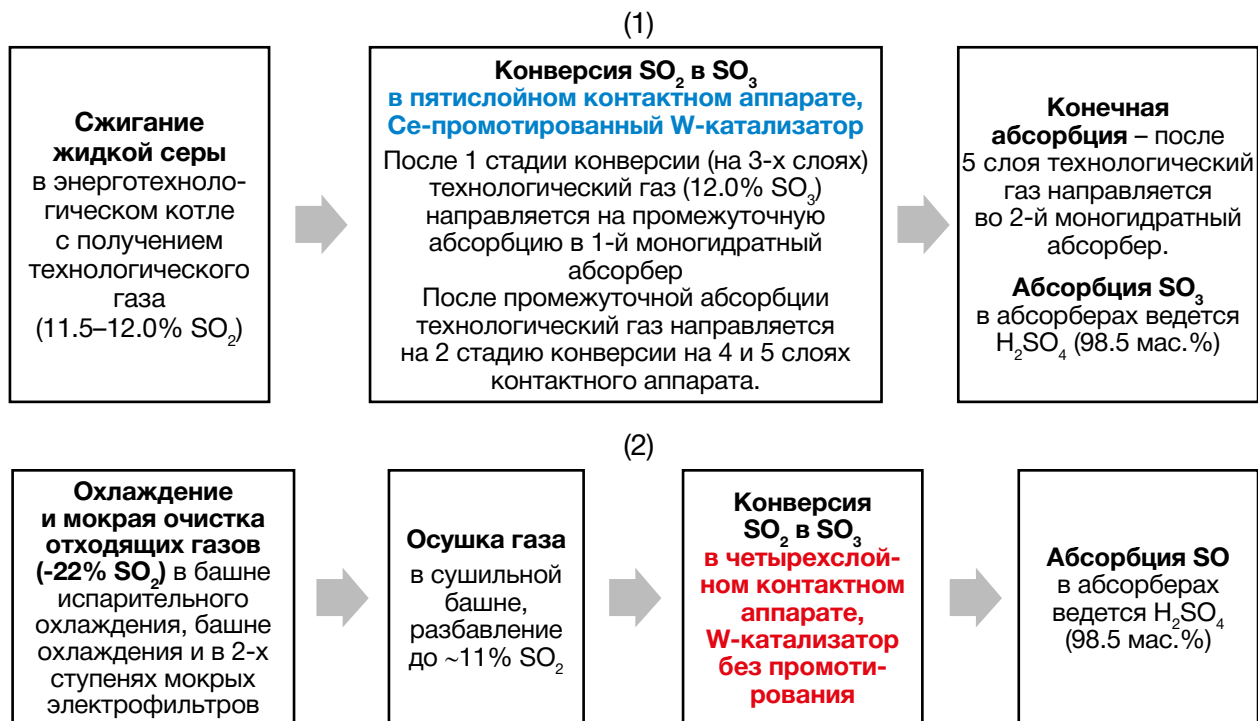


Рис. 3. Технологическая схема производства серной кислоты с двойным контактированием и двойной абсорбцией (ДК-ДА): 1 – в отрасли производства неорганических кислот; 2 – в отрасли производства цветных металлов.

негативное воздействие на окружающую среду; 5) постоянный контроль процессов позволяет оптимизировать условия эксплуатации, увеличить производительность и снизить затраты. Эти принципы были сформулированы в работах П. Г. Романкова, советского химика-технолога, выдающегося специалиста в области теоретических основ химической технологии.

Сегодня наилучшие доступные технологии разработаны для десятков отраслей промышленности; при этом химические технологии применяются в большинстве из них как для получения основных и побочных продуктов, так и для извлечения загрязняющих веществ изходящих газов, сточных вод, а также для переработки отходов. На примере производства и применения минеральных удобрений показано, что на совершенствование концепции НДТ оказывает влияние развитие экологической химии и токсикологии: это проявляется в учете аспектов жизненного цикла продукции при выборе наилучших доступных и перспективных технологий.

Разработка и последовательная актуализация информационно-технических справочников по НДТ призвана стимулировать внедрение новых химических технологий в различных отраслях промышленности для повышения ресурсной и экологической эффективности производства и формирования экономики замкнутого цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Курочкина М.И. Гидромеханические процессы химической технологии. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1982.
2. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии: системы с дисперсной твердой фазой. Л.: Химия, 1990.
3. Ягодин Г.А., Тарасова Н.П. Будущее промышленности в свете концепции устойчивого развития // Экол. и пром. России. 2001. № 3. С. 23.
4. Бобылев С.Н., Кудрявцева О.В., Скобелев Д.О., Соловьева С.В., Яковлева Е.Ю. НДТ: новая российская технологическая революция. М.: Центр экологической промышленной политики, 2021.
5. Skobelev D. Building the Infrastructure for Transforming Russian Industry towards Better Resource Efficiency and Environmental Performance // *Procedia Env. Sci. Eng. & Man.* 2021. V. 8. No 2. P. 483.
6. Кулов Н. Н., Кутепов А.М. Химическая технология // Химическая энциклопедия. Москва, Большая российская энциклопедия. 1998. Т. 5. С. 467.
7. Скобелев Д.О. Наилучшие доступные технологии: опыт повышения ресурсной и экологической эффективности производства. М.: АСМС, 2020.
8. Мешалкин В.П., Кулов Н.Н., Гусева Т.В., Тихонова И.О., Бурвикова Ю.Н., Бхимани Ч., Щелчков К.А. Наилучшие доступные технологии и зеленая химическая технология: возможности сближения концепций // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 6. С. 670.
9. Almgren R., Skobelev D. Evolution of Technology and Technology Governance // *J. Open Innovation: Technol., Mark., Complexity.* 2020. V. 6. No 2. P. 22.
10. Доброхотова М.В., Матушанский А.В. Применение концепции наилучших доступных технологий в целях технологической трансформации промышленности в условиях энергетического перехода // Экон. уст. развит. 2022. № 2 (50). С. 63.
11. Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution, Activity 2: Approaches to Establishing Best Available Techniques Around the World, Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD. 2018. URL: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/approaches-to-establishing-best-available-techniques-around-the-world.pdf>
12. Скобелев Д.О. Очередной этап развития системы эколого-технологического регулирования промышленности в России // Экон. уст. развит. 2022. № 1 (49). С. 83.
13. Best Available Techniques for Indian Iron and Steel Sector. Green Rating Project. Centre for Science and Environment, New Delhi, 2012. URL: <https://www.cseindia.org/best-available-techniques-for-indian-iron-and-steel-sector-4950>
14. Best Available Techniques (BAT) for Preventing and Controlling Industrial Pollution, Activity 4: Guidance Document on Determining BAT, BAT-Associated Environmental Performance Levels and BAT-Based Permit Conditions. Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD. 2020. URL: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/guidance-document-on-determining-best-available-techniques.pdf>
15. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2–2022 “Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот”.
16. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 18–2019 “Производство основных органических химических веществ”.
17. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 19–2020 “Производство твердых и других неорганических химических веществ”.
18. Малявин А.С., Миносьянц С.В., Аксенчик К.В., Лапушкин В.М. Производство минеральных удобрений // Энци. технологий 2.0: Химический комплекс. М., СПб.: Реноме. 2022. С. 11.
19. Fertilizer Production by Country. Global Population Review, 2023. URL: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/fertilizer-production-by-country>
20. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Сорбционная конверсия — эффективный метод отделения фтора и фосфора при переработке фтор-фосфатных и фосфатных концентратов РЗЭ, получаемых из Хибинского апатитового

- концентрата // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 85.
21. Левин Б.В., Трухачев В.И., Белопухов С.Л. Зеленый эталон: новая стратегия АПК России. М.: 2022.
22. Martey E, Kuwornu J.K.M., Adjebeng-Danquah J. estimating the effect of mineral fertilizer use on land productivity, and income: evidence from Ghana // Land Use Policy. 2019. V. 85. P. 463.
23. Gezerman A.O., Çorbacıoğlu B.D. Best Available Techniques in the fertilizer production industry: a review // Europ. J. of Chemistry. 2016. V. 7 (2). P. 243.
24. Skowronska M., Filipek T. Life Cycle Assessment of fertilizers: a review // Int. Agrophysics. 2014. V. 28. Is. 1. P. 101.
25. Малявин А.С., Волосатова А.А., Тихонова И.О., Толстых Т.О. Развитие подходов ответственного производства и потребления в отрасли минеральных удобрений // Хим. пром. сегодня. 2023. № 5. С. 19.
26. Kochetkov S.P., Khromov S.V., Akaev O.P. Intensification of heat and mass transfer in industrial plate devices for the production of defluorinated superphosphoric acid // Proc. of the VI Intern. Scient. Conference "Theoretical and Experimental Foundations of Equipment Construction". Krakow. 2003. R100. Z. 5-M. P. 3.
27. Мухина М.Т., Боровик Р.А., Коршунов А.А. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития // Плодородие. 2021. № 4. С. 77.
28. Лапушкин В.М., Игалиев Ф.Г., Лапушкина А.А. и др. Оценка эффективности NPK-удобрения с замедленным высвобождением элементов питания // Агрохимический вестник. 2023. № 5. С. 22.
29. Pandey S., Joshi N., Kumar M. Agrochemicals and Human Well-Being: A Review in Context of Indian Agriculture // Int. J. of Chem. Stud. 2020. V. 8 (1). P. 1539.
30. Алтынбаева Э.Р., Ахметова И.Г. Технологии использования вторичных энергетических ресурсов при эксплуатации и их учет при проектировании // Вестник Казанского государственного энергетического университета. 2010. № 3. С. 6.
31. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Федурлов А.С., Шинкевич А.И. Компьютеризированная система принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // ТОХТ. 2021. Т. 55. № 1. С. 67–75.
32. Налетов В.А., Глебов М.Б., Равичев Л.В., Налетов А.Ю. Оптимальная организация сложных химико-технологических объектов на основе общей теории систем // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 57. № 2. С. 141.
33. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 3–2019 "Производство меди".
34. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12–2015 "Производство никеля и кобальта".

УДК 544.726

ПРОЦЕССЫ ИОННОГО ОБМЕНА НА КАТИОНИТЕ H^+ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

© 2024 г. А. В. Клинов^{a,*}, А. И. Разинов^a, А. Е. Прокопович^b, Е. В. Саблин^b

^a Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^b ООО “АкваБрит”, Москва, Россия

* e-mail: alklin@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Рассматривается процесс ионообмена на катионите H^+ в картриджах для умягчения воды. Предлагается математическая модель этого процесса, содержащая два настраиваемых параметра, один из которых связан со свойствами катионита. Идентификация параметров модели и проверка ее адекватности осуществлялась по собственным экспериментальным данным. Результаты моделирования позволили выявить ряд особенностей протекания процесса изменения жесткости воды на катионитах H^+ , которые будут полезны при решении проектных и поверочных задач в области ионообменных процессов и аппаратов для умягчения воды.

Ключевые слова: процессы ионообмена, умягчение воды, изотерма равновесия, кинетика ионного обмена, ресурс картриджа

DOI: 10.31857/S0040357124010038, **EDN:** ZFLXNS

ВВЕДЕНИЕ

В подготовке воды для ее применения в промышленных технологиях химической, нефтехимической, пищевой и других отраслей, а также в бытовой технике различного назначения важную роль играют ионообменные и адсорбционные процессы [1–7]. В отличие от мембранных процессов (обратный осмос) [8], использование ионообмена или адсорбции позволяет избирательно менять состав воды, изменяя, например, концентрацию определенных ионов или отдельных компонентов [3–7]. Во многих случаях для использования воды, подаваемой в системы водоснабжения предприятий, требуется именно такое избирательное изменение состава малых примесей. В химических, пищевых и других технологиях с использованием воды или пара соблюдение и поддержание определенных стандартов водоподготовки требуется для обеспечения стабильно высокого качества получаемого продукта, с одной стороны, и обеспечение бесперебойной и продолжительной работы оборудования — с другой. Для решения этих задач применяются комплексные системы водоподготовки, позволяющие осуществлять индивидуальные настройки состава воды, соответствующие определенному процессу и типу оборудования, в зависимости от качества воды в локальной системе водоснабжения.

Наиболее удобным и распространенным вариантом подготовки воды для пищевого применения с использованием ионообменных и адсорбционных процессов являются сменные картриджи, которые устанавливаются перед входом в оборудование или технологическую линию. В качестве примеров можно посмотреть профессиональную продукцию немецкой компаний Brita и российской компании “АкваБрит” [9, 10]. Важной задачей при проектировании таких систем является подбор размеров (объема) картриджа с учетом условий его эксплуатации, к которым относятся характеристики воды на входе в картридж и выходе из картриджа, обеспечение заданного ресурса эксплуатации картриджа. В условиях возможных изменений характеристик воды в системе водоснабжения, в зависимости от места и сезона, важно иметь надежную в предсказательном плане математическую модель, описывающую протекания массообменных процессов в картриджах водоподготовки. Объектом исследований в данной работе является ионообменный процесс на высокоемком слабокислотном макропористом катионите H^+ российского производства [11], используемом в качестве основного компонента при изготовлении универсальной серии картриджей АКВАБРИТ (Россия) [10].

Целью этого процесса является доведение общей и карбонатной жесткости воды до норм ее

использования в различных системах. Задачами представленного здесь исследования являются разработка математической модели, адекватно описывающей процесс ионообмена в картридже, и установление некоторых общих закономерностей функционирования систем водоподготовки. Результаты исследований будут способствовать внедрению коммерческих ионообменных смол российского производства в различные технологии умягчения воды. Подобные исследования в научной литературе встречаются нередко, например в [12] для ионообменной смолы Indion NSSR или в [13] для Amberlite IRA 400, где исследуются процессы извлечения нитратов из воды.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ИОНООБМЕНА

Общие принципы построения математического описания процессов ионообмена основаны на законе сохранения массы, условиях термодинамического равновесия, кинетики массопереноса в фазах в условиях определенной структуры потока в аппарате [14–18].

Получим математическую модель ионообмена в картридже для процесса умягчения воды, схема которого представлена на рис. 1, позиция 5. Вода из системы водоснабжения подается в картридж, конструкция которого обеспечивает возможность движения части потока по байпасной линии, минуя катионит. Такая схема позволяет поддерживать определенный уровень жесткости на выходе, увеличивая при этом ресурс картриджа. Жесткость воды характеризуется общей жесткостью ГН и карбонатной жесткостью КН. Величина ГН определяется присутствием в воде катионов с валентностью, больше одного. В природной воде в основном это катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} с преимуществом первых. КН, называется еще временной жесткостью, зависит от количества гидрокарбонат ионов HCO_3^- . Величина КН определяется количеством гидрокарбонат ионов в случае, если $\text{ГН} \geq \text{КН}$, в противном случае $\text{КН} = \text{ГН}$.

Учитывая среднестатистическое процентное содержание ионов в воде в системах водоснабжения, для сокращения математического описания процесса ионообмена ограничим ионный состав воды ионами кальция Ca^{2+} и гидрокарбонат ионами HCO_3^- . Количественно жесткость будем определять в немецких градусах

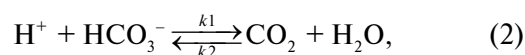
$$\begin{aligned} \text{°dH} &= 2.804 \frac{\text{моль}[\text{HCO}_3^-]}{\text{м}^3} = \\ &= 5.608 \frac{\text{моль}[\text{Ca}^{2+}]}{\text{м}^3} \end{aligned} \quad \text{. Катионит будем рас-}$$

смаивать как среду, в которой равномерно

распределены центры RH, содержащие ион водорода и способные вступать в химическую реакцию с ионами кальция:



Ионы водорода, выходя из катионита, вступают в химическую реакцию с гидрокарбонат ионами:



здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции.

Таким образом, математическая модель ионообмена должна описывать нестационарные поля концентраций ионов кальция и водорода внутри катионита и в водной фазе, а также концентраций гидрокарбонат ионов и двуокиси углерода в водной фазе. Допуская, что структура потока при движении воды через зернистый слой катионита близка к модели идеального вытеснения, запишем:

для фазы катионита

$$\frac{\partial C_{\text{RCa}}}{\partial \tau} = \frac{1}{1-\varepsilon} K_V \times \quad (3)$$

$$\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C_{\text{RCa}}),$$

$$2C_{\text{RCa}} + C_{\text{RH}} = Q, \quad (4)$$

для водной фазы

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{Ca}}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{Ca}}}{\partial Z} - \frac{1}{\varepsilon} K_V \times \\ &\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial Z} + \frac{2}{\varepsilon} K_V \times \\ &\times (C_{\text{RCa}}^* (C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) - C_{\text{RCa}}) - \times \\ &\times k_1 C_{\text{H}} C_{\text{HCO}_3} + k_2 C_{\text{CO}_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{HCO}_3}}{\partial \tau} &= -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{HCO}_3}}{\partial Z} - \\ &- k_1 C_{\text{H}} C_{\text{HCO}_3} + k_2 C_{\text{CO}_2}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{HCO}_3}^0 - C_{\text{HCO}_3}. \quad (8)$$

Система уравнений (3)–(8) дополняется условиями однозначности:

начальные условия:

$$C_{\text{RCa}}(Z, 0) = 0, \quad C_{\text{Ca}}(Z, 0) = 0,$$

$$C_{\text{H}}(Z, 0) = 0, \quad C_{\text{HCO}_3}(Z, 0) = 0,$$

граничные условия:

$$C_{\text{Ca}}(0, \tau) = C_{\text{Ca}}^0, \quad C_{\text{H}}(0, \tau) = 0, \quad C_{\text{HCO}_3}(0, \tau) = C_{\text{HCO}_3}^0.$$

В уравнениях (3)–(8) концентрации имеют размерность моль/м³; w – фиктивная скорость

движения воды; K_v — объемный коэффициент массопередачи; Q — статическая обменная емкость катионита; ε — порозность катионита, звездочкой обозначены равновесные значения концентраций, верхние индексы 0 у концентраций обозначают их значения в воде на входе в ионообменный аппарат.

Для замыкания системы уравнений (3)–(8) необходимо добавить соотношение, связывающее концентрации кальция и водорода в катионите и водной фазе в условиях равновесия.

МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим условие термодинамического равновесия для реакции ионообмена (1):

$$2\mu_{\text{RH}} + \mu_{\text{Ca}} = \mu_{\text{R}_2\text{Ca}} + 2\mu_{\text{H}}. \quad (9)$$

Концентрация ионов в растворе мала. В среднем в крупных населенных пунктах общая жесткость воды в немецких градусах порядка

$10^\circ\text{dH} = 1.8$ (моль/м³) ионов Ca, что составляет в водном растворе концентрацию 3×10^{-5} мольных долей. Поэтому химический потенциал ионов сорта i в растворе запишем в виде:

$$\mu_i = \mu_i^s(x_i \rightarrow 0, T, P) + RT \ln(x_i),$$

где x — мольная доля.

Так же пренебрежем зависимостью α_i^s от давления.

Фазу катионита рассмотрим как гипотетический раствор, тогда:

$$\mu_{\text{RH}} = \mu_{\text{RH}}^s(x_{\text{RH}} \rightarrow 1, T, P) + RT \ln(\gamma_{\text{RH}} x_{\text{RH}}).$$

Так как в действительности фаза катионита твердая, пренебрежем зависимостью от давления α_{RH}^s . В отсутствии надежных методов расчета примем коэффициент активности $\gamma_{\text{RH}} = 1$, т. е. считаем, что гипотетический раствор идеальный. Из (9) получим:

$$\frac{x_{\text{R}_2\text{Ca}} x_{\text{H}}^2}{x_{\text{RH}}^2 x_{\text{Ca}}} = \exp \left[\frac{2\mu_{\text{RH}}^s(T) + \mu_{\text{Ca}}^s(T) - \mu_{\text{R}_2\text{Ca}}^s(T) - 2\mu_{\text{H}}^s(T)}{RT} \right] = K_m(T). \quad (10)$$

K_m — константа равновесия.

Мольная доля ионов i в катионите:

$$x_{\text{R}_i} = \frac{N_i}{Q_i V_{\text{R}}} = \frac{C_{\text{R}_i}}{Q_i},$$

здесь N_i — число молей иона i , V_{R} — объем катионита, $Q_i = \frac{Q}{z_i}$ — полная емкость ионита по ионам типа i , а z_i — их заряд, C_{R_i} — молярная концентрация ионов i в катионите.

Имеем очевидное соотношение:

$$\sum_i z_i C_{\text{R}_i} = Q.$$

В силу бесконечно разбавленного раствора ионов воде перевод мольных долей в молярную концентрацию ионов i имеет вид:

$$x_i = \frac{C_i M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

здесь ρ и M — плотность и мольная масса воды.

Окончательно получим следующее условие равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{R}_2\text{Ca}} C_{\text{H}}^2}{C_{\text{RH}}^2 C_{\text{Ca}}} &= \frac{C_{\text{R}_2\text{Ca}} C_{\text{H}}^2}{(Q - 2C_{\text{R}_2\text{Ca}})^2 C_{\text{Ca}}} = \\ &= K_m(T) \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = K(T). \end{aligned} \quad (11)$$

Если бы ионы водорода не вступали в реакцию с гидрокарбонат ионами, то между концентрациями ионов в растворе была бы связь: $2(C_{\text{Ca}}^0 - C_{\text{Ca}}) = C_{\text{H}}$ и равновесная концентрация $C_{\text{R}_2\text{Ca}}^* = f(C_{\text{Ca}})$, т. е. была бы функцией одной переменной. В рассматриваемом случае равновесная концентрация является функций двух переменных $C_{\text{R}_2\text{Ca}}^* = f(C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}})$.

Решение уравнения (11) относительно $C_{\text{R}_2\text{Ca}}$ дает выражение, не очень удобное для численного расчета (нужно брать пределы на границах концентрационного интервала). Сравнение этого решения с решением, когда все степени равны 1, показывает небольшое отличие при соответствующих значениях K . Поэтому для описания условий равновесия использовалось зависимость типа изотермы Ленгмюра:

$$C_{\text{R}_2\text{Ca}}^*(C_{\text{Ca}}, C_{\text{H}}) = \frac{QC_{\text{Ca}}K}{C_{\text{H}} + 2C_{\text{Ca}}K}. \quad (12)$$

Таким образом, система уравнений (3)–(8), (12) вместе с условиями однозначности является математической моделью процесса ионообмена на катионите H^+ в картриджах для умягчения воды. Для численного решения этой системы уравнений необходимо определить метод расчета K_v — объемного коэффициента массопередачи.

КИНЕТИКА ИОНООБМЕНА

Скорость переноса ионов кальция из водной фазы в фазу катионита характеризуется объемным коэффициентом массопередачи:

$$K_v = \frac{a}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{m}{\beta_L}},$$

здесь a — удельная поверхность катионита в единице объема; β_R и β_L — коэффициенты массоотдачи в твердой и жидкой фазе соответственно;

$m = \frac{Q K}{C_H + 2C_{Ca} K}$ — коэффициент распределения.

Ввиду малой скорости движения жидкости через слой катионита, что будет показано ниже, а также низкой концентрации ионов кальция в воде, было принято $1/\beta_R \ll m/\beta_L$, тогда $K_v \approx a\beta_L/m$. Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе рассчитывался по известному выражению для зернистого слоя [19, 20]:

$$\beta_L = 1.09 \frac{w}{\varepsilon (\text{RePr})^{\frac{2}{3}}},$$

$$0.0016 < \text{Re} < 55,$$

где $\text{Re} = \frac{d_s w}{\nu}$, $\text{Pr} = \frac{\nu}{D_{12}^b}$ — критерии Рейнольдса

и Прандтля соответственно, d_s — диаметр частиц катионита, ν — коэффициент кинематической вязкости воды, D_{12}^b — коэффициенты молекулярной диффузии в сплошной фазе, определенные относительно границы раздела фаз.

Определение таких коэффициентов диффузии при ионном обмене не является однозначным. Авторы [21] предлагают использовать коэффициенты диффузии при растворении электролита в воде, а [19] — коэффициент диффузии иона, поглощаемого катионитом. Мы не считаем эти варианты обоснованными и предлагаем иной подход. Запишем уравнения Нернста — Планка для потока каждого вида ионов в диффузионном пограничном слое раствора при условии его бесконечного разбавления [22]

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - D_i C_i z_i \left(F \frac{d\phi}{dy} / RT \right), \quad (13)$$

$$\bar{i} = 1, 3,$$

где D_i — коэффициенты диффузии отдельных ионов (Эйнштейновские коэффициенты диффузии [23, 24]), y — поперечная координата пограничного слоя, z_i — заряд иона вида i , F — постоянная Фарадея, ϕ — потенциал электрического поля, возникающего за счет перераспределения зарядов при диффузии ионов (диффузионный потенци-

ал), R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Для рассматриваемой модели (5)–(8) обозначим нумерацию ионов: $\text{Ca}^{2+} - 1$, $\text{H}^+ - 2$, $\text{HCO}_3^- - 3$. Условие электронейтральности раствора будет иметь вид:

$$\sum_{i=1}^3 C_i z_i = 0. \quad (14)$$

Суммарный поток заряда из раствора в катионит и обратно будет равен нулю (электронейтральность катионита), потоки ионов, не участвующих в ионном обмене, также равны нулю:

$$\sum_{i=1}^2 J_i z_i = 0, \quad (15)$$

$$J_3 = 0. \quad (16)$$

Подставив (13) в (15) и (16), найдем величину в круглых скобках и dC_3/dy . Продифференцируем (14) по dy , что совместно с (15) позволяет исключить dC_2/dy в выражении для круглых скобок и, подставив последнее в (13), получить формулы для потока первого компонента относительно границы раздела фаз и соответствующего коэффициента диффузии:

$$J_1^b = -D_{12}^b \frac{dC_1}{dy}, \quad D_{12}^b =$$

$$= \frac{D_1 D_2 \sum_{i=1}^3 C_i z_i^2}{\sum_{i=1}^2 D_i C_i z_i^2 + D_2 C_3 z_3^2}. \quad (17)$$

Обозначим доли катионов от общей их концентрации C как x_1 и x_2 , тогда с учетом (14) $C_3 = C(2x_1 + x_2)$. Подставив это в (17), можно получить более удобное выражение для рассматриваемого случая:

$$D_{12}^b = \frac{D_1 D_2 (2x_1 + 1)}{2D_1 x_1 + D_2}. \quad (18)$$

Коэффициенты диффузии отдельных ионов в разбавленном водном растворе D_i^s при $T = 298$ К приведены в [25]. Их перерасчет на нужную температуру T можно осуществить с помощью рекомендаций [26]:

$$D_i = \frac{D_i^s T \eta^s}{298 \eta}, \quad (19)$$

где η^s и η — коэффициенты динамической вязкости воды при температурах 298 К и T соответственно. Поскольку эксперименты, приведенные ниже, проводились при $T = 290$ К, то для нее $D_1 = 0.63 \times 10^{-9}$ м²/с, $D_2 = 7.45 \times 10^{-9}$ м²/с. Учитывая, что доли катионов в диффузионном пограничном

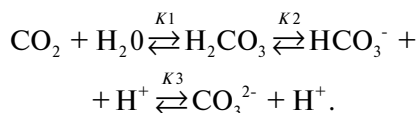
слое в процессе ионообмена могут изменяться от 0 до 1, найдем величину коэффициента диффузии относительно границы раздела фаз по (18) при среднем составе $x_1 = 0.5$: $D_{12}^b = 1.16 \times 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для численного решения системы дифференциальных уравнений с частными производными (3), (5)–(7) использовался математический вычислительный пакет Mathcad 15.0 [27] и решатель Pdsolve.

Математическая модель процесса ионообмена (3–8), (12) содержит три параметра: константу K в модели равновесия (12) и константы скорости прямой k_1 и обратной k_2 реакции (2).

Известно, что реакция (2) лежит в основе карбонатной системы воды и осуществляется через стадию образования угольной кислоты, которая в свою очередь имеет две степени диссоциации [28]:



Константы равновесия при температуре 298 К имеют следующие значения: $K_1 = 1.7 \times 10^{-3}$, $K_2 = 2.5 \times 10^{-4}$, $K_3 = 5 \times 10^{-11}$. Таким образом, можно пренебречь второй стадией диссоциации угольной кислоты и рассмотреть условие равновесия (2) как:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = 4.27 \times 10^{-7}.$$

Учитывая малое значение константы равновесия, будем считать величину скорости обратной реакции (2) $k_2 = 0$. Также при описании процесса ионообмена не будем учитывать содержание гидрокарбонат ионов вследствие поглощения CO_2 водой из воздуха.

Значения оставшихся неизвестных констант равновесия K и скорости прямой реакции k_1

определяли по экспериментальным данным, полученным на установке, представленной на рис. 1.

В эксперименте через установку непрерывно проходила вода с заданным расходом L . Неизменность давления на входе в установку обеспечивалась регулятором (позиция 1). Давление в установке и его перепад на картридже контролировались двумя манометрами (позиция 2). В зависимости от выбранного режима работы системы распределения потоков воды (позиция 3), часть потока воды проходила внутри картриджа через камеру с ионообменной смолой (позиция 6), а другая часть потока без умягчения по линии “байпас” (позиция 7) подавалась непосредственно в камеру смешения (позиция 8), где оба потока смешивались. Доля потока “байпас” определялась как отношение расхода в байпасной линии L_b к общему расходу воды подаваемой

на установку $\chi = \frac{L_b}{L}$. Расход воды через установку непрерывно измерялся датчиком расхода воды BRITA FlowMeter 10–100 (позиция 9, производитель Brita GmbH, Германия) с точностью измерений $\pm 5\%$ [9]. Этот же прибор использовался для измерения объема воды, прошедшего через установку в ходе эксперимента. Расход воды в установке регулировался игольчатым краном (позиция 10) и поддерживался на заданном уровне. Из входящего и выходящего потоков периодически отбирались образцы проб воды для проведения замеров общей жесткости, карбонатной жесткости и температуры. Измерения проводились с частотой, необходимой для установления особенностей временного изменения характеристик жесткости потоков. На выходе интервал между измерениями составлял порядка нескольких десятков литров, на входе – нескольких сотен литров.

Определение общей и карбонатной жесткостей проводили одновременно несколькими

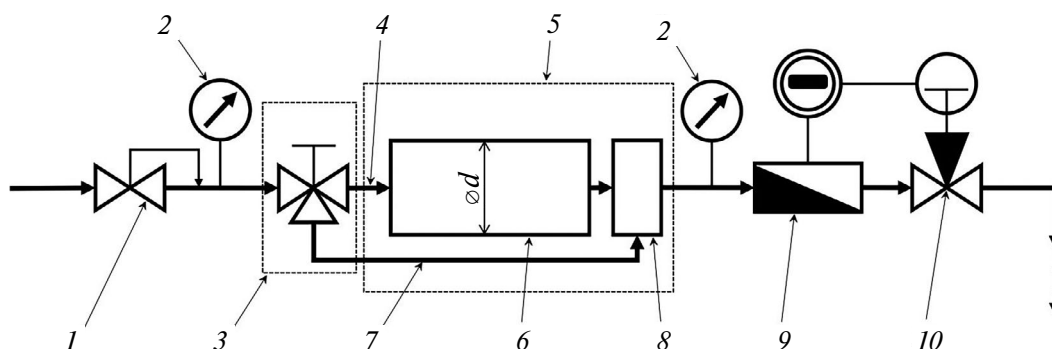


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – регулятор давления; 2 – манометр; 3 – система распределения потоков в картридже; 4 – поток, проходящий через картридж для умягчения; 5 – картридж с двумя внутренними камерами; 6 – камера с ионообменной смолой; 7 – поток воды без умягчения (линия “байпас”); 8 – камера смешения потоков; 9 – измеритель расхода совмещенный с регулятором и водомером; 10 – регулирующий игольчатый кран.

способами для обеспечения контроля точности и надежности результатов. Применяли титриметрические методы по РД 52.24.395–2007, ИСО 6058, ГОСТ Р 52407–2005 и ГОСТ Р 52963–2008, ПНД Ф 14.1:2.245–07. Также в ходе эксперимента для отдельных контрольных точек проводили лабораторный анализ образцов проб в аккредитованном испытательном центре МГУЛАБ [29].

Анализ кислотности среды (pH) производили анализатором Milwaukee PH55 PRO (Waterproof pH & Temperature, США) с автоматической температурной компенсацией, разрешением измерений 0.1 и точностью ± 0.1 . Измерение температуры производили одновременно двумя термометрами Milwaukee PH55 PRO и Milwaukee EC59 PRO с разрешением измерений значений 0.1 °C и точностью ± 0.5 °C.

В качестве катионита использовали ионообменную смолу со следующими характеристиками:

- матрица – акрил-дивинилбензольная;
- функциональная группа – карбоксильная;
- структура – макропористая;
- эффективный размер зерен – $d_s = 0.5$ мм;
- полная статическая обменная емкость в H^+ -форме $Q = 4500$ моль/м³;
- насыпная плотность – $\rho = 0.75$ г/см³;
- истинная плотность – $\rho_R = 1.17$ г/см³

Откуда определяются порозность

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_R} = 0.36$$

и удельная поверхность массопередачи

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_s} = 7692 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Эксперименты проводились на двух картриджах, отличающихся диаметром и объемом загружаемой смолы.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты в виде зависимости общей и карбонатной жесткости воды на выходе из картриджа от объема пропущенной воды V в литрах. Эксперименты проводили на тестовом картридже с диаметром камеры с ионообменной смолой $d = 68$ мм и объемом катионита 280 мл при расходе $L = 35$ л/ч в отсутствии байпаса, что определяло фиктивную скорость движения среды, равную 2.7×10^{-3} м/с.

Определение значений неизвестных параметров математической модели проводили их последовательным подбором по имеющимся экспериментальным данным. Значение константы K в соотношении Ленгмюра (12) подбирали при фиксированном значении параметра k_1 из условия лучшего описания экспериментальных данных по ГН. Далее варьировался параметр k_1 для наилучшего описания КН. Для получения окон-

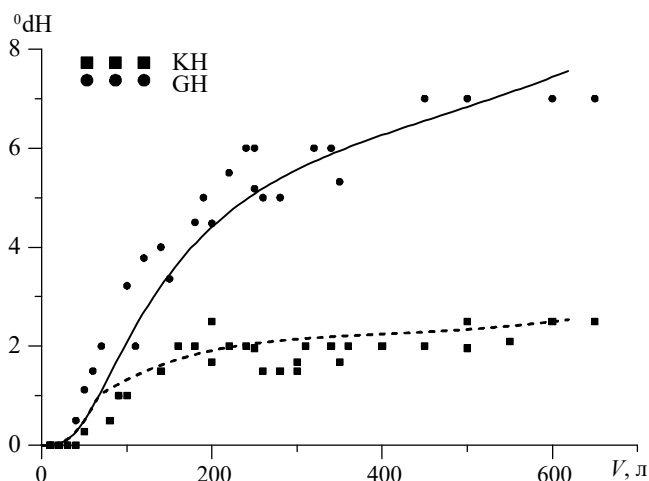


Рис. 2. Жесткость воды на выходе из картриджа $d = 68$ мм, с объемом катионита 280 мл, расход 35 л/ч, без байпаса. Геометрические фигуры – экспериментальные данные, линии – расчет.

чательных значений было сделано несколько итераций. В результате было получено $K = 0.2$ м³/моль, $k_1 = 0.1$ м³/(с моль).

На рис. 2 показаны результаты расчета по модели с найденными значениями параметров. Видно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

Для полученных значений параметров была проведена проверка адекватности модели при описании процесса умягчения воды в коммерческом картридже АКВАБРИТ-500 со средним диаметром камеры с ионообменной смолой $d = 119$ мм и объемом загружаемого катионита 3550 мл. На рис. 3, 4 представлены сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, полученными для расхода 65 л/ч, при величине байпаса 0 и 50%, что определяло фиктивную скорость движения среды 1.64×10^{-3} м/с и 8.2×10^{-4} м/с соответственно.

Видно, что рассчитанные по модели профили изменения общей и карбонатной жесткости воды на выходе из картриджа адекватно описывают аналогичные экспериментальные данные.

Адекватность разработанной модели позволяет использовать ее как для расчета ресурса картриджа $V_{\max}$ при фиксированном объеме смолы, так и для расчета размеров картриджа при фиксированном ресурсе для заданных условий жесткости на входе и выходе.

На рис. 5 представлены рассчитанные профили концентраций ионов кальция, водорода и гидрокарбонат ионов в коммерческом картридже АКВАБРИТ-500 для момента времени 5 ч (325 л). На рисунке представлены два варианта начальных условий, отличающихся значением общей жесткости ГН. Прослеживается следующая тенденция: уменьшение общей жесткости воды

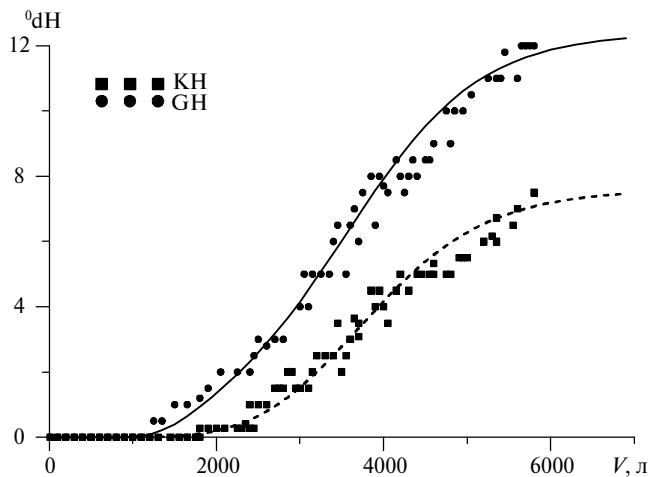


Рис. 3. Жесткость воды на выходе из картриджа АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч, без байпаса, жесткость воды на входе $KH^0 = 7.6^\circ dH$, $GH^0 = 12.4^\circ dH$). Геометрические фигуры — экспериментальные данные, линии — расчет.

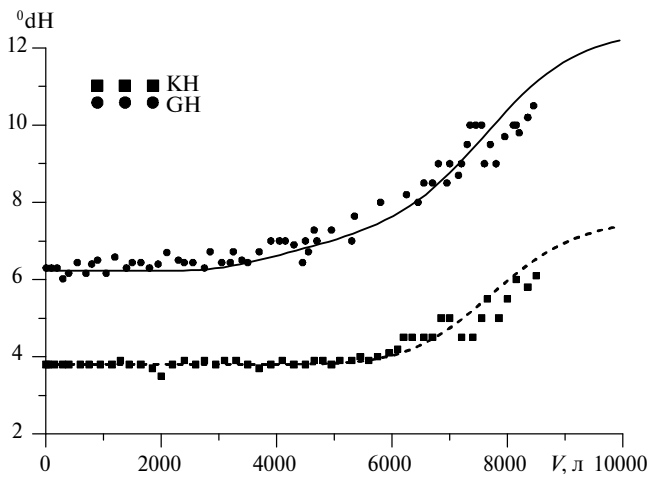


Рис. 4. Жесткость воды на выходе из картриджа АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч, байпас 50%, жесткость воды на входе $KH^0 = 7.6^\circ dH$, $GH^0 = 12.4^\circ dH$). Геометрические фигуры — экспериментальные данные, линии — расчет.

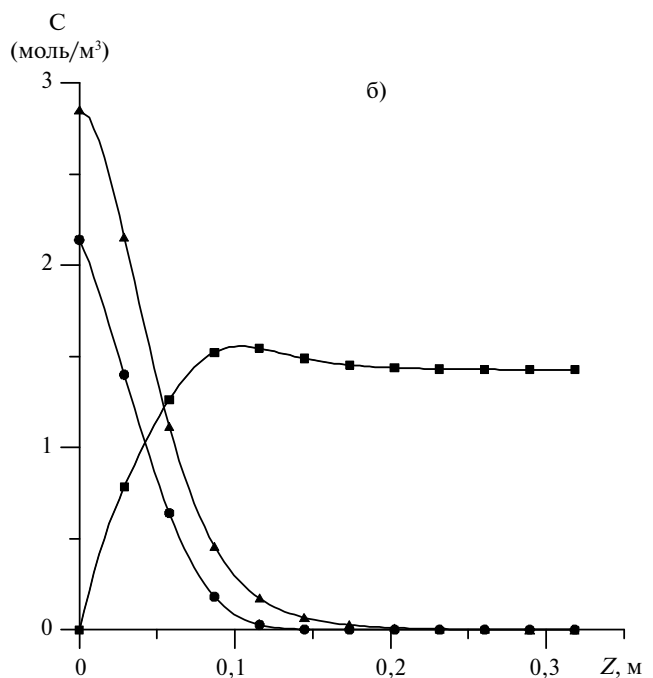
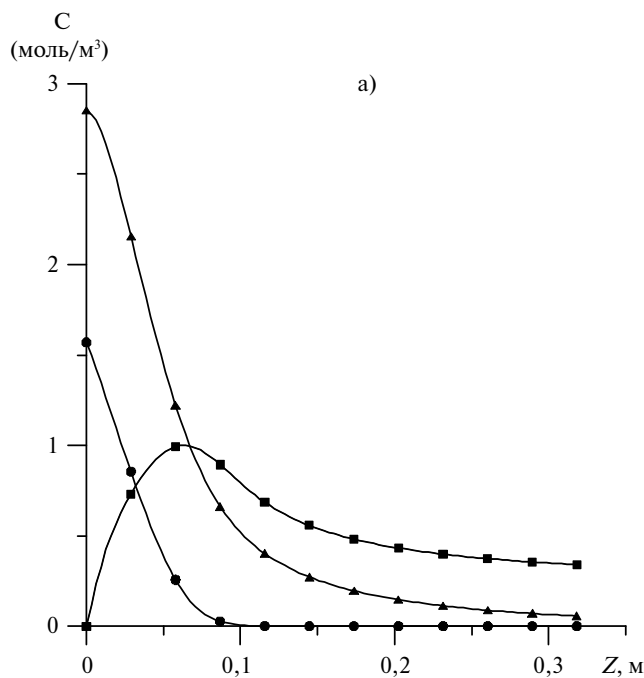


Рис. 5. Рассчитанные профили концентраций ионов Ca^{2+} (круги), H^+ (квадраты) и HCO_3^- (треугольники) в картридже АКВАБРИТ-500 ($d = 119$ мм, с объемом катионита 3550 мл, расход 65 л/ч) в момент времени 5 ч для жесткости воды на входе $KH^0 = 8^\circ dH$, $GH^0 = 8.8^\circ dH$ (а) и $KH^0 = 8^\circ dH$, $GH^0 = 12^\circ dH$ (б).

на входе при прочих равных условия приводит к уменьшению концентрации ионов водорода и, вследствие невысокой скорости химической реакции (2), растягиванию профиля гидрокарбонат ионов. Это может приводить к тому, что, если общая жесткость воды на входе близка к карбонатной, концентрация гидрокарбонат ионов на выходе из картриджа будет выше концентрации ионов кальция. В этом случае для того чтобы понизить концентрацию гидрокарбонат ионов на выходе, требуется увеличить длину картриджа,

что при фиксированном диаметре возможно сделать только за счет увеличения объема катионита.

Увеличение значения общей жесткости воды по отношению к карбонатной на входе увеличивает концентрацию ионов водорода, что способствует сокращению концентрационного профиля гидрокарбонат ионов. Однако в этом случае избыток концентрации ионов водорода может существенно изменять pH выходящей из картриджа воды. На рис. 6 представлены исследования влияния на ресурс картриджа V_{max} величины

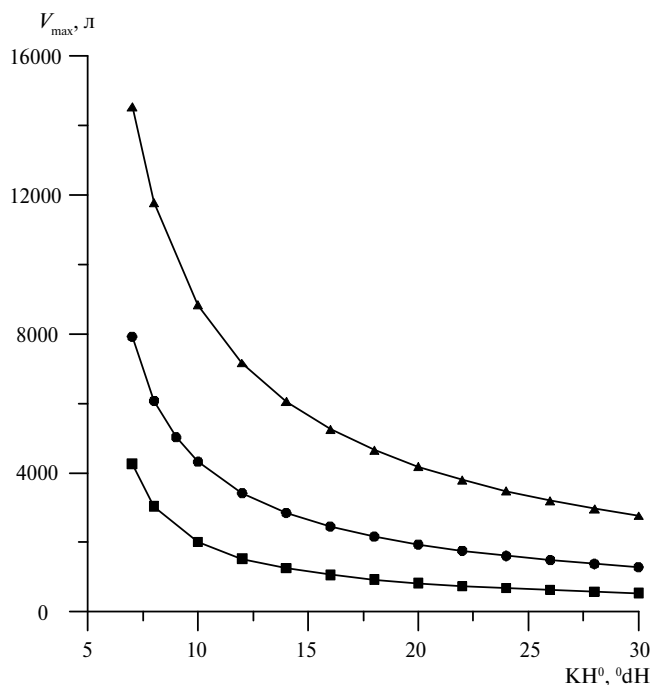


Рис. 6. Ресурс картриджа $d = 119$ мм, при расходе 65 л/ч. Квадраты – с объемом катионита 1775 мл, круги – 3550 мл, треугольники – 7100 мл.

объема смолы. Расчеты проводили для фиксированного диаметра картриджа ($d = 119$ мм), расхода 65 л/ч и условия равенства карбонатной и общей жесткости на входе ($GN^0 = KN^0$) при проскоковых значениях $KN = 6$ на выходе.

Условие равенства карбонатной и общей жесткостей воды на входе не всегда реализуется

на практике, однако от соотношения $\alpha = \frac{GN^0}{KN^0}$

будет значительно зависеть ресурс картриджа. Поэтому были проведены численные исследования зависимости ресурса коммерческого картриджа АКВАБРИТ-500, рассмотренного на рис. 3–6, от величины α . Оказалось, что в приведенных значениях эта зависимость близка к линейной (рис. 7):

$$\frac{V_{\max}(\alpha = 1)}{V_{\max}(\alpha)} = 0.55(\alpha - 1) + 1.$$

Необходимо обратить внимание, что одно и тоже значение α может быть при разных величинах KN^0 , что учитывалось при анализе данных. Линейная связь, показанная на рис. 7, позволяет достаточно просто при известных ресурсах картриджа для условий $\alpha = 1$ прогнозировать изменение ресурса для других условий. В работе исследовалось влияние на ресурс картриджа величины байпасного потока. С одной стороны, использование байпасного потока уменьшает количество воды, проходящей через картридж, увеличивая таким образом его ресурс, рис. 8.

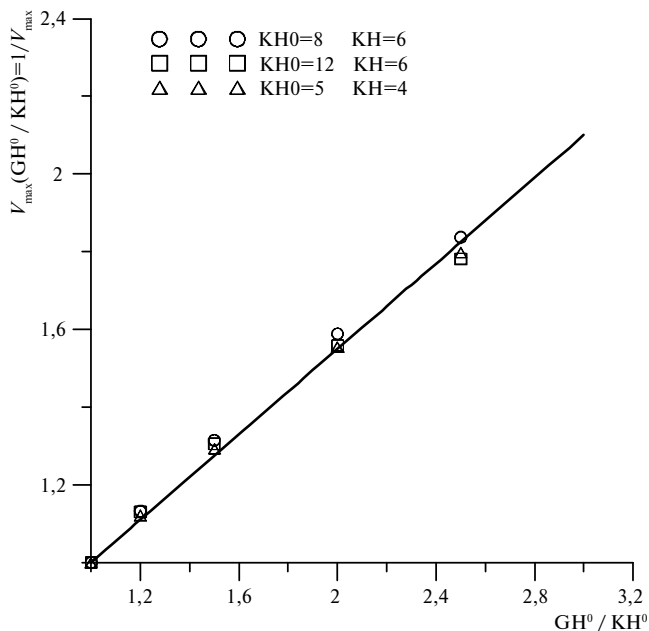


Рис. 7. Отношение ресурсов картриджа АКВАБРИТ-500, в зависимости от отношения общей жесткости к карбонатной в воде на входе.

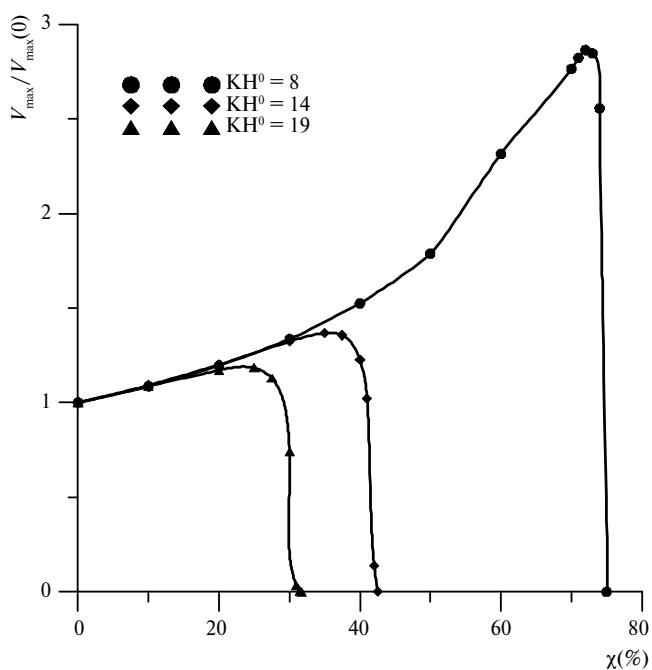


Рис. 8. Ресурс картриджа АКВАБРИТ-500, в зависимости от доли байпаса χ относительно ресурса при нулевом байпасе при различных значениях KN^0 на входе. Требуемая карбонатная жесткость на выходе $KN = 6$ °dH.

С другой стороны, при этом ресурс картриджа будет определяться меньшим значением проскоковой жесткости KN_E на выходе из него:

$$KN_E = \frac{KN - \chi KN^0}{1 - \chi}.$$

Условие, когда проскоковая жесткость $КН_E$ на выходе из картриджа должна быть равна 0, определяет предельное значение доли байпаса. Дальнейшее увеличение значения доли байпаса даст отрицательное значение $КН_E$, при этом ресурс картриджа, очевидно, будет равен 0. Таким образом, как показано на рис. 8, рассчитанная зависимость ресурса картриджа от доли байпаса сначала увеличивается, проходит через максимум и уменьшается до нуля. Такое поведение ресурса позволяет определить его максимальную величину при оптимальном значении доли байпаса, в зависимости от начальной и конечной величины $КН$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель для описания процессов умягчения воды на катионите H^+ . Изменение общей жесткости воды в модели происходит за счет ионообмена между ионами Ca^{2+} и H^+ . Карбонатная жесткость изменяется вследствие химической реакции, протекающей в жидкой фазе между ионами HCO_3^- и H^+ . Модель содержит два настраиваемых параметра — один в уравнении равновесия типа изотермы Ленгмюра, второй является константой скорости химической реакции образования CO_2 . Параметры были определены по экспериментальным данным, полученным на установке с картриджами разного размера и разных скоростях движения жидкой фазы через слой ионообменной смолы в водородной форме. Адекватность разработанной модели была подтверждена при расчете профилей изменения общей и карбонатной жесткости воды на выходе из коммерческого картриджа АКВАБРИТ-500. Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных данных обосновывает справедливость принятого в модели допущения, что в рабочих режимах функционирования картриджа основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе. Также предложенный в статье метод определения коэффициентов диффузии ионов в жидкой фазе в условиях ионообмена позволяет получить адекватные результаты.

Результаты моделирования позволили выявить ряд особенностей протекания процесса изменения жесткости воды на катионитах H^+ . В частности:

а) растягивание концентрационного фронта гидрокарбонат ионов при небольшом отличии общей и карбонатной жесткостей подаваемой воды;

б) близкая к линейной зависимость относительного ресурса картриджа от отношения общей жесткости к карбонатной в воде на входе;

в) возможность определения оптимального значения доли байпаса, обеспечивающего наибольший ресурс картриджа для умягчения воды.

Выявленные особенности будут полезны при разработке и проектировании эффективных конструкций ионообменных аппаратов для умягчения воды.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	удельная поверхность массопередачи, m^2/m^3
C	молярная концентрации, $моль/м^3$
D	коэффициент диффузии, $м^2/с$
d	диаметр камеры с ионообменной смолой, $м$
d_s	эффективный диаметр зерна катионита, $м$
F	постоянная Фарадея, $Кл/моль$
GH	общая жесткость воды, $°dH$
J	поток ионов, $моль/м^2с$
K	константа равновесия, $м^3/моль$
$K1, K2, K3$	константа равновесия
K_m	константа равновесия
K_v	объемный коэффициент массопередачи, $л/с$
$КН$	карбонатная жесткость воды, $°dH$
$k1, k2$	константы скорости реакции, $м^3/(с моль)$
L	расход воды через картридж, $м^3/с$
M	молярная масса, $кг/кмоль$
m	коэффициент распределения
N	число молей иона
P	давление, $Па$
Q	статическая обменная емкость катионита, $моль/м^3$
R	универсальная газовая постоянная, $Дж/моль К$
T	температура, $К$
V	объем, $м^3$
w	фиктивная скорость движения воды, $м/с$
x	молярная доля
y	поперечная координата диффузионного пограничного слоя, $м$
Z	продольная координата камеры с ионообменной смолой, $м$
z	заряд иона
β	коэффициент массоотдачи, $м/с$
γ	коэффициент активности
ε	порозность катионита
η	коэффициенты динамической вязкости воды, $Па с$
μ	химический потенциал, $Дж$
ν	коэффициенты кинематической вязкости воды, $м^2/с$
ρ	плотность, $кг/м^3$
τ	время, $с$
ϕ	потенциал электрического поля, $В$

χ	доля байпасного потока
Re	критерий Рейнольдса
Pr	критерий Прандтля

ИНДЕКСЫ

Нижние

1	Ca^{2+}
2	H^+
3	HCO_3^-
B	байпасный поток
E	проскоковая (относится к жесткости)
<i>i</i>	номер компонента (иона)
L	жидкая фаза
R	фаза катионита

Верхние

0	значения в воде на входе в ионообменный аппарат
b	система отсчета относительно границы раздела фаз
S	стандартное значение
*	равновесные значения концентраций
max	максимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G. MWH's Water Treatment: Principles and Design. 3rd ed. John Wiley & Sons, 2012. P 1920.
2. Vecino X., Reig M. Wastewater treatment by adsorption and/or ion-exchange processes for resource recovery // Water. 2022. V. 14. P. 911. <https://doi.org/10.3390/w14060911>
3. Sirajudheen P., Karthikeyan P., Ramkumar K., Meenakshi S. Effective removal of organic pollutants by adsorption onto chitosan supported graphene oxide-hydroxyapatite composite: A novel reusable adsorbent // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114200>.
4. Parsons S.A. The effect of domestic ion-exchange water softeners on the microbiological quality of drinking water // Water Res. 2000. V. 34, Is. 8. P. 2369–2375. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00407-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00407-8)
5. Al-Sheikh F., Moralejo C., Pritzker M., Anderson W.A., Elkamel A. Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. № 3. P. 462–473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>
6. Bashir A., Malik L.A., Ahad S. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // Environ Chem. Lett. 2019. V. 17. P. 729–754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>
7. Dixit F., Dutta R., Barbeau B., Berube P., Mohseni M. PFAS removal by ion exchange resins: A review // Chemosphere. 2021. V. 272. P. 129777.
8. Simonič M. Reverse osmosis treatment of wastewater for reuse as process water – a case study // Membranes. 2021. V. 11. P. 976. <https://doi.org/10.3390/membranes11120976>
9. <https://aquabrit.ru/>
10. <https://horecawater.ru>
11. <https://www.tokem.ru/ru/>
12. Sachin N., Jayshri V., Shilpi K., Amit B., Tapan C., Rajesh B. Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin // Desalination. 2011. V. 276. № 1–3. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.015>
13. Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., Kinetic modeling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin // Chem. Engin. J. 2006. V. 125. № 2. P. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.014>
14. Judith K., Reinhold C., Dietmar R. Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing // J. Agricult. Food Chem. 2011. V. 59. № 1. P. 22–42 <https://doi.org/10.1021/jf1032203>
15. Montes P., Abeywickrama J., Hoth, N., Grimmer M., Drebenstedt, C. Modeling of ion exchange processes to optimize metal removal from complex mine water matrices // Water. 2021. V. 13. P. 3109. <https://doi.org/10.3390/w13213109>
16. Boyer T., Miller C., Singer P., Advances in modeling completely mixed flow reactors for ion exchange // J. Environ. Eng. 2010. V. 136. № 10. P. 1128–1138. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000241](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000241)
17. Hwang S., Lu W. Ion exchange in a semifluidized bed // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 4. P. 1434–1439. <https://doi.org/10.1021/ie00043a052>
18. Hekmatzadeh A., Karimi-Jashani A., Talebbeydokhti N., Kløve B., Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments // Desalination. 2012. V. 284. P. 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.033>
19. LeVav M., Carta G. Perry's Chemical engineers' handbook: adsorption and ion exchange. McGraw-Hill Professional: New York, 2007.
20. Рудобаушта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / Под ред. А.Н. Плановского. М.: Химия, 1980. 248 с.
21. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача / Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 696 с.
22. Helfferich F. Ion Exchange. Dover Publications: New York, 1995.
23. Дьяконов С.Г., Разинов А.И. Описание изобарно-изотермической диффузии в идеальных жидких смесях // Теорет. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. № 1. С. 105.
24. Klinov A., Anashkin I. Diffusion in binary aqueous solutions of alcohols by molecular simulation // Process-es. 2019. V. 7. № 12. P. 947. <https://doi.org/10.3390/pr7120947>
25. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1984. 519 с.
26. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
27. <https://www.mathcad.com/en/>
28. Butler J. N. Carbon dioxide equilibria and their applications. Lewis Publishers, 1991. 272 p.
29. <https://www.msulab.ru/>

УДК 536.24:677.027.16

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКЕ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

© 2024 г. М. К. Кошелева^а, О. Р. Дорняк^{б, *}

^а *Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Москва, Россия*

^б *Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Россия*
** e-mail: oxtpaxt@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Представлена математическая модель тепло- и массопереноса в процессе конвективной сушки ткани в химической технологии ее отделки. Уравнения записаны для теплофизических переменных, усредненных по объему образца. Модель контролирует состояние воды в капиллярно-пористой системе и учитывает течение жидкой фазы в связанном состоянии, свободная вода неподвижна. Изменение концентрации свободной воды может происходить за счет фазовых переходов на границах жидкой и газообразной фаз. Математическая модель может рассматриваться как вариант известной модели диффузионного тепло- и массопереноса А.В. Лыкова с определенными дополнениями. Кроме уравнений теплопроводности, теплопроводности и общего давления, в модель включено уравнение для концентрации паровой компоненты газообразной фазы. Для локальных значений коэффициента диффузии жидкой фазы и критерия фазового перехода используются аналитические зависимости этих величин от влагосодержания и температуры. Математическая модель исследована численно с помощью метода конечных разностей. Валидация модели проведена с использованием данных лабораторного эксперимента для образцов ткани из хлопка различной плотности, толщины и способов плетения. Расчеты кривых сушки по предложенной модели показали удовлетворительное совпадение с опытными зависимостями. Исследован вклад в процесс высушивания ткани двух механизмов массопереноса, связанных с фазовыми переходами и капиллярными течениями жидкой фазы.

Ключевые слова: ткань, конвективная сушка, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0040357124010042, **EDN:** ZEGVBH

ВВЕДЕНИЕ

Процесс сушки является одним из самых затратных по количеству потребляемой энергии среди операций отделки тканей [1]. Проектирование энергоэффективных режимов сушки, обеспечивающих высокое качество продукции, требует теоретического и экспериментального изучения процессов тепло- и массопереноса [2].

Еще несколько десятилетий назад выдающийся советский химик-технолог, член-корреспондент АН СССР Петр Григорьевич Романков определил огромное значение глубокого изучения процессов десорбции [3–4]. Сегодня также актуально звучит его выступление о направлении развития теории сорбционных процессов, которое “...должно идти по пути детального изучения физической модели процесса (с учетом пористой структуры сорбента), его кинетических законо-

мерностей, накопления адсорбционных констант и разработки математических моделей адсорбционных и десорбционных процессов, на основе которых должны быть созданы инженерные методы расчета и управления с использованием ЭВМ” [4].

Ткани на основе натуральных хлопковых волокон относятся по своим свойствам к коллоидным капиллярно-пористым телам [5]. Исследование закономерностей процессов тепло- и массопереноса в таких телах остается сложной задачей, для решения которой применяются различные методы [5–7].

Выделяются три основных методологических подхода к теоретическому изучению таких процессов в условиях термодинамического равновесия. Авторы, применяющие первый подход, рассматривают материал как гомогенный. При этом

уравнения переноса записываются для теплофизических переменных, усредненных по объему образца [5]. Более глубокое изучение закономерностей тепло- и массопереноса позволяют выполнить математические модели, основанные на втором подходе, когда объект сушки представляется как гетерогенная среда, а уравнения переноса формулируются для теплофизических переменных, усредненных по отдельным фазам высушиваемой среды (жидкой, твердой и газообразной) [8]. Третий подход применяется, если интенсивность взаимодействия фаз невелика. В этом случае используются модели многофазной фильтрации [9–10], когда параметры отдельных фаз текучей сплошной среды, заполняющей поровое пространство, усредняются по объему этого пространства. Для моделирования процесса сушки текстильных материалов применяются все три подхода [11–16]. Отметим, что в инженерной практике часто применяются кинетические модели сушки [1, 17–19].

Важнейшим элементом любой математической модели сушки является соотношение для определения интенсивности фазовых переходов вода–пар. Наиболее последовательно задача описания явлений на границе раздела фаз может быть выполнена на основе механики гетерогенных систем с применением уравнения Герца – Кнудсена – Ленгмюра [8]. Применительно к процессу сушки тканей данное уравнение использовано в математической модели [16]. Эта модель учитывает также различные механизмы удаления связанной и свободной воды из капиллярно-пористого материала при сушке и позволяет прогнозировать деформацию усадки материала. Математическая модель, разработанная в [16], является достаточно сложной для анализа. В данной работе рассматривается ее однотемпературное приближение, которое, возможно, более удобно для применения в инженерной практике. Уравнения переноса близки по форме к уравнениям диффузионно-фильтрационной модели А. В. Лыкова [5]. При этом локальные значения коэффициентов массопроводности и интенсивности фазовых переходов определены аналитически. Математическая модель такого типа применялась для численного исследования процессов сушки гранул поликапроамида [20] и носителя

никелевого катализатора [21], а также керамических материалов [22].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Образец ткани помещается в конвективную сушильную камеру с заданными постоянными характеристиками сушильного агента – температурой T_c и относительной влажностью ϕ_c . Предположим, что поля влагосодержания, температуры, общего давления и концентрации пара однородны в направлении, перпендикулярном поверхности образца, и для изучения процессов переноса достаточно рассмотреть задачу в одномерном приближении.

Уравнение влагопроводности в образце записывается в виде:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (a_m \frac{\partial u}{\partial x}) - \frac{s_{12} j}{\alpha_3 \rho_3^0}. \quad (1)$$

Локальный коэффициент диффузии a_m жидкой фазы зависит от переменных значений влагосодержания, температуры и проницаемости [20–22]:

$$a_m = \frac{\Psi_2 K_{23}}{\mu_2} \cdot \frac{RTu}{V_2'} \cdot \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial u}. \quad (2)$$

Уравнение теплопроводности записано в следующей форме:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) + L\varepsilon \rho \frac{\partial u}{\partial t};$$

$$c\rho = c_{p1}\rho_1^0\alpha_1 + c_{p2}\rho_2^0\alpha_2 + c_{p3}\rho_3^0\alpha_3,$$

$$\lambda = \alpha_1\lambda_1 + \alpha_2\lambda_2 + \alpha_3\lambda_3. \quad (3)$$

Объемные концентрации фаз могут быть вычислены приближенно с использованием соотношений:

$$\alpha_1 = 1 - \alpha_2 - \alpha_3; \quad \alpha_2 \approx u\alpha_3\rho_3^0/\rho_2^0; \quad \alpha_3 \approx \rho_0/\rho_3^0. \quad (4)$$

Здесь ρ_0 – плотность сухого материала. Коэффициент фазовых переходов ε зависит от влажности, температуры и давления пара [20–22]:

$$\varepsilon = \frac{c_{V1}}{L} \frac{1}{1+u} (T - T_{sat}(p_{1V})). \quad (5)$$

Уравнение давления парогазовой смеси имеет вид [22]:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = p_1 \frac{K_{13}}{\mu_1} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} + \frac{p_1}{T} \frac{\partial}{\partial x} (a \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{p_1}{T} \frac{L\varepsilon}{c} \frac{\partial}{\partial x} (a_m \frac{\partial u}{\partial x}) + \frac{p_1}{B_1} \frac{\partial B_1}{\partial t} - \frac{p_1}{\alpha_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \frac{s_{12} j TB_1}{\alpha_1} - \frac{p_1}{T} \frac{L\varepsilon}{c} \frac{s_{12} j}{\alpha_3 \rho_3^0}. \quad (6)$$

Для вычисления полей концентраций паровой и газовой компоненты в паровоздушной фазе

($\chi = \rho_{1V}^0/\rho_1^0$ и $1 - \chi = \rho_{1g}^0/\rho_1^0$) используется следующее уравнение:

$$\frac{\partial(\rho_1^0 \alpha_1 (1 - \chi))}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1^0 \alpha_1 (1 - \chi)(v_1 + w_{1g}))}{\partial x} = 0;$$

$$w_{1g} = \frac{\rho_1^0}{\rho_{1g}^0} D \frac{\partial \chi}{\partial x}; \quad v_1 = -\frac{K_{13}}{\mu_1} \frac{\partial p_1}{\partial x}, \quad (7)$$

где v – скорость, м/с; w – диффузионная скорость, м/с; D – коэффициент бинарной диффузии, м²/с. Индексы 1V и 1g относятся к паровой и газовой компонентам соответственно.

Уравнения состояния идеального газа для смеси и ее компонент имеют вид:

$$p_1 = \rho_1^0 T B_1; \quad p_{1g} = \rho_{1g}^0 T B_{1g}; \quad p_{1V} = \rho_{1V}^0 T B_{1V};$$

$$B_1 = \chi B_{1V} + (1 - \chi) B_{1g}; \quad \rho_1^0 = \rho_{1V}^0 + \rho_{1g}^0. \quad (8)$$

Интенсивность фазовых переходов, определяемая в многофазной модели с помощью соотношения Герца – Кнудсена – Ленгмюра [8], после предельного перехода к однотемпературной модели записывается следующим образом:

$$j = \frac{\kappa_2 [p_{sat}^0(T) \varphi - p_{1V}(T)]}{\sqrt{2\pi B_{1V} T_{sat}(p_{1V})}}. \quad (9)$$

В результате предельного перехода формула (9) уже не имеет первоначального физического смысла, связанного с оценкой разности молекулярных потоков от поверхности жидкости в пар и обратно, а величина κ_2 – не является коэффициентом аккомодации. Значение j вычисляется, таким образом, по аналогу известной формулы Дальтона, но с учетом снижения десорбционной активности жидкой фазы, адсорбированной в пористой системе, по сравнению с объемной жидкостью. Для определения давления насыщенного пара при данной температуре используется известная формула Антуана, которая аппроксимирует кривую фазовых переходов 1 рода в диапазоне изменения температуры 284–441 К:

$$p_{sat}^0 = e^{A_s - B_s / (T + C_s)}. \quad (10)$$

Здесь величина p_{sat} имеет размерность мм рт. ст. Константы в (10) имеют следующие значения $A_s = 18.3036$; $B_s = 3816.44$; $C_s = -46.13$.

Начальные условия задают произвольное распределение зависимых переменных:

$$u(0, x) = u_0(x); \quad T(0, x) = T_0(x);$$

$$p_1(0, x) = p_{10}(x); \quad \chi(0, x) = \chi_0(x). \quad (11)$$

Влагосодержание на границах образца соответствует своим равновесным значениям при соответствующих значениях температуры и относительной влажности сушильного агента:

$$u|_{x=0} = f(T_c, \varphi_c), \quad u|_{x=H} = f(T_c, \varphi_c), \quad (12)$$

где H – толщина образца, м. Отметим, что функция $\chi_0(x)$ в (11) не может быть задана произволь-

но. Концентрация пара в образце однозначно определяется величиной относительной влажности воздуха, которая в равновесных условиях связана с влагосодержанием материала уравнениями политермы сорбции (12).

Для температуры на внешних границах составного образца ставятся условия Ньютона – Рихмана:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha^\Gamma (T|_{x=0} - T_c);$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=H} = -\alpha^\Gamma (T|_{x=H} - T_c), \quad (13)$$

где α^Γ – коэффициент теплоотдачи от образца к сушильному агенту, Вт/(м²К).

Граничные значения давления парогазовой смеси и концентрации каждой из ее компонент в капиллярно-пористом образце полагаются равными соответствующим значениям в сушильной камере:

$$\chi|_{x=0} = \chi_c; \quad p_1|_{x=0} = p_c; \quad \chi|_{x=H} = \chi_c; \quad p_1|_{x=H} = p_c. \quad (14)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Система уравнений (1)–(14) исследована численно после приведения к безразмерному виду. Дискретный аналог уравнений в частных производных построен методом контрольного объема [23]. Вычислительный алгоритм является итерационным в связи с нелинейностью поставленной задачи. Алгоритм реализован в среде MatLab. Верификация программного комплекса проведена на основе ряда точных решений уравнений с дополнительными источниковыми членами. Расчеты на сгущающихся сетках подтвердили сходимость алгоритма.

Приняты следующие значения теплофизических параметров.

Водяной пар и воздух: $R = 8.3144$ Дж/(моль К); $B_{1v} = 461.9$ Дж/(кг К); $B_{1g} = 284$ Дж/(кг К); $\lambda_1 = 0.0248$ Вт/(м К); $c_{p1v} = 2.034 \times 10^3$ Дж/(кг К); $c_{p1g} = 9.05 \times 10^2$ Дж/(кг К); $c_{v1v} = 1.58 \times 10^3$ Дж/(кг К); $c_{v1g} = 7.07 \times 10^2$ Дж/(кг К); $p_{atm} = 1.013 \times 10^5$ Па; $\mu_1 = 10^6$ Па·с; $D = 2.16 \times 10^5$ м²/с.

Вода: $\rho_2^0 = 10^3$ кг/м³; $\mu_2 = 10^{-3}$ Па·с; $V_2' = 18 \times 10^6$ м³/моль; $\lambda_2 = 0.648$ Вт/(м К); $c_2 = 4.2 \times 10^3$ Дж/(кг К); $L = 2.25 \times 10^6$ м³/моль; $\kappa_{12} = 0.01$.

Твердая фаза (хлопковое волокно): $\rho_3^0 = 1380$ кг/м³; $\lambda_3 = 0.04$ Вт/(м град); $c_3 = 1.3 \times 10^3$ Дж/(кг К); $K_{13} = 10^{21}$ м²; $s_{12} = 1.14 \times 10^5$ м⁻¹. Параметры, отличающиеся для разных видов тканей, приведены в таблице.

Таблица. Значения расчетных параметров для образцов ткани

Вид ткани	Поверхностная плотность, M , г/м ²	Толщина, H , мм	Начальная влажность по данным опытов, u_0 , кг/кг	Объемная концентрация твердой фазы α_3	Коэффициент проницаемости $K_{23} \cdot 10^{-24}$, м ²
Ситец	106	0.35	1.33	0.17	0.6
Бязь	145	0.53	1.7	0.2	1
Бумазея	189	0.5	2.26	0.27	0.4
Спецодежда	482	1.34	1.43	0.26	4

Для описания сорбционных возможностей ткани принято уравнение Л. Б. Цимерманиса, полученное в [24] на основе термодинамического анализа. Для типичных капиллярно-пористых тел это уравнение имеет вид:

$$u = u_{\text{МГ}} \varphi^{a_0 k^0}, \quad u_{\text{МГ}} = u_{S0} - \alpha_{\text{СТ}}(T - 293), \quad (17)$$

где u – равновесное влагосодержание; φ – относительная влажность воздуха; a_0 и k – безразмерные постоянные, называемые, соответственно, структурной активностью капиллярно-пористого материала и коэффициентом приращения активности связи; $u_{\text{МГ}}$ – максимальное гигроскопическое влагосодержание; u_{S0} – максимальное гигроскопическое содержание при $T = 293$ К, $\alpha_{\text{СТ}}$ – безразмерный коэффициент.

На основе опытной изотермы сорбции с использованием метода наименьших квадратов определены постоянные уравнения изотермы сорбции (17): $a_0 = 0.8474$; $k = 7.824$; $u_{S0} = 0.286$;

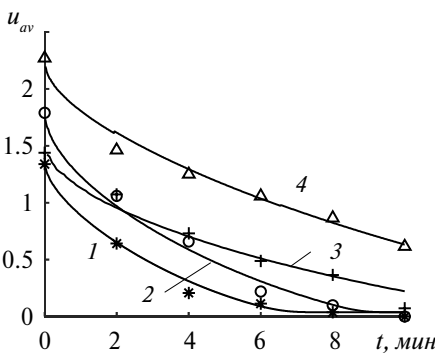


Рис. 1. Зависимость среднего влагосодержания $u_{\text{ав}}$, кг/кг от времени при сушке образцов ткани для $T_c = 320$ К, $\varphi_c = 0.25$: ситец – 1; бязь – 2; ткань для спецодежды – 3; бумазея – 4. Непрерывные кривые – расчет, маркированные – эксперимент.

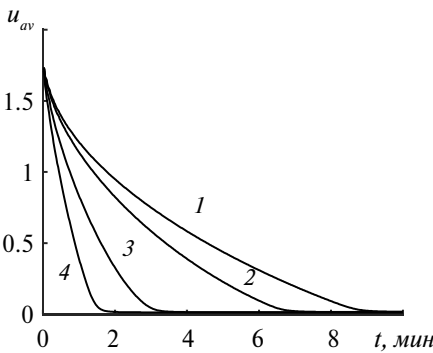


Рис. 2. Изменение со временем среднего влагосодержания $u_{\text{ав}}$, кг/кг при сушке ткани (бязь) для различных значений температуры сушильного агента: $T_c = 300$ К – 1, 320–2, 350–3, 370–4. Значение $\varphi_c = 0.05$.

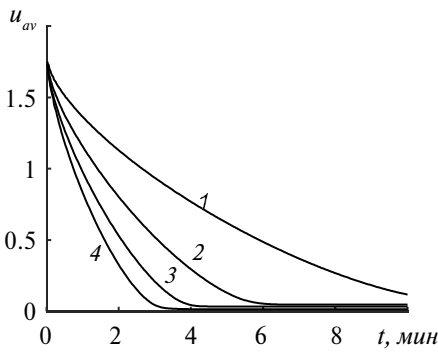


Рис. 3. Изменение со временем среднего влагосодержания $u_{\text{ав}}$, кг/кг при сушке ткани (бязь) для различных значений относительной влажности сушильного агента: $\varphi_c = 0.75$ –1, 0.5–2, 0.25–3, 0.05–4. Значение $T_c = 350$ К.

$\alpha_{\text{СТ}} = 0.76 \times 10^3$ [25]. Коэффициент теплоотдачи от образца к сушильному агенту α^{Γ} вычислялся по числу Нуссельта для вынужденной конвекции согласно эмпирической формуле А. В. Нестеренко, в зависимости от чисел Рейнольдса и Прандтля [5]. Среднее значение $\alpha^{\Gamma} = 248$ Вт/(м²К), оно соответствует числу Био, определенному по толщине образца, равному ~ 3 . Скорость сушильного агента $V_c = 1.7$ м/с.

Валидация математической модели осуществлена на основе сравнения результатов расчетов и лабораторных экспериментов по конвективной сушке хлопчатобумажных тканей различной плотности, подвергнутых разным стадиям химической технологии отделки. Экспериментальные исследования проведены на кафедре процессов и аппаратов химической технологии МГТУ им. А. Н. Косыгина. Сравнивая расчетные кривые сушки и данные опытов для тканей различной плотности и толщины (рис. 1), можно сделать вывод об их удовлетворительном совпадении.

На рис. 2–4 представлены результаты численного анализа модели, иллюстрирующие особенности процессов тепло- и массопереноса при конвективной сушке тканых материалов из хлопка.

Как видно из рис. 2–3, изменение параметров сушильного агента существенно влияет на интенсивность процесса сушки хлопчатобумажной ткани. С ростом температуры и понижением относительной влажности сушильного агента длительность процесса сушки уменьшается, что обусловлено, в частности, увеличением интенсивности парообразования в тех зонах образца ткани, где вода находится в свободной форме. Как видно из рис. 2–3, образец приобретает равновесную влажность более чем в 2 раза быстрее, если значение φ_c снизить с 0.5 до 0.05 (при

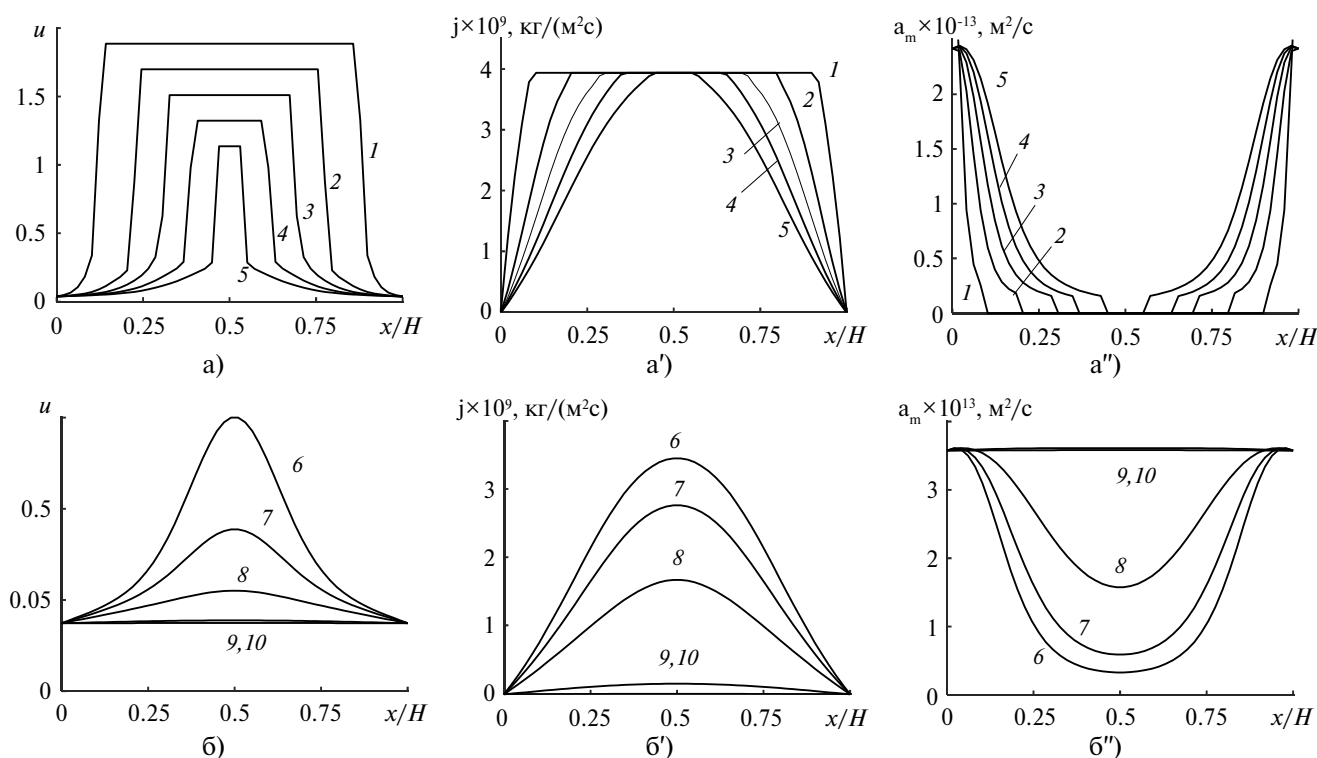


Рис. 4. Распределение влагосодержания u , кг/кг (а, б), интенсивности фазовых переходов j , кг/(м²·с) (а', б'), коэффициента массопроводности жидкой фазы a_m , м²/с (а'', б'') при сушке образца ткани (бязь) для режима $T_c = 320$ К, $\varphi_c = 0.25$ в различные моменты времени $t = 0.56$ мин – 1, 2.22 – 2, 3.89 – 3, 5.56 – 4, 7.22 – 5, 8.33 – 6, 8.61 – 7, 8.89 – 8, 9.47 – 9, 10 – 10.

$T_c = 350$ К) или повысить температуру сушильного агента T_c с 320 К до 350 К (при $\varphi_c = 0.05$).

Профили влагосодержания по толщине материала имеют качественно разный вид на различных этапах сушки (рис. 4а–б). Выделяется два характерных временных интервала. Первый период, когда влагосодержание во всех зонах, исключая тонкий слой на внешней границе образца, превышает значение максимального гигроскопического влагосодержания $u > u_{\text{МГ}}$. Второй период, когда по всему сечению значение влагосодержания $u < u_{\text{МГ}}$. В первом периоде профиль влагосодержания имеет горизонтальный участок в центре (рис. 4а), который соответствуют области материала, где в системе пор и капилляров присутствует вода в свободной форме. В отсутствии внешних сил, как известно, эта вода неподвижна. За счет испарения количество свободной воды постепенно снижается. Интенсивность испарения максимальна в зонах свободной воды и минимальна вблизи границ образца в ненасыщенных зонах (рис. 4а'). Это связано с тем, что давление насыщенного пара в данной точке образца, в соответствии с уравнением (9), зависит от относительной влажности паровоздушной смеси $\varphi(t, x)$. Над поверхностью свободной воды оно максимально, $\varphi = 1$. Над поверхностью смазывающих пленок в ненасыщенной области зна-

чение упругости паровой компоненты снижается к внешним границам в соответствии с уменьшением влагосодержания.

Из графиков на рис. 4а видно, что со временем зона свободной воды также уменьшается по ширине. Этот эффект обусловлен жидкофазным переносом в областях с влагосодержанием $u < u_{\text{МГ}}$ за счет градиента расклинивающего давления. Коэффициент массопроводности a_m в зоне свободной воды в соответствии с (2) равен нулю и возрастает по направлению к внешним границам (рис. 4а'').

Во втором периоде профиль влагосодержания уже имеет вид параболы (рис. 4б). При этом плотность потока массы паровой компоненты j по своим значениям также существенно выше в центральной зоне, где более высокая относительная влажность паровоздушной смеси (рис. 4б'). Сравнивая кривые интенсивности парообразования на рис. 4а' и 4б', можно сделать вывод о снижении производства массы пара во втором периоде по сечению в целом.

Построенная математическая модель учитывает, что a_m – коэффициент массопроводности материала (за счет жидкофазного переноса) изменяется во времени и в пространстве при изменении влагосодержания и температуры капиллярно-пористого материала. Расчеты показывают суще-

ственное качественное различие распределения локальных значений a_m по сечению в двух периодах процесса сушки (рис. 4а" и 4б"). Нулевое значение коэффициента диффузии жидкой фазы наблюдается в зоне, где вода находится в свободном состоянии ($u > u_{\text{МГ}}$) – рис. 4а". Как видно из графиков рис. 4б", при $u < u_{\text{МГ}}$ коэффициент массопроводности растет со временем в каждой точке сечения образца. На заключительном этапе сушки формируется однородное распределение коэффициента массопроводности a_m (кривые 9, 10 на рис. 4б"), но на этой стадии массоперенос жидкой фазы незначителен по интенсивности, поскольку концентрация сорбента уже весьма мала (кривые 9, 10 на рис. 4а).

Таким образом, моделирование процесса конвективной сушки хлопчатобумажной ткани на основе математической модели (1)–(14) позволяет установить, что десорбция влаги в тонком материале осуществляется за счет фазовых переходов и течения жидкости в граничных слоях. Оба механизма являются значимыми практически на всем протяжении процесса сушки, определяя закономерности изменения локальных значений влагосодержания плоского тканого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель тепло- и влагопереноса для описания процессов тепло- и массопереноса при конвективной сушке хлопчатобумажных волокнистых материалов. Модель численно исследована с использованием метода контрольного объема. Результаты численных расчетов кривых сушки с удовлетворительной точностью совпадают с данными опытов. Математическая модель учитывает вклад двух механизмов массопереноса при сушке – диффузию связанной влаги за счет капиллярных явлений и фазовые переходы на границах жидкой и газообразной фаз. Показано, что распределения по сечению влагосодержания, значения интенсивности фазовых переходов и локальных коэффициентов внутреннего переноса жидкой фазы в рассмотренных режимах конвективной сушки тканого материала существенно неоднородны и изменяются со временем. Математическая модель и результаты ее исследования могут быть использованы при выборе эффективных режимов конвективной сушки различных тканых материалов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_s, B_s, C_s	коэффициенты в формуле Антуана
a	коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$
a_m	коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$
a_0	коэффициент уравнения политермы сорбции

B	индивидуальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{кг К})$
c	теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг К})$
D	коэффициент бинарной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
f	функция политермы сорбции
H	толщина ткани, м
j	поток массы пара, обусловленный фазовыми переходами, отнесенный к единице времени и единице площади, $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$
K_{j3}	коэффициент проницаемости j -й фазы при полном насыщении пористой системы, м^2
k	коэффициент уравнения политермы сорбции
L	скрытая теплота парообразования, $\text{Дж}/\text{кг}$
p	давление, Па
R	универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль К})$
s_{ij}	удельная поверхность раздела фаз i и j , м^{-1}
T	температура, К
t	время, с
u	влагосодержание, $\text{кг}/\text{кг}$
u_{SO}	максимальное гигроскопическое содержание при $T=293 \text{ К}$, $\text{кг}/\text{кг}$
V'_2	молярный объем жидкости, $\text{м}^3/\text{моль}$
v	скорость, $\text{м}/\text{с}$
w	диффузионная скорость, $\text{м}/\text{с}$
x	координата, перпендикулярна поверхности ткани, м
α	объемное содержание фазы
$\alpha^{\text{Г}}$	коэффициент теплоотдачи на внешней границе образца, $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{К})$
α_{ST}	коэффициент уравнения политермы сорбции
ε	критерий фазовых переходов
κ_2	коэффициент в формуле Дальтона
λ	коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м К})$
μ	вязкость, Па с
ρ	плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
φ	относительная влажности воздуха
χ	концентрация пара в парогазовой среде
Ψ_i	относительная проницаемость i -й фазы

ИНДЕКСЫ

1, 2, 3	газообразная, жидкая и твердая фазы
0	начальное состояние
lg	газовая компонента
atm	атмосферное
1V	пар
av	среднее
c	среда сушильного агента
МГ	максимальное гигроскопическое влагосодержание
p	при постоянном давлении

sat	состояние насыщения
V	при постоянном объеме
°	истинное значение физической величины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сажин Б.С., Кошелева М.К., Сажина М.Б. Процессы сушки и промывки текстильных материалов / Под ред. Б. С. Сажина. М.: ФГБОУ ВПО Московский государственный университет дизайна и технологий, 2013.
2. Romankov P.G. Theory and practice of drying and adsorption // Theor. Found. Chem. Eng. 1987. V. 21. № 1. P. 9. [Романков П. Г. Теория и практика промывки и адсорбции // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 9.]
3. Романков П.Г. Актуальные задачи теории и практики адсорбционных процессов. Адсорбенты, их получение, свойства и применение // Сб. тр. IV Всесоюзного совещания по адсорбентам / Акад. наук СССР. Отделение общей и технической химии. Л.: Наука, 1978. С. 170.
4. Романков П.Г., Курочкина М.И. Гидромеханические процессы химической технологии. Л.: Химия, 1974.
5. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1973.
6. Павлюкевич Н.В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах // Сб. тр. Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАНБ. Минск, 2003. С. 140.
7. Алиев Р.З., Романков П.Г., Медведев А.А. Флуктуационно-релаксационная диффузионная модель пористой среды, уравнения нестационарного переноса // Сб. тр. Акад. наук СССР. Отделение общей и технической химии. Л.: Наука, 1965. С. 147.
8. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
9. Whitaker S. Simultaneous Heat, Mass and Momentum Transfers in Porous Media // A Theory of Drying. Advances of Heat Transfer. 1977. V. 13. P. 119.
10. Гринчик Н.Н., Акулич П.В., П.С. Куц П.С., Павлюкевич Н.В., Терехов В.И. К проблеме неизотермического массопереноса в пористых средах // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 6. С. 129. [Grinchik, N.N., Akulich, P.V., Kuts, P.S. Terechov V.I. On the problem of nonisothermal mass transfer in porous media. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2003. V. 76. № 6. P. 129.]. <https://doi.org/10.1023/B:JOEP.0000012041.81528.02>
11. Johann G., Silva E., Lima O.C., Pereira, N. Mathematical modeling of a convective textile drying process // Brazilian J. of Chem. Eng. 2014. V. 31. № 4. P. 959. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140314s00002685>
12. Etemoglu A.B., Ulcay Y., Can M., Avci, A. Mathematical modelling of combined diffusion of heat and mass transfer through fabrics // Fib. Polymers. 2009. V. 10. № 2. P. 252. <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0252-0>
13. Lee H.S., Carr W.W., Beckham H.W., Leisen, J. A model of through-air drying of tufted textile materials // Int. J. Heat Mass. Transfer. 2002. V. 45. № 2. P. 357. [https://doi.org/10.1016/s0017-9310\(01\)00130-2](https://doi.org/10.1016/s0017-9310(01)00130-2)
14. Li Yi., Zhu Q., Yeung K. Influence of thickness and porosity on coupled heat and liquid moisture transfer in porous textiles // Text. Res. J. 2002. V. 72. № 5. P. 435. <https://doi.org/10.1177/004051750207200511>
15. Wang S., Zhang H., Chen H., Zhong Y., Yue X. A numerical model of the open-width coupling drying process for cotton fabrics based on the theory of heat and mass transfer in porous media // Text. Res. J. 2019. V. 90. № 13–14. P. 1639. <https://doi.org/10.1177/0040517519891706>
16. Дорняк О.Р., Кошелева М.К. Математическая модель сушки тканых материалов // Тез. Док. 15 Минский меж. форум по тепло- и массообмену. Минск, 2016. С. 120.
17. Kononov V.I., Romankov P.G., Sokolov V.N., Pasako A. P. Approximate models of the kinetics of convective drying of thin materials // Theor. Found. Chem. Eng. 1975. V. 9 № 4. P. 501. [Коновалов В.И., Романков П.Г., Соколов В.Н., Пасяко А.Р. Приближенные модели кинетики конвективной сушки тонких материалов // Теорет. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 4. С. 501.]
18. Олышанский А.И., Марущак А. С. Новый метод расчета кинетики процесса сушки тканей // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2021. № 1. С. 72.
19. Kosheleva M.K., Belgorodsky V.S., Kulov N.N. Analytical review of the materials of the international scientific and technical symposium Improving energy efficiency and environmental safety of processes and devices of chemical and related industries, dedicated to the 110th anniversary of A. N. Planovsky // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 3. P. 267. [Кошелева М.К., Белгородский В.С., Кулов Н.Н. Аналитический обзор материалов международного научно-технического симпозиума Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности, посвященного 110-летию А. Н. Плановского // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 267.]
20. Kosheleva M.K., Dorniyak O.R., Maklusova M.S. Modeling of kinetics of drying process of polycapromide granules considering its sorption properties. IDS2018. Proceedings 21st International Drying Symposium. 2018. С. 387. <https://doi.org/10.4995/ids2018.2018.7553>
21. Kosheleva M.K., Meshalkin V.P., Dorniyak O.R. Mathematical modeling of heat and mass transfer in the drying of granules used as a support for a nickel catalyst // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 3. P. 339. <https://doi.org/10.31857/S0040357121030258> [Кошелева М.К., Мешалкин В.П., Дорняк О.Р. Математическое моделирование тепло- и массопереноса при сушке гранул носителя для никелевого катализатора // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 339.]
22. Дорняк О.Р., Усачев А.М., Шмитько Е.И., Аль Сарраджи С. Х.М. Математическое моделирование тепло- и массопереноса при адсорбционно-контактной сушке керамических материалов (математическая модель) // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2013. № 89. С. 655.

23. Patankar S. V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Sciences, Hemisphere, New York, 1980. [Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984.].
24. Цимерманис Л.Х.Б. Сорбция, структурообразование, массоперенос (термодинамика влажного тела). М.: Алекс, 2006.
25. Kosheleva M.K., Dornyak O.R., Novikova T.A. The research of the sorption properties of cotton fabrics in the technological operations of finishing // Izv. universities. Technology of the textile industry. 2016. V. 363. № 3. P. 242. [Кошелева М.К., Дорняк О.Р., Новикова Т.А. Исследование сорбционных свойств хлопчатобумажных тканей в технологических операциях отделки // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2016. Т. 363. № 3. С. 242.].

УДК 561.42

ЭРОЗИОННАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОЧИСТКА КАТОДНОЙ ЛЕНТЫ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ТИПА NMC

© 2024 г. О. М. Градов*, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин

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

** e-mail: lutt.plm@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Предложен метод очистки катодной фольги отработанного литий-ионного аккумулятора от катодного материала с помощью ультразвука. Разработана общая схема компоновки устройств с анализом взаимодействия всех основных узлов конструкции. В основу метода положен эффект кавитационной ультразвуковой эрозии твердых тел, помещенных в жидкость, которая находится под воздействием ультразвука. Получено выражение для глубины слоя покрытия, который удаляется с ленты при однократном прохождении всей ее длины через все зоны кавитации устройства. Выполнен аналитический и численный анализ зависимости скорости очистки от интенсивности ультразвука, его частоты, скорости движения ленты и других параметров схемы. Экспериментально показана возможность эффективной очистки алюминиевой фольги от катодного материала литий-ионного аккумулятора типа NMC.

Ключевые слова: ультразвуковая очистка, кавитационная эрозия, литий-ионные аккумуляторы, катодный материал, алюминиевая фольга

DOI: 10.31857/S0040357124010057, **EDN:** ZEBNYI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение литий-ионных аккумуляторов носит практически повсеместный характер в условиях массового использования электронных устройств и оборудования (например, сотовых телефонов, ноутбуков, электромобилей и т. д.). Литий-ионные аккумуляторы состоят из четырех основных компонентов: катода, анода, пористого сепаратора, пропитанного электролитом, и металлического корпуса. Катод состоит из активного материала, проводника, связующего компонента и токоприемника Al. При этом активный материал чаще всего представляет собой литийсодержащий оксидный материал и может содержать большое количество ценных элементов, таких как Co, Ni, Mn, Li, Al, Cu, Fe. По этой причине катоды литий-ионных аккумуляторов с истекшим сроком службы относятся к вторичным ресурсам, объем которых сравним с запасами ископаемого сырья [1–3]. К тому же при ненадлежащей утилизации отходы отработанных аккумуляторов могут представлять опасность для окружающей среды и человека, так как содержат токсичные органические вещества.

На сегодняшний день существует целый ряд процессов рециркуляции ценных металлов из

отработанных литий-ионных аккумуляторов, включая механические, термические методы обработки и гидрометаллургию [4–12]. Процесс рециклинга аккумуляторов можно разделить на несколько основных этапов: разрядка и демонтаж; отделение активных материалов от подложки; выщелачивание металлов из катодно-активных материалов; извлечение и разделение металлов из раствора выщелачивания с получением готового продукта. Анодный материал можно без труда отделить от медной фольги механическими методами ввиду непрочного сцепления графита с фольгой. Напротив, адгезия между катодным материалом и алюминиевой фольгой сильнее, что усложняет процесс разделения этих двух материалов [13]. В литературе предложены некоторые подходы, которые позволяют отделить катодный материал от алюминиевой фольги [14–17]. Авторы работы [18] предложили использовать нагретую ионную жидкость для эффективного растворения поливинилиденфторида (ПВДФ), который используется для связывания катодного материала и фольги. В работе [19] также использовали нагретый растворитель для отделения активного материала от алюминиевой подложки. Исследована технология криогенного измельчения для извле-

чения катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов [20]. Однако эффективность предложенных методов недостаточна для широкого применения. Потери катодных материалов могут достигать 10%, а качество очистки фольги недостаточно для ее повторного использования. Кроме того, большинство предложенных методов не позволяют реализовать непрерывный процесс на практике, что увеличивает стоимость разделения и усложняет процесс переработки.

При совершенствовании традиционных подходов к переработке отходов литий-ионных аккумуляторов были разработаны новые перспективные методы [20–24], обеспечивающие высокую селективность, низкое потребление энергии в непрерывном режиме, экономическую эффективность и высокую технологичность. Применение ультразвукового (УЗ) воздействия может решить одну из наиболее трудных задач очистки алюминиевой фольги от катодного материала. С помощью УЗ кавитационной эрозии этот материал можно снять с подложки в обычной водной среде в виде порошка, размер частиц которого можно регулировать, и в дальнейшем использовать его надлежащим образом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электрическая мощность W_T , которую потребляют из сети различные ультразвуковые устройства, отличается от той акустической мощности W , которую с помощью различных преобразователей, датчиков, гидрофонов удается ввести внутрь жидкой среды, используемой в таких устройствах. С помощью коэффициента полезного действия η эту связь можно выразить формулой $W = \eta W_T$. Передача энергии в жидкую среду осуществляется, например, с помощью пьезо-керамической пластины, поверхность которой площадью S_p испытывает под воздействием электрического сигнала перемещение вдоль нормали, вызывая движение жидкости поблизости, величина смещения элементов которой $\xi(t)$ зависит от времени t по закону, задаваемому поверхностью пластины. В случае, когда это перемещение осуществляется по гармоническому закону с частотой ω , для $\xi(t)$ можно использовать следующее выражение:

$$\xi(t) = \xi_m \cos \omega t. \quad (1)$$

Если параметры среды позволяют колебаниям распространяться в жидкости в виде волнового процесса со скоростью c_s , то плотность потока акустической энергии q_a , идущего от пьезопластины по нормали к ее поверхности, определяется с помощью (1) следующей формулы:

$$q_a = \rho \xi_m^2 \omega^2 c_s / 2. \quad (2)$$

С другой стороны, эта же плотность потока равна величине W/S_p . Отсюда получается следующая связь между амплитудой колебаний ξ_m и мощностью W_T :

$$\xi_m = \left\{ 2\eta W_T / (\rho \omega^2 c_s S_p) \right\}^{1/2}. \quad (3)$$

Акустическое давление P_a связано с амплитудой ξ_m известным соотношением $P_a = \xi_m \rho \omega c_s$ [27]. С помощью (3) его также можно выразить через входную мощность W_T соотношением:

$$P_a = \left\{ 2\eta W_T \rho c_s / S_p \right\}^{1/2}. \quad (4)$$

Приведенные формулы дают возможность проводить все последующие расчеты с использованием величины расходуемой электрической мощности и параметров системы, что создает определенные удобства при проведении оценок в процессе разработки практических схем.

Применение эрозионных возможностей кавитации для целей очистки твердой поверхности основывается на способности кавитационных пузырьков схлопываться и генерировать ударные волны, которые своим воздействием вызывают разрушения встречающихся на их пути препятствий [27]. Зная основные закономерности этого явления, можно рассчитать скорость эрозии, определить оптимальные геометрические размеры и дистанцию облака кавитационных пузырьков до обрабатываемого материала, найти наилучшие соотношения параметров излучения для обеспечения ожидаемых выходных характеристик процесса УЗ очистки.

При захлопывании кавитационной полости давление на ее поверхности может достигать очень больших значений. При этом полость излучает сферические возмущения конечной амплитуды, образующие при распространении в жидкости ударные волны, которые обуславливают воздействие кавитации на различные вещества и структуры. Для более детального рассмотрения этого воздействия рассмотрим одиночный кавитационный пузырек, расположенный на расстоянии $z = z_0$ от обрабатываемой плоской поверхности, которая размещена в точке $z = 0$ по оси OZ вдоль направления нормали (рис. 1). В момент времени $t = 0$ радиус пузырька равен $R_{\min}$, при этом давление на его поверхности достигает максимального значения $P_{\max}$. Возникающая сферическая ударная волна с радиусом $R(t)$ изображена на рис. 1 пунктирной линией. Вся картина ее движения в жидкости определяется при этом всего двумя параметрами: плотностью жидкости ρ и энергией, сосредоточенной первоначально в пузырьке и выделяющейся при распространении ее фронта. При удалении фронта ударной

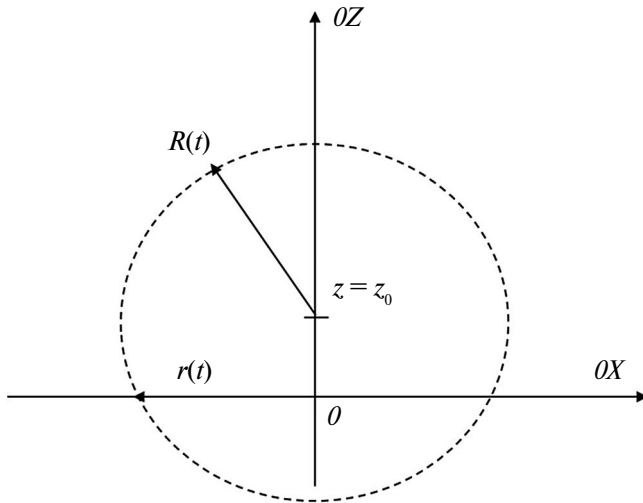


Рис. 1. Схема воздействия сферической ударной волны от кавитационной полости на плоскую поверхность твердого тела.

волны от центра схлопывающегося кавитационного пузырька скачок давления на нем уменьшается в результате перераспределения по поверхности сферы. Из рис. 1 видно, что на фронте ударной волны перепад давления станет меньше предела текучести σ_T катодного материала для $R(t) \leq R_c$, где R_c определяется из условия:

$$P_c \equiv \frac{R_{\min}^2}{R_c^2} P_{\max} = \sigma_T, R_c = R_{\min} \sqrt{\frac{P_{\max}}{\sigma_T}}. \quad (5)$$

В формуле (5) величина P_c представляет собой, согласно [23], давление в кавитационном пузырьке, обладающим радиусом R_c .

Таким образом, эрозия идет до момента времени t_c , когда $R(t_c) = R_c$. Очевидно, что в ней принять участие могут только те кавитационные пузырьки с равновесным радиусом R_0 , которые расположены ближе к обрабатываемой поверхности, чем расстояние R_c от него, т. е. для $R_0 \leq R_c$. С другой стороны, размер образующейся каверны не может в диаметре превышать величину $2R_c$. Если плотность зародышей пузырьков, то есть их количество в единице объема, обозначить через κ , то в столбике жидкости с единичной площадью на поверхности мишени и высотой ΔL их будет находиться $\Delta n = \kappa \Delta L$. После схлопывания каждый из пузырьков с помощью ударной волны, разрушающей поверхность катодного материала, создаст каверну, величина которой будет зависеть от R_0 и R_c . Объем этой каверны V , ограниченной плоскостью катодного материала и сегментом сферы радиусом R_c с центром в точке на высоте z_0 от поверхности мишени, определяется интегралом (см. рис. 1):

$$V = 2\pi \int_0^{\vartheta} d\vartheta \sin \vartheta \int_{R_c}^R dr r^2,$$

$$\vartheta_c = \arccos \frac{z_0}{R_c}, R_l = R_c - \frac{z_0}{\cos \vartheta}. \quad (6)$$

В результате интегрирования получается выражение:

$$V \equiv V(z_0) = 2\pi R_c^2 z_0 \left\{ \ln \frac{R_c}{z_0} - \frac{2}{3} + \frac{z_0}{R_c} - \frac{z_0^2}{3R_c^2} \right\}. \quad (7)$$

Как и следовало ожидать, размер каверны зависит от высоты z_0 , на которой зародыш появился над поверхностью катодного материала. В столбике жидкости высотой Δz_0 с единичным по площади основанием находится $\kappa \Delta z_0$ зародышей, которые создадут каверны общим объемом ΔV , величина которого имеет вид:

$$\Delta V = 2\pi R_c^2 z_0 \left\{ \ln \frac{R_c}{z_0} - \frac{2}{3} + \frac{z_0}{R_c} - \frac{z_0^2}{3R_c^2} \right\} \Delta z_0. \quad (8)$$

После интегрирования по всем значениям z_0 , приводящим к образованию каверн, т. е. в диапазоне $0 \leq z_0 \leq R_c$, можно определить общий объем каверн, который создает кавитация, а зная плотность выброшенного катодного материала ρ_M , определить массу M эродированного материала:

$$M = 5 \frac{\pi}{6} L_c^4 S \rho_M. \quad (9)$$

Здесь S – общая площадь поверхности обработанного катодного материала. Масса M , определенная по этой формуле, выбрасывается за время, меньшее одной четверти периода колебаний ультразвука в момент, когда завершается период разрежения и начинается сжатие. За время, равное продолжительности N таких периодов, она увеличится в N раз, т. е. с точностью до периода колебаний $T = 2\pi/\omega$ растет линейно со временем, так что для полной массы M_T можно записать:

$$M_T = \frac{M \tau}{T} = \frac{5}{12\pi} \left(\frac{P_a}{3P_0} \right)^4 \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 \times \times R_0^4 S \omega \tau \kappa \rho_M, R_0 = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{P_a}{\rho}}. \quad (10)$$

Здесь τ – текущее время, единица измерения которого превышает период УЗ колебаний T . Видно, что масса эродируемого катодного материала чувствительна даже к небольшим изменениям акустического давления. Если считать, что материал удаляется эрозией с алюминиевой фольги равномерно, то есть $M_T = \rho_M S \delta_c$, где δ_c – глубина эрозии, то за время τ толщина удаленного слоя катодного материала будет определяться формулой:

$$\delta_c = \frac{5}{12\pi} \left(\frac{P_a}{3P_0} \right)^4 \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 R_0^4 \kappa \omega \tau = \frac{15}{4\pi} \left(\frac{P_a}{3P_0} \right)^6 \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 \frac{P_0^2}{\omega^3 \rho^2} \kappa \tau. \quad (11)$$

Таким образом, с помощью кавитационной эрозии, возбуждаемой ультразвуком, можно осуществить процесс утилизации наиболее трудоемких элементов отработанных источников электрического питания. Одна из возможных общих схем этого процесса представлена на рис. 2. Устройство представляет собой емкость, наполненную жидкостью, к двум противоположным сторонам которой присоединены УЗ преобразователи в виде плоских пластин магнитоstrictionного или пьезоэлектрического типа. Обрабатываемая лента движется между ними с помощью валов, причем это движение может быть закольцовано. В зависимости от величины мощности, прикладываемой к пластинам, внутри жидкости могут возникать области кавитации различного размера. Проходя через них, поверхности обрабатываемой катодной ленты будут испытывать кавитационную эрозию, т. е. частицы ленты при определенных условиях будут вырваны с ее поверхности и начнут скапливаться в ней в нарастающем количестве. Этот

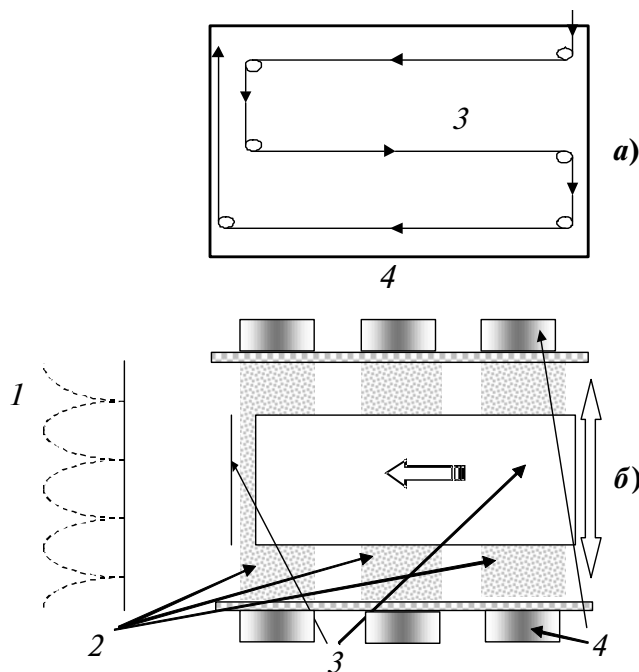


Рис. 2. Схема УЗ кавитационной очистки катодных лент компактных источников электропитания: а) — вид сбоку; б) — вид сверху. 1 — распределение интенсивности ультразвука в пространстве между пьезопластинами; 2 — местоположение областей кавитации; 3 — катодная лента, подвергаемая УЗ очистке; 4 — позиции пьезоэлектрических пластин.

процесс предполагается продолжать до полной очистки поверхности ленты.

Поскольку пространственная структура акустического давления в устройстве имеет вид стоячей волны, то для определения связи ширины полосы с кавитацией протяженностью l_c с пороговым значением акустического давления P_{th} , при превышении которого в жидкости возникает кавитация, можно записать следующее уравнение:

$$P_a \cos \frac{l_c \omega}{c_S} = P_{th};$$

$$l_c = \frac{c_S}{\omega} \arccos \frac{P_{th}}{P_a}. \quad (12)$$

Величина P_{th} является характеристикой жидкости и зависит от ее состава и состояния [27], как и плотность зародышей пузырьков, т. е. их количество в единице объема, обозначенное символом k .

Представленная схема отражает упрощенный вариант рассматриваемого процесса кавитационной очистки с помощью ультразвука. Но она содержит все основные элементы конструкции и позволяет рассчитать наиболее важные характеристики соответствующего устройства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катод был получен из литий-ионного аккумулятора типа NMC18650 (АО “Энергия”, Россия). Эксперимент по ультразвуковой очистке алюминиевой фольги от катодного материала был проведен в дистиллированной воде и 1 М водном растворе лимонной кислоты при температуре от 20 до 70°C. Для проведения экспериментов использовался ультразвуковой генератор 28–35 С (“Град-Технология”, Россия) частотой 35 кГц и регулируемой мощностью. На рис. 3 представлена схема экспериментальной установки.

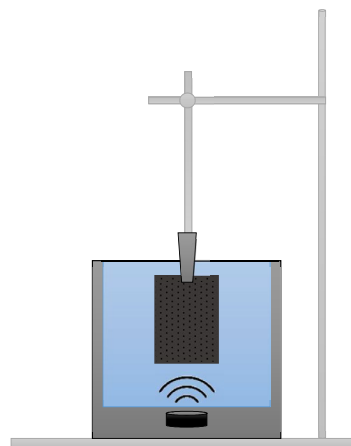


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для изучения очистки алюминиевой фольги от катодного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При движении катодной ленты длиной L_c со скоростью w_c каждый линейный в направлении перпендикулярном движению элемент ее поверхности будет находиться под воздействием кавитации время t_c , которое, очевидно, меньше величины L_c/w_c , соответствующей времени прохождения всей ленты мимо позиции старта ее начального края. Это связано с тем, что область кавитации занимает не весь объем жидкости, так что движущаяся лента пересекает попеременно полосы с кавитацией протяженностью l_c и без нее. Если полосы с кавитацией одинаковы и их число обозначить через n_c , то при одноразовом прохождении ленты через них для t_c можно записать выражение:

$$t_c = n_c l_c / w_c. \quad (13)$$

Поэтому за один проход ленты через все области кавитации продолжительностью L_c/w_c глубина эрозии δ , согласно (6) и (7), определяется формулой:

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{5}{12\pi} \left(\frac{P_a}{3P_0} \right)^4 \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 R_0^4 \kappa \omega t_c = \\ &= \frac{15}{4\pi} \left(\frac{P_a}{3P_0} \right)^6 \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 \frac{\kappa P_0^2}{\omega^3 \rho^2} \frac{n_c l_c}{w_c}. \end{aligned} \quad (14)$$

Формулу (14) можно переписать с помощью соотношения (4) для получения более наглядной связи между параметром УЗ утилизации и используемой электрической мощностью:

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{5\kappa}{64\pi} \frac{W_T^3}{W_0^3} \left(\frac{P_0}{\sigma_T} \right)^2 \frac{P_0^2}{\omega^3 \rho^2} \frac{n_c l_c}{w_c}; \\ W_0 &= \frac{9S_P P_0^2}{16\eta \rho c_S}. \end{aligned} \quad (15)$$

Очевидно, что для равномерного удаления покрытия с ленты необходимо обеспечить такой режим ее движения, при котором вся поверхность проходит все полосы кавитации. При этом толщина покрытия уменьшается на величину δ , определяемую выражениями (14) и (15). Как видно из этих соотношений, значение δ можно регулировать изменением амплитуды ультразвука, его частоты, а также скорости движения ленты. На рис. 4 некоторые из этих зависимостей представлены для следующих типичных значений параметров рассматриваемого процесса: $P_0 = 0.1$ Мпа; $n_c = 5$; $w_c = 0.1$ м с⁻¹; $P_a = 0.5$ Мпа; $c_S = 10^3$ м с⁻¹; $\rho = 10^3$ кг м⁻³; $S_P = 0.03$ м²; $\sigma_T = 2$ Мпа; $\omega_0 = 2 \cdot 10^5$ Гц; $\kappa = 10^{10}$ м⁻³; $\eta = 0.3$.

Здесь использованы следующие обозначения: $z = W_T/W_0$; $\Omega = \omega/\omega_0$.

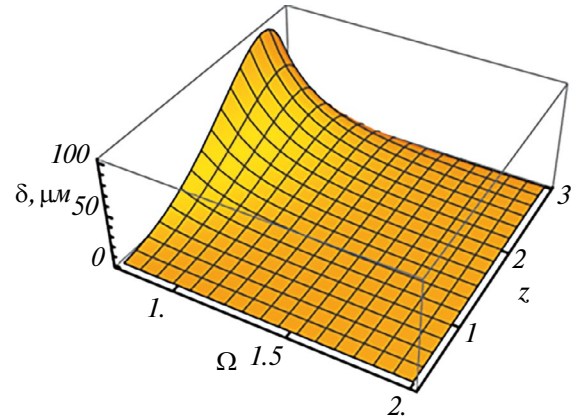


Рис. 4. Зависимость глубины слоя удаляемого покрытия в процессе УЗ кавитационной очистки катодных лент литий-ионных аккумуляторов от частоты и мощности УЗ при однократном прохождении всей ленты через области кавитации.

Как это следует из рис. 4, глубина удаленного слоя δ_c при однократном пропускании очищаемой ленты через области кавитации уменьшается при увеличении частоты ультразвука. Это связано с соответствующим падением ударной силы воздействия от схлопывания кавитационного пузырька и синхронным уменьшением его равновесного радиуса. В то же время эта глубина существенно возрастает при увеличении акустического давления. Такая высокая чувствительность в этой зависимости может оказаться весьма полезной при тонкой настройке выходных параметров процесса. Вполне понятная обратная пропорциональность величины δ скорости движения ленты также может быть использована для оптимизации характеристик рассматриваемой схемы утилизации компактных источников электрического питания. Из рис. 4 также видно, что проявление зависимости размера полосы с кавитацией l_c (12) от величины акустического давления становится все более заметным при уменьшении частоты для тех же фиксированных значений параметров устройства.

На рис. 5 представлены результаты серии экспериментов очистки алюминиевой фольги с использованием УЗ кавитационной эрозии, демонстрирующие возможность управления процессом очистки катодной ленты литий-ионного аккумулятора типа NMC. Время, необходимое для полной очистки алюминиевой фольги, снижается с увеличением мощности ультразвукового воздействия со 150 до 9 мин. Однако при увеличении мощности свыше 55 Вт алюминиевая фольга начинает разрушаться и дробиться до металлического алюминиевого порошка. Поэтому оптимальная мощность была определена на уровне 44 Вт.

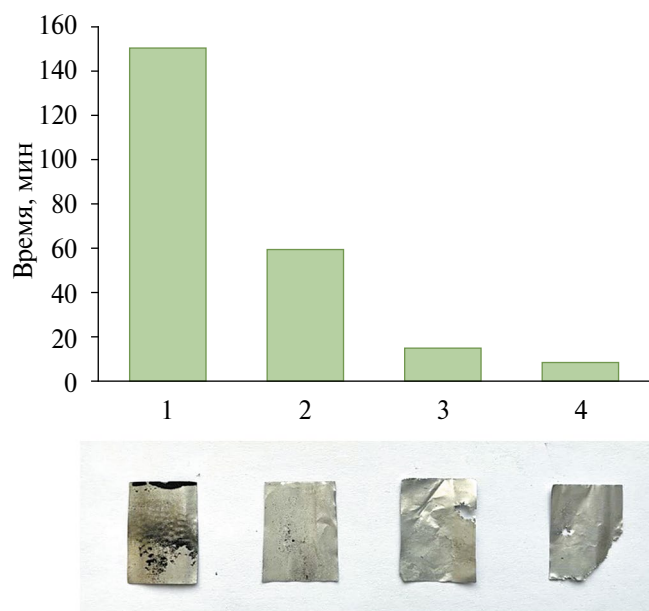


Рис. 5. Время полной очистки алюминиевой фольги от катодного материала в зависимости от мощности ультразвукового генератора, Вт: 1–33; 2–44; 3–55; 4–66. Температура 20 °С.

Применение УЗ кавитационной эрозии для очистки алюминиевой фольги от катодного материала позволило диспергировать частицы катода, тем самым уменьшая размер частиц и увеличивая удельную поверхность. Эти характеристики благоприятны для последующего процесса выщелачивания с целью извлечения ценных металлов из катодных материалов.

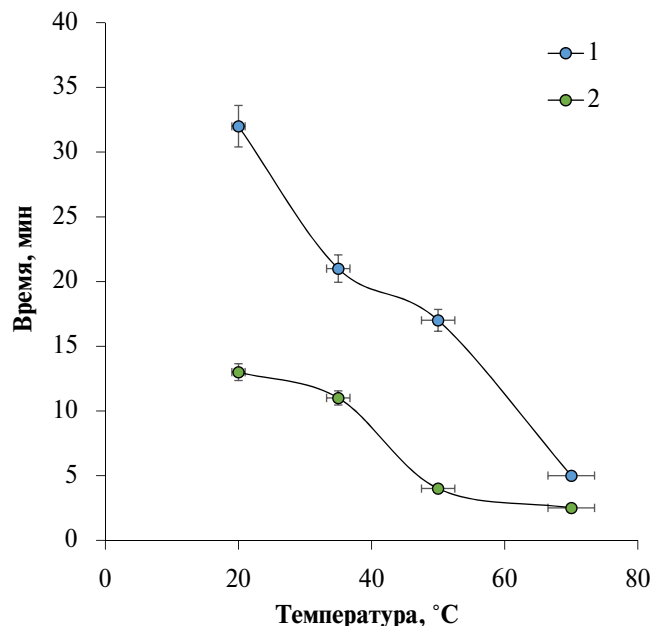


Рис. 6. Время полной очистки алюминиевой фольги от катодного материала в 1 М растворе лимонной кислоты в зависимости от температуры при мощности, Вт: 1–33; 2–44.

Экспериментально исследовано влияние температуры на время очистки алюминиевой фольги от катодного материала (рис. 6). Из рис. 6 видно, что эффективность отслаивания катодного материала от фольги увеличивается с ростом температуры. Это можно объяснить тем, что увеличивается растворимость полимерного связующего материала (ПВДФ), который используется для связывания частиц активного материала друг с другом и с алюминиевой фольгой; в растворе лимонной кислоты. К тому же при увеличении мощности время, требуемое для полного отслоения катода от фольги, уменьшается. Исходя из полученных данных видно, что увеличение мощности УЗ воздействия сокращает время очистки алюминиевой фольги от катодного материала, поскольку с увеличением мощности усиливается кавитация. Таким образом, эффективная очистка алюминиевой фольги от катодных материалов происходит в результате растворения связующего материала в сочетании с кавитацией под действием ультразвука.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ультразвука для снятия катодного материала с алюминиевого токоприемника отработанных литий-ионных аккумуляторов является экологичным и эффективным методом восстановления наиболее сложных для обработки деталей, подлежащих утилизации химических источников тока. Многообразные свойства ультразвука и многочисленные способы его применения не оставляют сомнения в том, что его полезные возможности способны проявить себя и на других этапах рассматриваемого восстановительного процесса. В результате этого становится реалистичной перспектива разработки общей схемы рекультикации непригодных для дальнейшей эксплуатации источников тока, в которой на всех этапах восстановления основным действующим средством воздействия выступает ультразвук. Создание таких унифицированных систем должно повысить экономичность, а также упростить и сделать более компактным и качественным всю процедуру переработки полного набора деталей, отработавших свой срок литий-ионных аккумуляторов.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

W_T	сетевая электрическая мощность, которую потребляют ультразвуковые устройства
W	акустическая мощность, которая вводится внутрь жидкой среды

η	коэффициент полезного действия
S_p	площадь поверхности пьезокерамической пластины
$\xi(t)$	поблизости, величина смещения элементов жидкости
t	от времени частота колебаний пьезокерамической пластины
c_s	скорость распространения волнового процесса в жидкости
q_a	плотность потока акустической энергии
P_a	акустическое давление в жидкости
ξ_m	амплитудой волнового процесса в жидкости
ρ	плотность жидкости
z_0	расстояние от кавитационного пузырька до обрабатываемой плоской поверхности
$R_{\min}$	минимальное значение радиуса кавитационного пузырька
$P_{\max}$	максимальное значение давления на поверхности кавитационного пузырька
σ_T	предел текучести катодного материала
P_c	критическое значение давления в кавитационном пузырьке, обладающим радиусом R_c
R_c	критическое значение радиуса кавитационного пузырька, когда на фронте ударной волны перепад давления становится равным пределу текучести σ_T катодного материала
R_0	равновесный радиус кавитационного пузырька
κ	плотность зародышей пузырьков в жидкости
V	объем каверны на поверхности катодного материала
M	масса эродированного материала
S	общая площадь поверхности обработанного катодного материала
τ	текущее время
T	период ультразвуковых колебаний
δ_c	глубина эрозии
P_{th}	пороговое значение акустического давления, при превышении которого в жидкости возникает кавитация
l_c	протяженность ширины полосы с кавитацией
w_c	скорость движения катодной ленты длиной
ПВДФ	поливинилиденфторид
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future // *Materials Today*. 2015. V. 18. № 5. P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mat-tod.2014.10.0402>.
2. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R. et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // *Nature*. 2019. № 575. P. 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-53>.

3. Xie J., Lu Y.-C. A Retrospective on Lithium-Ion Batteries // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 2499. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-94>.
4. Torkaman R., Asadollahzadeh M., Torab-Mostaedi M., Ghanadi Maragheh M. Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 186. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.0235>.
5. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable recycling technology for li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 14. P. 7020–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b005356>.
6. Ma Y., Svärd M., Xiao X., Gardner J.M., Olsson R.T., Forsberg K. Precipitation and crystallization used in the production of metal salts for li-ion battery materials: a review // *Metals*. 2020. V. 10. № 12. P. 1609. <https://doi.org/10.3390/met101216097>.
7. Kim K., Raymond D., Candeago R., Su X. Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 6554. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26814-78>.
8. Jin S., Mu D., Lu Z., Li R., Liu Z., Wang Y., Tian S., Dai C. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: urgent status and technology advances // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 340. P. 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.1305359>.
9. Jung J.C.-Y., Sui P.-C., Zhang J. A Review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments // *J. Energy Storage*. 2021. V. 35. P. 102217. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.10221710>.
10. Lei S., Sun W., Yang Y. Solvent Extraction for Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries // *J. Hazard Mater.* 2022. V. 424. P. 127654. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.12765411>.
11. Qin L., Di J., He Y. Efficient synthesis of furfuryl alcohol from corncob in a deep eutectic solvent system // *Processes*. 2022. V. 10. P. 1873. <https://doi.org/10.3390/pr1009187312>.
12. Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A. A. Kinetics of ultrasonic dissolution of metal oxide powder for different spatial combinations of the cavitation region and eckart acoustic flow // *Theor Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 255–264. <https://doi.org/10.1134/S004057952303006513>.
13. Zhang T., He Y., Ge L., Fu R., Zhang X., Huang Y. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. V. 240. P. 766–771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.00914>.
14. Chen L., Tang X., Zhang Y., Li L., Zeng Z., Zhang Y. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 108. P. 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.01015>.
15. Li J., Shi P., Wang Z., Chen Y., Chang C.-C. A Combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries // *Chemosphere*. 2009. V. 77. P. 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.04016>.
16. Wang M., Tan Q., Liu L., Li J. Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from

- spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt // *ACS Sustain Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 8287–8294. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b0669417>.
17. Zou H., Gratz E., Apelian D., Wang Y. A Novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries // *Green Chemistry*. 2013. V. 15. P. 1183. <https://doi.org/10.1039/c3gc40182k18>.
 18. Zeng X., Li J. Innovative application of ionic liquid to separate anode and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries // *J. Hazard Mater.* 2014. V. 271. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.00119>.
 19. Gu K., Chang J., Mao X., Zeng H., Qin W., Han J. Efficient separation of cathode materials and anode foils from spent lithium batteries with glycerol heating: a green and unconventional way // *J. Clean Prod.* 2022. V. 369. P. 133270. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.13327020>.
 20. Wang H., Liu J., Bai X., Wang S., Yang D., Fu Y., He Y. Separation of the cathode materials from the anode foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding // *Waste Management*. 2019. V. 91. P. 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.05821>.
 21. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Dissolution of metal oxides in a choline chloride – sulphosalicylic acid deep eutectic solvent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. P. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S004057952104037022>.
 22. Ijardar S.P., Singh V., Gardas R.L. Revisiting the physicochemical properties and applications of deep eutectic solvents // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 1368. <https://doi.org/10.3390/molecules2704136823>.
 23. Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Modelling of the erosive dissolution of metal oxides in a deep eutectic solvent – choline chloride/sulfosalicylic acid – assisted by ultrasonic cavitation // *Metals*. 2021. V. 11. P. 1964. <https://doi.org/10.3390/met1112196424>.
 24. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. A deep eutectic solvent based on choline chloride and sulfosalicylic acid: properties and applications // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. P. 371–379. <https://doi.org/10.1134/S004057952103024625>.
 25. Milevsky N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extractive Separation of Co/Ni pair with the deep eutectic solvent aliquat 336/Timol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 45–52. <https://doi.org/10.1134/S0040579522010080>.
 26. Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 207. P. 105777. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.10577727>.
 27. Flynn H. G. *Physics of Acoustic Cavitations in Liquids* // *Physical acoustics – Principles and methods*. NY.: Academic Press, 1964, P. 376.

УДК 66.069.832: 534-8

ТРЕХМЕРНАЯ ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ PM2.5 В ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЯХ

В. Н. Хмелёв, А. В. Шалунов, Р. Н. Голых

*Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО “Алтайский государственный
технический университет им. И. И. Ползунова”, г. Бийск, Россия*

e-mail: eegrn@bti.secna.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Эффективность существующих пылеуловителей для частиц размером PM2.5, представляющих значительную опасность для здоровья человека и обнаруживаемых в местах, ранее считавшихся свободными от таких частиц, сводится к нулю. Один из наиболее эффективных способов укрупнения частиц для повышения эффективности существующих пылеуловителей – принудительная ультразвуковая коагуляция аэрозолей. Однако ультразвуковая коагуляция является эффективной лишь, начиная с размеров частиц 5...10 мкм и более. Поэтому проведенные авторами исследования направлены на поиск и теоретическое обоснование возможностей повышения эффективности коагуляции PM2.5 за счет создания условий формирования трехмерных нелинейных эффектов – вихревых течений и турбулентных возмущений. Предложена численная модель ультразвуковой коагуляции с учетом данных эффектов. Проведенный численный анализ модели на примере аэрозоля PM2.5 позволил установить, что наиболее эффективно коагуляция реализуется в резонансных акустических полях, в которых вихревые течения и турбулентные возмущения обладают максимальной скоростью. Наличие трехмерных турбулентных возмущений приводит к тому, что эффективность коагуляции достигает практически 100% при уровне звукового давления не более 165 дБ.

Ключевые слова: вихревые акустические течения, аэрозольные частицы, ультразвуковая коагуляция

DOI: 10.31857/S0040357124010061, **EDN:** ZDNXYC

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность существующих пылеуловителей для частиц размером PM2.5, представляющих значительную опасность для здоровья человека и обнаруживаемых в местах, ранее считавшихся свободными от таких частиц [1–4], сводится к нулю [5, 6]. Один из наиболее эффективных способов укрупнения частиц для повышения эффективности существующих пылеуловителей – принудительная ультразвуковая коагуляция аэрозолей [7–11]. Однако, как показано авторами [7–11], ультразвуковая коагуляция является эффективной лишь, начиная с размеров частиц 5...10 мкм и более.

Анализ известных физических механизмов [11–13] позволил установить причины снижения эффективности коагуляции PM2.5:

- малая инерционность частиц, которая полностью исключает ортокинетическое взаимодействие;
- малая площадь сечения столкновения;
- малая сила гидродинамического взаимодействия.

Кроме того, такие частицы в воздухе находятся, как правило, в малых концентрациях, в то же время скорость коагуляции линейно пропорциональна счетной концентрации частиц.

Отсюда очевидно, что необходимо осуществлять поиск новых нелинейных физических эффектов в ультразвуковых полях, отличных от классических механизмов ультразвуковой коагуляции (ортокинетическое и гидродинамическое взаимодействие), а также создавать условия для возникновения новых эффектов.

В более ранних публикациях, сделанных авторами настоящей статьи [14, 15], предложен подход к повышению эффективности ультразвуковой коагуляции, основанный на задействовании стационарных вихревых акустических течений, связанных с:

- поглощением колебаний в газе, в котором часть поглощаемой энергии переходит в движение газа с совершением работы против сил вязкого трения;
- ограниченностью озвучиваемого объема, которая исключает потенциальность данного тече-

ния, возникающего за счет объемного источника энергии. Стационарные вихревые течения приводят к локальному повышению концентрации частиц за счет их инерционного переноса к периферии вихря по аналогии с физическим эффектом уплотнения аэрозольного облака при принудительном формировании закрученных газовых потоков путем подачи газозвеси в камеру специальной формы (“циклон”) [14–16].

Для описания указанного эффекта авторами ранее создана теоретическая модель с разработкой методов численного расчета, позволяющая предсказать эффективность коагуляции в данных течениях [14, 15].

Однако предложенная теоретическая модель рассматривает лишь 2D-случай, а именно — его частную вариацию 2D-axisymmetric, когда вихревые течения являются тороидальными, но при этом профиль течения и эволюция аэрозоля в одной плоскости, проходящей через ось вращения озвучиваемого объема, будут такими же во всех остальных плоскостях.

Известный подход к моделированию, основанный на рассмотрении 2D-течений (2D-axisymmetric), не учитывает следующие факторы:

- асимметричность акустического поля и его неоднородность вдоль оси вихря. Как следствие, асимметричность акустического поля приводит к тому, что вихревые линии тока, в отличие от 2D-случая, могут либо являться не замкнутыми (подобно спиралевидным), или замкнутыми, но не лежать в одной плоскости;

- принудительное внешнее течение при непрерывной реализации процесса;

- хаотичные турбулентные возмущения газовой фазы по всем трем осям, которые, как было отмечено в работе [17], приводят к дополнительному повышению эффективности столкновения частиц. При этом турбулентные возмущения также имеют вихревой характер. При этом возмущения лишь по двум осям, очевидно, обеспечивают пониженную эффективность коагуляции.

Кроме того, поскольку реализация идеально двумерного процесса невозможна, перечисленные факторы будут проявляться при любых условиях ультразвуковой коагуляции.

Это обуславливается актуальность разработки трехмерной численной модели ультразвуковой коагуляции в вихревых акустических течениях.

Таким образом, цель проводимого исследования — создание трехмерной численной модели ультразвуковой коагуляции в вихревых акустических течениях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие частные задачи:

1. Обоснование и формулировка математической постановки трехмерной начально-краевой

задачи расчета ультразвуковой коагуляции частиц в вихревых акустических течениях.

2. Разработка обобщенного алгоритма численного решения трехмерной начально-краевой задачи расчета ультразвуковой коагуляции частиц в вихревых акустических течениях.

3. Выявление условий ультразвукового воздействия, при которых нелинейные эффекты, влияющие на скорость коагуляции и связанные с вихревыми течениями, проявляются наиболее интенсивно.

4. Выявление диапазонов режимов ультразвукового воздействия, при которых каждый из нелинейных эффектов, связанных с вихревыми течениями, вносит заметный вклад в скорость коагуляции.

Решение поставленных задач представлено в следующих разделах.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ТРЕХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ В ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЯХ

Конечной целью исследования модели является изучение влияния трехмерных акустических течений на эффективность коагуляции частиц, определяемую по остаточной концентрации частиц (чем меньше остаточная концентрация, тем выше эффективность) согласно следующему выражению:

$$\xi(T, \mathbf{P}) = \left(1 - \frac{N(T, \mathbf{P})}{N(0, \mathbf{P})} \right) \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$\mathbf{P} = (\Omega, A_n, \rho, \alpha, \omega, c, \rho_p, \mu, \zeta, d_0, n);$$

где $N(t)$ — суммарное количество частиц в воздушном промежутке (расчетной области Ω) в момент времени t ; T — продолжительность воздействия; c ; $N(0)$ — суммарное количество частиц в начальный момент времени; $\mathbf{P}$ — вектор параметров акустического воздействия, расчетной области и газодисперсной среды.

Физические величины, входящие в вектор $\mathbf{P}$, определяются следующим образом: $\Omega \subseteq R^3$ — связное компактное множество точек расчетной области; A_n — функция распределения амплитуд колебаний по границе расчетной области $\partial\Omega$; ρ — плотность газовой фазы, кг/м³; α — коэффициент поглощения ультразвуковых колебаний в газовой фазе, м⁻¹; ρ_p — плотность вещества дисперсной фазы, кг/м³; ω — частота ультразвуковых колебаний, с⁻¹; c — скорость звука в газовой фазе, м/с; μ — кинематическая вязкость газовой фазы, Па·с; ζ — кинематическая вязкость газовой фазы,

Па·с; d_0 — минимальный диаметр дисперсной частицы, Па·с.

В рамках модели рассматривается эволюция газодисперсной среды в области Ω , которая является воздушным промежутком, характеризуется концентрациями частиц различных типоразмеров $n_k(\mathbf{r}, t) \iiint_V n_k(\mathbf{r}, t) dV$ — количество частиц условного диаметра $\sqrt[3]{k}d_0$ в момент времени t в объеме $V \subseteq \Omega$, м³; $\mathbf{r}$ — вектор координат, м; t — время, с.

Согласно модели, аэрозольное облако эволюционирует под действием следующих факторов:

1. Ультразвуковая коагуляция частиц, происходящая под действием механизма гидродинамического взаимодействия, основанного на сближении частиц под действием разности сил радиационного давления.

2. Пространственный перенос частиц за счет сил инерции, обусловленных конечной ненулевой кривизной линий тока газовой фазы.

3. Коагуляция частиц за счет хаотичных турбулентных движений газа. За счет хаотичного движения частиц, связанного с турбулентными пульсациями основной колебательной скорости газа, которая при уровнях звукового давления от 160 дБ и выше в воздухе превышает 20 м/с (число Рейнольдса много больше ~2400, т. е. больше критического числа для возникновения явления турбулентности).

При трехмерных турбулентных возмущениях возможно столкновение частиц по всем трем осям (рис. 1) [16]. Вероятность столкновения частиц в турбулентном потоке определяется согласно полученному выражению (2), которое получается из общего выражения для частиц, движущихся друг относительно друга, согласно теории Зоммерфельда [18, 19]. При выводе выражения (2) считалось, что модельные турбулентные возмущения скорости могут быть ориентированы под произвольным телесным углом с равной вероятностью (скорость возмущения считается одинаковой, усредненной):

$$\beta(d_1, d_2) = \frac{U_{T,A} n(d_1) n(d_2) (d_1 + d_2)^2}{12\pi^2}, \quad (2)$$

где $U_{T,A}$ — амплитуда турбулентных пульсаций скорости, м/с; d_1, d_2 — размеры сталкивающихся частиц в паре, м.

При трехмерном численном моделировании ультразвуковой коагуляции аэрозолей в вихревых акустических течениях принимаются следующие допущения:

1. Вихревые акустические течения содержат две составляющие:

- ламинарная;
- турбулентная.

Ламинарная составляющая обусловлена наличием дрейфа газовой фазы из-за поглощения ультразвуковых колебаний в объеме. Ламинарная составляющая акустических течений определяется моделью, описанной в монографии [20].

Турбулентная составляющая инициируется основной колебательной скоростью, которая многократно превышает скорость ламинарной составляющей и равняется нескольким десяткам метров в секунду при уровне звукового давления от 165 дБ и выше.

2. Ламинарные вихревые акустические течения являются стационарными. Указанное допущение обуславливается тем, что нарастание скорости акустических течений, возникающих за счет поглощения энергии ультразвуковых колебаний, приводит к пропорциональному возрастанию силы вязкого трения, которая препятствует течению. При этом поглощаемая энергия ультразвуковых колебаний включает в себя кинетическую составляющую — энергия, переходящая в кинетическую энергию жидкости, и тепловую составляющую — энергия, переходящая в тепло за счет колебаний силы вязкого трения.

По мере нарастания скорости акустических течений, кинетическая составляющая поглощаемой энергии ультразвуковых колебаний уравнивается работой против сил вязкого трения в течениях.

3. В стационарном течении газовой фазы частицы дрейфуют с постоянной скоростью $\mathbf{u}_p = \mathbf{u}(\mathbf{r}_p(t)) - \tau_p(\mathbf{u}, \nabla)\mathbf{u}|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_p(t)}$, где τ_p — время релаксации частицы, с; $\mathbf{u}$ — скорость движения частицы, м/с.

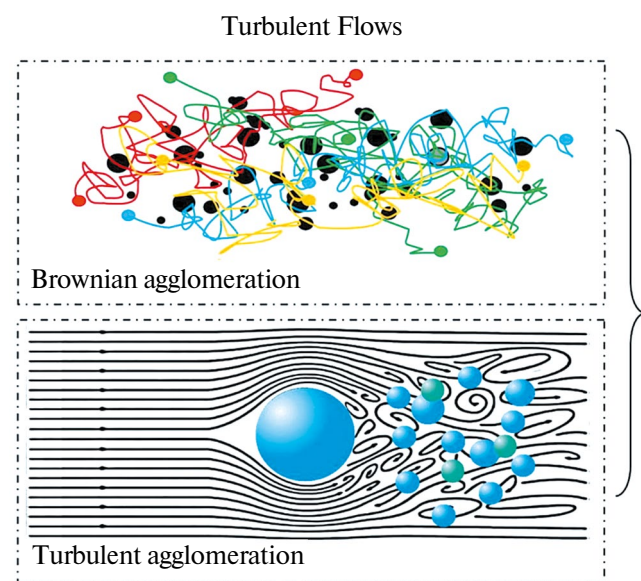


Рис. 1. Хаотичные турбулентные движения газовой фазы [16].

Указанное допущение обосновывается путем разложения скорости движения частицы по малому параметру τ_p и его подстановки в уравнение движения частицы, основанное на втором законе И. Ньютона.

4. Характерное время коагуляции частиц превышает время полного оборота частицы вокруг линии тока. Указанное допущение обусловлено малой концентрацией частиц, когда речь идет о тонкой газоочистке.

5. Характерное время перехода частиц между линиями тока ламинарного вихревого течения много больше времени полного оборота вокруг линии тока.

Указанное допущение подтверждается следующей оценкой:

$$\left| \frac{E}{(\mathbf{u}_p, \nabla) E} \right| = \left| \frac{E}{(\mathbf{u} - \tau_p (\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E} \right| = \frac{1}{\tau_p} \left| \frac{E}{(-(\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E} \right| \sim \frac{1}{k^2 \tau_p u^2} - \text{характерное}$$

время перехода частицы между линиями тока, где E — функция, постоянная вдоль линии тока; k — волновое число газовой фазы, м^{-1} ; u — характерная скорость вихревого акустического течения, м/с .

$$\frac{1}{\frac{k^2 \tau_p u^2}{\pi \lambda}} = \frac{\frac{1}{4\pi^2} \tau_p u}{\frac{\lambda^2}{\pi \lambda}} \approx 46 \gg 1; u = \frac{\alpha \rho U^2}{\eta k^2},$$

где U — амплитуда колебательной скорости газовой фазы, м/с ; α — коэффициент поглощения ультразвуковых колебаний в газовой фазе, м^{-1} ; $\frac{\pi \lambda}{u}$ — время полного оборота частицы вокруг линии тока, с.

6. Как следствие допущений 4, 5, концентрация частиц в пределах одной линии тока может считаться одинаковой и вклады инерционного переноса частиц и коагуляции между собой являются аддитивными, поскольку в задаче рассматривается процесс тонкой газоочистки. При рассмотрении тонкой очистки газов характерное время коагуляции, обратно пропорциональное вероятности столкновения и концентрации, много больше времени полного оборота частиц вокруг линии тока.

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_V n_k(\mathbf{r}, t) dV \right) = - \iint_{\partial V} n_k(\mathbf{r}, t) (\mathbf{u}_{p,k}, \mathbf{n}) dS +$$

$$+ \iint_{\partial V} D(\nabla n_k(\mathbf{r}, t), \mathbf{n}) dS + \iiint_V \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i(\mathbf{r}, t) n_{k-i}(\mathbf{r}, t) dV - \iiint_V \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i(\mathbf{r}, t) n_k(\mathbf{r}, t) dV. \quad (3)$$

7. Турбулентные движения газа допустимо учесть в вероятности столкновения и их вклад в вероятность допустимо определять согласно выражению (2). Это связано с высокочастотностью и хаотичностью пульсаций, а также их прямой зависимостью от скорости движения газа в текущий момент времени.

Конечная вероятность столкновения определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \beta_{i,j} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) &= \beta_{H,i,j} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) + \beta_{T,i,j} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) = \\ &= \frac{\pi \rho U^2(\mathbf{r}) d_0 i^{\frac{2}{3}} j^{\frac{2}{3}}}{16\mu \left(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}} \right)} + \\ &+ \frac{U_{T,A}(U(\mathbf{r})) n(d_1) n(d_2) (d_1 + d_2)^2}{12\pi^2}. \end{aligned}$$

Поэтому математическая постановка начально-краевой задачи будет сформулирована на базе модели ламинарных акустических течений, которые определяют направление движения аэрозоля. В то время как турбулентные пульсации задают недетерминированные возмущения движения аэрозоля и повышают вероятности столкновения между частицами в локальных ансамблях, которые за счет ламинарных течений тем не менее будут двигаться в определенных направлениях. Для моделирования вихревых акустических течений использовалось уравнение динамики несжимаемого газа под действием эквивалентной внешней силы, вызванной поглощением акустических колебаний. Эквивалентная объемная внешняя сила, приходящаяся на единицу массы газовой фазы, определяется согласно выражению, приведенному в работе [20].

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -(\overline{\mathbf{u}_a}, \nabla) \mathbf{u}_a - \overline{\mathbf{u}_a \operatorname{div} \mathbf{u}_a} - \\ &- \frac{\mu}{\rho_0^2} \Delta (\overline{\rho_a \mathbf{u}_a}) - \frac{\varsigma + \frac{\mu}{3}}{\rho_0^2} \nabla \left(\operatorname{div} (\overline{\rho_a \mathbf{u}_a}) \right), \end{aligned}$$

где $\mathbf{u}_a$ — колебательная составляющая скорости движения газа, м/с ; ρ_a — колебательная состав-

ляющая плотности газа, кг/м³; ρ_0 — начальная плотность газа, кг/м³.

Черта сверху в выше приведенном выражении означает усреднение за период ультразвуковых колебаний.

Далее предлагается подход, который предназначен для сведения задачи от трехмерной к двумерной. Данный подход применяется в связи с допущением об одинаковости концентраций вдоль линии тока. Подход основан на представлении скорости течения газа в виде векторного произведения градиентов двух функций тока E и H :

$$\mathbf{u} = (\nabla E \times \nabla H).$$

Функция E имеет размерность [м²/с]; функция H имеет размерность [м].

Представление скорости в виде векторного произведения функций тока было впервые предложено американским математиком J. H. Giese (Department of Statistics and Computer Science, University of Delaware, U.S.A.) [21] и используется и развивается вплоть до сегодняшнего дня [22, 23].

Пара величин E и H однозначно идентифицирует линию тока в трехмерном вихре, как показано на рис. 2.

В отличие от ранее предложенной авторами 2D-модели, в которой одиночная функция тока определяет расстояние геометрического места точек (ГМТ) линий тока от оси симметрии вихря, в трехмерной модели функция тока E определяет расстояние ГМТ линий тока от оси симметрии вихря, а функция H определяет смещение поверхности линии тока.

Согласно принятому допущению об одинаковости концентраций вдоль линии тока, концентрация аэрозольного облака может быть

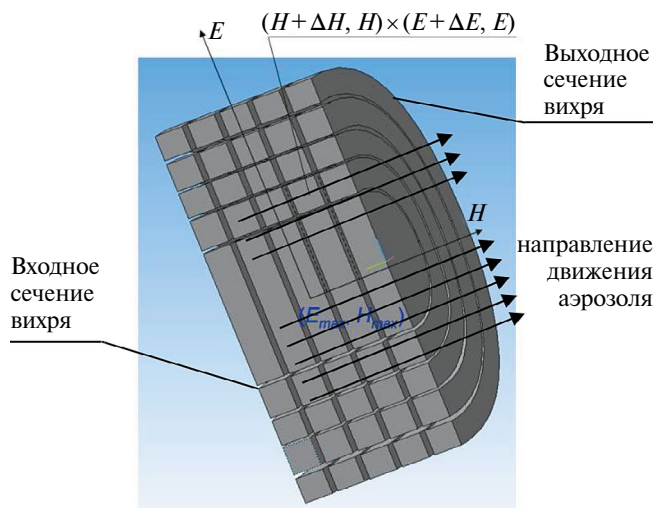


Рис. 2. Схематическое изображение линий тока в трехмерном ламинарном вихре.

определена как функция от двух переменных E, H
 $n_k(\mathbf{r}, t) = n_k^{(E, H)}(E(\mathbf{r}), H(\mathbf{r}), t).$

Для формулирования начально-краевой задачи в 2D-переменных E, H, t , проводятся следующие преобразования уравнения эволюции концентраций (3).

С использованием формулы Гаусса — Остроградского свойства непрерывности функций $n_k(\mathbf{r}, t)$ и учетом произвольности объема V уравнение (3) преобразуется к дифференциальной форме:

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & -\text{div}(n_k \mathbf{u}_{p,k}) + D_k \Delta n_k \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i n_{k-i} - \\ & - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i n_k, \end{aligned} \quad (4)$$

где D_k — коэффициент броуновской диффузии частиц k -го типоразмера, м²/с.

Далее проводится интегрирование уравнения (4) по трубкам тока малого сечения, ограниченными поверхностями тока. Каждая поверхность представляет собой множество замкнутых линий тока. В пределах каждой трубки тока осуществляется движение частиц и относительно медленный инерционный перенос частиц за счет кривизны линий тока и внешнего течения, пересекающего линии тока.

Интеграл от уравнения (4) по трубке тока выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{V(E, H, \varepsilon)} \frac{dn_k}{dt} dV = & - \int_{V(E, H, \varepsilon)} \text{div}(n_k \mathbf{u}_{p,k}) dV + \\ & + \int_{V(E, H, \varepsilon)} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i n_{k-i} - \right. \\ & \left. - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) n_i n_k \right) dV; \\ V(E_0, H_0, \varepsilon) = & \\ = \left\{ \mathbf{r} \mid \sqrt{\frac{(E_0 - E)^2}{c^2} + (H_0 - H)^2} < \varepsilon \right\}. \end{aligned}$$

Проводится доказательство интегрального тождества (5). Если f — непрерывная функция от трехмерных координат и на всей линии тока $E = \text{const}$, $H = \text{const}$ модуль скорости течения $\|\mathbf{u}\| > \alpha > 0$, то

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{\int_{V(E, H, \varepsilon)} f dV}{\int_{V(E, H, \varepsilon)} dV} = \frac{\oint_{E=\text{const}, H=\text{const}} \frac{f}{\|\mathbf{u}\|} dl}{\oint_{E=\text{const}, H=\text{const}} \frac{dl}{\|\mathbf{u}\|}}. \quad (5)$$

Для доказательства с учетом замкнутости линий тока в условии модели проводится переход к следующей системе координат:

E, H — функции тока, которые служат однозначным идентификатором линии;

α — параметр, который определяет конкретную точку на линии тока и изменяется от 0 до 2π . Из условия замкнутости линии тока $\alpha = 0$ и $\alpha = 2\pi$ при равных E и H соответствуют одной и той же точке.

При этом переход от системы координат E, H, α к декартовой системе осуществляется согласно следующему выражению:

$$\mathbf{r}(\alpha, E, H) = \mathbf{r}_0 + A \begin{pmatrix} R(E, H, \alpha) \cos \alpha \\ R(E, H, \alpha) \sin \alpha \\ Z(E, H, \alpha) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Для учета ориентации системы вихрей относительно лабораторной системы отсчета вводится декартова система координат (X, Y, Z) , повернутая на постоянные углы относительно ЛСО (x, y, z) .

Далее на основании Якобиан-преобразования объемного интеграла получено упрощенное выражение для скорости ламинарного движения газа:

$$\|\mathbf{u}\| = \frac{1}{R} \left\| \frac{\partial E}{\partial Z} \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{\partial E}{\partial R} \frac{\partial H}{\partial Z} \right\| \left\| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \alpha} \right\|.$$

На основании полученного упрощенного выражения интеграл $\int_{V(E, H, \varepsilon)} f dV$ представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{V(E, H, \varepsilon)} f dV &= \\ &= \iint_{\substack{E=const, H=const \\ \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} < \varepsilon}} \oint \frac{f}{\|\mathbf{u}\|} dl dE dH \end{aligned}$$

для произвольной функции f .

Далее, используя полученное представление интеграла по трубке тока, проводится доказательство искомого предельного соотношения:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{\int_{V(E, H, \varepsilon)} f dV}{\int_{V(E, H, \varepsilon)} dV} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{\int_{\substack{E=const, H=const \\ \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} < \varepsilon}} \oint \frac{f}{\|\mathbf{u}\|} dl dE dH}{\int_{\substack{E=const, H=const \\ \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} < \varepsilon}} \oint \frac{1}{\|\mathbf{u}\|} dl dE dH}; \\ \oint_{(E_0, H_0)} \frac{f(E_0, H_0, \alpha)}{\|\mathbf{u}(E_0, H_0, \alpha)\|} dl - M_{3,f}(E_0, H_0) \times \\ &\times \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} \leq \\ &\leq \oint_{(E, H)} \frac{f(E, H, \alpha)}{\|\mathbf{u}(E, H, \alpha)\|} dl \leq ; \\ &\leq \oint_{(E_0, H_0)} \frac{f(E_0, H_0, \alpha)}{\|\mathbf{u}(E_0, H_0, \alpha)\|} dl + \\ &+ M_{3,f}(E_0, H_0) \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} \\ \oint_{(E_0, H_0)} \frac{dl}{\|\mathbf{u}(E_0, H_0, \alpha)\|} - M_{3,1}(E_0, H_0) \times \\ &\times \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2} \leq \\ &\leq \oint_{(E, H)} \frac{dl}{\|\mathbf{u}(E, H, \alpha)\|} \leq \\ &\leq \oint_{(E_0, H_0)} \frac{1}{\|\mathbf{u}(E_0, H_0, \alpha)\|} dl + \\ &+ M_{3,1}(E_0, H_0) \sqrt{\frac{(E-E_0)^2}{c^2} + (H-H_0)^2}; \end{aligned}$$

Далее, ввиду того, что $M_{3,1}\varepsilon$ и $M_{3,f}\varepsilon$ стремятся к нулю при ε , стремящемся к нулю, и согласно лемме о зажатом пределе:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{\int_{V(E, H, \varepsilon)} f dV}{\int_{V(E, H, \varepsilon)} dV} = \frac{\oint_{(E_0, H_0)} \frac{f}{\|\mathbf{u}\|} dl}{\oint_{(E_0, H_0)} \frac{1}{\|\mathbf{u}\|} dl}.$$

Что и требовалось доказать.

Далее, используя доказанное тождество, уравнение эволюции аэрозольного облака преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial n_k}{\partial t} - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E \rangle + D_k \langle \Delta E \rangle \right) \frac{\partial n_k}{\partial E} - \\
& - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) H \rangle + D_k \langle \Delta H \rangle \right) \frac{\partial n_k}{\partial H} - \\
& - \tau_k n_k \left\langle \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\rangle = \\
& = D_k \left(\langle \|\nabla E\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k}{\partial E^2} + \langle \|\nabla H\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k}{\partial H^2} \right) + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \langle \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i n_{k-i} - \\
& - \sum_{k=1}^{\infty} \langle \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i n_k,
\end{aligned} \quad (7)$$

где знак усреднения $\langle \rangle$ означает $\langle g \rangle = \frac{\oint_{(E,H)} \frac{g}{\|\mathbf{u}\|} dl}{\oint_{(E,H)} \frac{1}{\|\mathbf{u}\|} dl}$.

Данное уравнение является нестационарным и решается в пространственно-временной области:

$$(t, E, H) \in [0; T_{\max}] \times [E_{\min}; E_{\max}] \times [-L; 0],$$

где $T_{\max}$ — максимальное время расчета, с (это время может быть как конечным положительным числом, так и равняться плюс бесконечности); $E_{\min}, E_{\max}$ — граничные значения функции тока E , определяющей расстояние от линии тока до центра вихря, $\text{м}^2/\text{с}$; L — протяженность оси вихря, м.

При этом, в зависимости от направления движения вихря, либо $E_{\min}$ соответствует центру вихря, а $E_{\max}$ — периферии; либо, наоборот, $E_{\min}$ — периферии, а $E_{\max}$ — центру.

Начальные и граничные условия в задаче зависят от вида процесса. Поскольку наиболее эффективно коагуляция аэрозоля реализуется в непрерывном процессе, далее рассматривается именно этот вид.

В непрерывном процессе поступление аэрозоля происходит постоянно. При этом также происходит осаждение аэрозольных частиц на стенках озвучиваемого объема и их вынос наружу (главным процессом является исчезновение самых мелких частиц за счет образования агломератов). В этом случае рассматривается расширенная расчетная область, в которой протяженность оси вихря задается много большей реального размера озвучиваемого объема (при больших протяженностях объема практически все аэрозольные частицы коагулируют и осаждаются). И для анализа эффективности коагуляции рассматривается часть пространственно временной области:

$$(t, E, H) \in [0; \infty) \times [E_{\min}; E_{\max}] \times [-L_{\text{volume}}; 0],$$

$$L_{\text{volume}} < L.$$

Кроме того, поскольку рассматривается непрерывный процесс, когда имеется сечение для подачи аэрозоля и для выхода скоагулировавшего аэрозоля, то он является стационарным, и производные концентраций по времени по истечению некоторого достаточного большого промежутка оказываются равными нулю:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{aligned} & - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E \rangle + D_k \langle \Delta E \rangle \right) \frac{\partial n_k}{\partial E} - \\ & - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) H \rangle + D_k \langle \Delta H \rangle \right) \frac{\partial n_k}{\partial H} - \\ & - \tau_k n_k \left\langle \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\rangle = \\ & = D_k \left(\langle \|\nabla E\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k}{\partial E^2} + \langle \|\nabla H\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k}{\partial H^2} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \langle \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i n_{k-i} - \\ & - \sum_{k=1}^{\infty} \langle \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i n_k \end{aligned} \right. \\
& n_k(E, 0) = n_0 \\
& n_k(E, -L) = 0 \\
& n_k(E, H) \Big|_{E=E_{\min} \vee E=E_{\max}} = 0
\end{aligned}$$

В непрерывном процессе эффективность коагуляции рассчитывается согласно следующему выражению:

$$\begin{aligned}
& E = 100\% \times \\
& \times \left(1 - \frac{\int_{S \text{ at } z=-L_{\text{volume}}} \left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k(E(\mathbf{r}), -L_{\text{volume}}) \right) dS}{n_0} \right).
\end{aligned}$$

При этом компонента скорости движения газовой фазы вдоль оси z определяется согласно следующему выражению:

$$u_z = \frac{P}{S};$$

где S — площадь сечения вихря, м^2 ; P — производительность при подаче аэрозоля — объем газодисперсной среды, поступающей в канал в единицу времени, $\text{м}^3/\text{с}$.

Все дальнейшие сравнительные расчеты эффективности коагуляции при различных режимах воздействия и видах процесса проводились при постоянной производительности и начальной концентрации.

Далее описан алгоритм численного решения поставленной начальной краевой задачи.

АЛГОРИТМ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ В ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЯХ

Алгоритм численного решения трехмерной начально-краевой задачи состоит из следующих шагов:

Вычисление акустического поля колебательных скоростей газовой фазы в озвучиваемом объеме. Вычисление акустического поля проводится на основании конечно-элементного решения уравнения Гельмгольца для комплексной амплитуды потенциала скорости.

Далее распределение комплексных амплитуд колебательных скоростей и звуковых давлений рассчитывается на основании следующих выражений через комплексную амплитуду Φ потенциала:

$$\mathbf{U}_{osc}(\mathbf{r}) = \nabla \Phi(\mathbf{r});$$

$$P_{osc} = \frac{\rho \Delta \Phi}{i \frac{\omega}{c^2}}.$$

2. Расчет поля ламинарных вихревых акустических течений на основании численного решения уравнений Навье – Стокса итерационным методом.

3. Расчет поля амплитуд турбулентных возмущений скорости согласно следующему выражению:

$$U_{T,A}(\mathbf{r}) = k \|\mathbf{U}_{osc}(\mathbf{r})\|.$$

$$4. \text{ Расчет усреднений } \langle g \rangle = \frac{\oint_{(E,H)} \frac{g}{\|\mathbf{u}\|} dl}{\oint_{(E,H)} \frac{1}{\|\mathbf{u}\|} dl} \text{ при раз-}$$

личных дискретных значениях функций тока E, H :

$$\langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E \rangle; \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) H \rangle;$$

$$\langle \Delta E \rangle; \langle \Delta H \rangle;$$

$$\left\langle \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\rangle; \langle \|\nabla E\|^2 \rangle; \langle \|\nabla H\|^2 \rangle; \langle \|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|^2 \rangle;$$

$$\langle \|\mathbf{U}(\mathbf{r})\| \rangle.$$

Интегралы в усреднениях рассчитываются согласно квадратурным формулам. Далее проводится полиномиальная аппроксимация усреднений как функций от E, H .

5. Итерационное решение уравнения эволюции концентрации согласно следующему рекуррентному выражению:

$$\begin{aligned} & \frac{n_k^{(n+1)} - n_k^{(n)}}{\tau_{step}} - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E \rangle + \right. \\ & \quad \left. + D_k \langle \Delta E \rangle \right) \frac{\partial n_k^{(n+1)}}{\partial E} - \\ & - \left(\tau_k \langle ((\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u}, \nabla) E \rangle + D_k \langle \Delta H \rangle \right) \frac{\partial n_k^{(n+1)}}{\partial H} - \\ & - \tau_k n_k^{(n+1)} \left\langle \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\rangle = \\ & = D_k \left(\langle \|\nabla E\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k^{(n+1)}}{\partial E^2} + \right. \\ & \quad \left. + \langle \|\nabla H\|^2 \rangle \frac{\partial^2 n_k^{(n+1)}}{\partial H^2} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \langle \beta_{i,k-i} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i^{(n)} n_{k-i}^{(n)} - \\ & - \sum_{k=1}^{\infty} \langle \beta_{i,k} (\|\mathbf{U}(\mathbf{r})\|) \rangle n_i^{(n)} n_k^{(n)}, \end{aligned}$$

где τ_{step} — шаг по времени.

Т. е. на каждом шаге по времени решается линейная начально-краевая задача относительно концентраций $n_k^{(n+1)}$ при известных концентрациях на предыдущем шаге $n_k^{(n)}$ с использованием подхода дискретной фазы.

Если задача является стационарной, то расчет производится по истечении достаточно большого промежутка времени с критерием останова:

$$\sum_{k=1}^N \int_V \|n_k^{(n+1)} - n_k^{(n)}\|^2 dV < \delta.$$

Алгоритм реализован с использованием среды разработки FreeFEM++ для расчета поля скоростей газовой фазы и усредненных функций от E, H и языка программирования Java для расчета эволюции концентраций.

Предложенный алгоритм обеспечивает усредненное время расчета распределения концентраций, не превышающее 20 мин для одного набора значений параметров на одном процессорном ядре (тактовая частота 2,4 ГГц). В то время как расчет с использованием стандартной CAE-системы,

рассматривающей трехмерную задачу и отслеживающей движение частиц в течение каждого отдельного периода ультразвуковых колебаний, занимает до одних суток на аналогичном процессорном ядре.

Далее описаны результаты расчетов, полученные с помощью представленного численного алгоритма.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ В ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЯХ

Первоначально проводился анализ влияния размера воздушного промежутка на скорость формируемых вихревых течений. Воздушный промежуток представлял собой область в виде параллелепипеда, в верхнем основании которого расположен УЗ излучатель, в нижнем основании — абсолютно жесткий отражатель. В одном из боковых оснований параллелепипеда подается аэрозоль внутри области. В противоположном боковом основании расположено выходное сечение, через которое выходит скоагулированный аэрозоль.

Установлен оптимальный размер (расстояние между верхним и нижним основаниями) воздушного промежутка, при которой скорость вихревых акустических течений максимальна. Он соответствует половине длины волны ультразвуковых колебаний.

В описанном воздушном промежутке формируется трехмерный вихрь, представляющий семейство замкнутых линий тока согласно рис. 2. На этом же рисунке обозначено положение входного и выходного сечений для подачи исходного и отвода скоагулированного аэрозоля соответственно.

При расчетах в качестве газовой фазы рассматривался воздух при нормальных условиях. Дисперсной фазой являлся аэрозоль сферических частиц плотностью вещества 1000 кг/м^3 . Во всех расчетах частота ультразвуковых колебаний являлась одинаковой и составляла 22 кГц .

Далее проведен численный анализ вклада каждого из исследуемых механизмов повышения эффективности ультразвуковой коагуляции:

1. Ламинарное течение, обеспечивающее движение частиц в заданном направлении и их уплотнение за счет инерционного переноса.

2. Турбулентные возмущения, обеспечивающие различие скоростей движения частиц различных типоразмеров.

Далее представлены зависимости (рис. 3, 4) эффективности коагуляции от уровня звукового

давления (максимального уровня, создаваемого в воздушном промежутке) при различных размерах частиц. Зависимости приведены для трех случаев:

1. Классическая ультразвуковая коагуляция в непрерывном режиме, когда осуществляется плоскопараллельный перенос частиц без трехмерных течений. Такой перенос частиц обеспечивает лишь движение аэрозольного облака в заданном направлении и не вносит вклада в повышение эффективности коагуляции.

2. Ультразвуковая коагуляция в трехмерном спиралевидном течении, когда вклад в повышение эффективности вносит локальное уплотнение частиц за ламинарных вихревых движений газовой фазы.

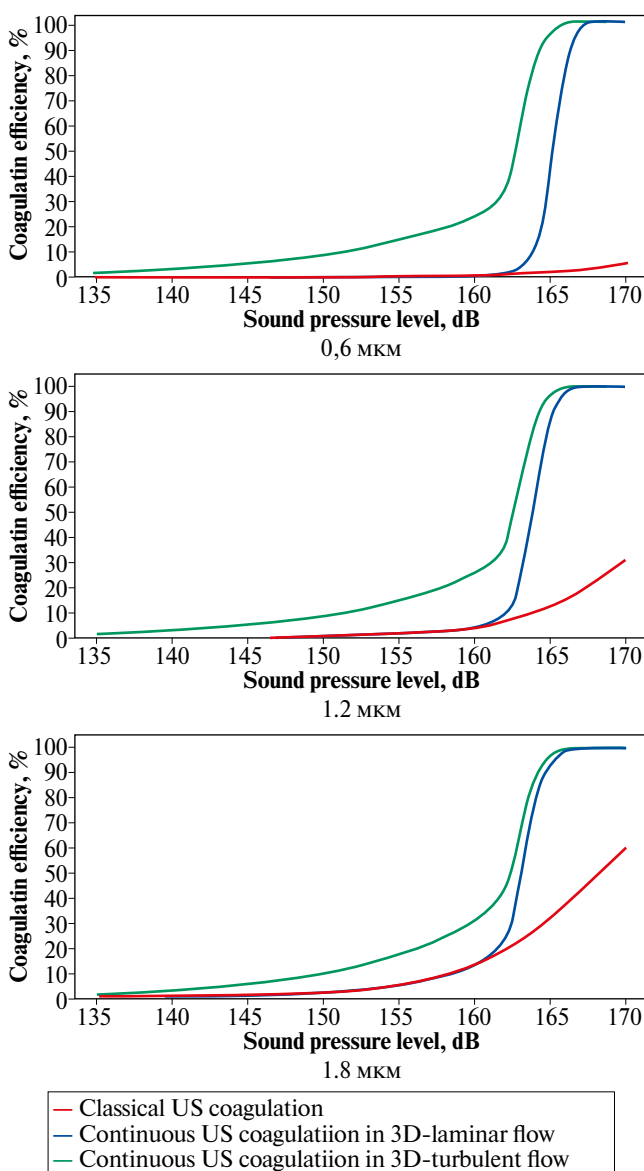


Рис. 3. Зависимости эффективности коагуляции от уровня звукового давления для частиц размером менее 2 мкм .

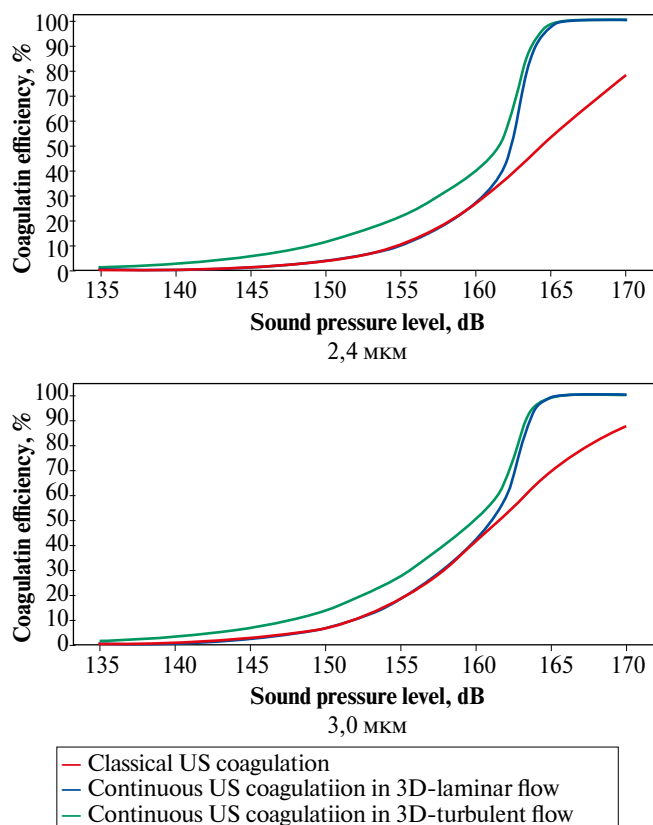


Рис. 4. Зависимости эффективности коагуляции от уровня звукового давления для частиц размером более 2 мкм.

Во втором случае турбулентное возмущение не учитывается.

Ультразвуковая коагуляция в трехмерном турбулентном течении, когда на эффективность коагуляции влияет не только локальное уплотнение за счет ламинарного течения, но и турбулентные хаотичные возмущения.

Как следует из представленных рис. 3, 4, эффективность классической ультразвуковой коагуляции частиц PM_{2.5} (включая частицы размером от 2,5 до 3 мкм) не превышает 85% даже при уровне звукового давления 170 дБ (см. кривые красного цвета). При более высоком уровне звукового давления возможно снижение эффективности коагуляции за счет вторичного разрушения агломератов.

Практически для всех частиц из диапазона размеров 0,6...3 мкм существует критический уровень звукового давления, начиная с которого в эффективность коагуляции вносят вклад трехмерные ламинарные течения.

Данный уровень звукового давления находится в диапазоне от 160 до 165 дБ, который может достигаться при использовании преобразователя радиальных колебаний со стороны пакета радиально расположенных пьезоэлементов в продольные [24].

Его существование обусловлено тем, что при более низких уровнях звукового давления замедляется скорость инерционного переноса частиц, пропорциональная 6-й степени амплитуды колебательной скорости (скорость вихревых течений пропорциональна 2-й степени амплитуды колебательной скорости, поскольку это является нелинейным эффектом 2-го порядка, а скорость инерционного переноса пропорциональна кубу скорости вихревого течения (векторное произведение ускорения движения газа на скорость)).

В то время как вероятность столкновения частиц пропорциональна квадрату амплитуды колебательной скорости. Т. е. при малых уровнях звукового давления инерционный перенос происходит гораздо медленнее ультразвуковой коагуляции.

За счет инерционного переноса уже при уровне звукового давления 163 дБ эффективность коагуляции частиц 2,5 мкм достигает практически 100%, а при уровне звукового давления от 168 дБ эффективно коагулируют частицы даже размером 0,6 мкм (см. кривые синего цвета).

Дополнительный вклад турбулентных возмущений снижает необходимый уровень звукового давления для коагуляции мелких частиц до 163 дБ (см. кривые зеленого цвета). Это подтверждает необходимость учета данного фактора для повышения эффективности коагуляции самых мелких частиц — 1 мкм и менее. При этом для крупных частиц от 2,5 мкм турбулентные возмущения вклада в критический уровень звукового давления не вносят, поскольку они более эффективно уплотняются за счет инерционного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований разработана модель и численный метод анализа эффективности ультразвуковой коагуляции в 3D-ламинарных и турбулентных течениях. Необходимость учета трехмерности течения газа, в первую очередь, связана с тем, что реальный процесс коагуляции аэрозоля не является идеально двумерным. Кроме того, модель позволила установить возможность повышения эффективности при непрерывной реализации процесса с помощью вихревых акустических течений, который будет являться трехмерным, даже если каждая из линий тока течений лежит в одной плоскости, так как добавляется стационарное течение газа, требуемое для переноса аэрозоля и перпендикулярное данной плоскости.

В трехмерном течении газа дополнительно повышает эффективность столкновение аэрозольных частиц по всем трем осям, а не только по двум, за счет турбулентных пульсаций скорости,

формируемых при создании специальных резонансных условий для ультразвуковых колебаний.

Предложенный математически и физически обоснованный численный метод анализа позволяет свести трехмерную задачу к 2D, тем самым на порядок сократив время расчета, по сравнению с решением исходной трехмерной задачи в стандартной САЕ-системе, и за обозримое время получить зависимости эффективности коагуляции от различных параметров.

Результаты численного анализа с помощью созданного метода позволили установить:

- наиболее эффективно коагуляция реализуется в резонансных акустических полях, в которых вихревые течения и турбулентные возмущения обладают максимальной скоростью;

- установлены граничные уровни звукового давления, при которых оказывают влияние различные виды течений в трехмерном пространстве. Ламинарные вихревые течения начинают оказывать влияние (за счет локального уплотнения аэрозольного облака, связанного с силами инерции) с уровня звукового давления 160...165 дБ, а турбулентные возмущения вносят дополнительный вклад в диапазоне уровней звукового давления от 140 до 170 дБ;

- наличие трехмерных турбулентных возмущений приводит к тому, что эффективность коагуляции достигает практически 100% при уровне звукового давления на 5 дБ ниже, чем при только ламинарных течениях (или при амплитуде звукового давления в 3 раза более низкой, чем требуемой для 100% эффективности коагуляции при ламинарных течениях).

Проведенное исследование и полученные результаты служат научным обоснованием повышения эффективности ультразвуковой коагуляции за счет создания условий для возникновения трехмерных ламинарных и турбулентных вихревых акустических течений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00121, <https://rscf.ru/project/19-19-00121/>

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\| \|$ евклидова норма вектора
 $\langle \rangle$ усреднение функции по линии тока

$$\langle g \rangle = \frac{\oint_{(E,H)} \frac{g}{\|u\|} dl}{\oint_{(E,H)} \frac{1}{\|u\|} dl};$$

$\int_{(E,H)}$ интегрирование вдоль линии тока, однозначно идентифицируемой функциями тока E, H

A_n	функция распределения амплитуд колебаний по границе расчетной области $\partial\Omega$
c	скорость звука в газовой фазе, м/с
D_k	коэффициент броуновской диффузии частиц k -го типоразмера, м ² /с
d_0	минимальный диаметр дисперсной частицы, Па·с
d_1, d_2	размеры сталкивающихся частиц в паре, м
E [м ² /с], H [м]	функции тока, который служат однозначным идентификатором линии
$N(t)$	суммарное количество частиц в воздушном промежутке в момент времени t
$n_k(r, t)$	концентрация частиц, м ⁻³
$(\iiint_V n_k(r, t) dV)$	количество частиц условного диаметра $\sqrt[3]{k}d_0$ в момент времени t в объеме $V \subseteq \Omega$, м ⁻³)
P	вектор параметров акустического воздействия, расчетной области и газодисперсной среды
r	вектор координат, м
T	продолжительность воздействия, с
t	время, с
U	амплитуда колебательной скорости газовой фазы, м/с
$U_{T,A}$	амплитуда турбулентных пульсаций скорости, м/с
U_{osc}	амплитуда колебательной скорости жидкости, м/с
u	скорость движения частицы, м/с
u_a	колебательная составляющая скорости движения частицы, м/с
α	коэффициент поглощения ультразвуковых колебаний в газовой фазе, м ⁻¹
ς	кинематическая вязкость газовой фазы, Па·с
λ	длина ультразвуковой волны, м
μ	кинематическая вязкость газовой фазы, Па·с
ρ	плотность газовой фазы, кг/м ³
ρ_0	начальная плотность газовой фазы, кг/м ³
ρ_a	колебательная составляющая плотности газовой фазы, кг/м ³
ρ_p	плотность вещества дисперсной фазы, кг/м ³
τ_p	время релаксации частицы, с
Φ_{osc}	амплитуда колебаний потенциала скорости движения жидкости, м/с
$\Omega \subseteq R^3$	связное компактное множество точек расчетной области
ω	частота ультразвуковых колебаний, с ⁻¹

ИНДЕКСЫ

0	значение физической величины для частицы минимального размера
1, 2	индексы сталкивающихся частиц в паре
k	номер типоразмера частицы
max	максимальное значение физической величины
min	минимальное значение физической величины
n	нормальная компонента физической величины
osc	колебательная составляющая физической величины
p	дисперсная фаза
T, A	амплитудное значение величины, характеризующей турбулентные пульсации скорости жидкости

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Yang Y., Chen J., Shi M. Spatiotemporal heterogeneity of the relationships between PM 2.5 concentrations and their drivers in China's coastal ports // J. Environ. Manag. 2023. V. 345. P. 118698. Hassan Md. S., Gomes R., Bhuiyan M., Rahman M. Land Use PM 2.5 in Central Bangladesh // Pollutants. 2023. V. 3. P. 381–395.
2. Ihsan I., Oktivia R., Anjani R., Zahroh N. Health risk assessment of PM 2.5 and PM 10 in KST BJ Habibie, South Tangerang, Indonesia // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2023. V. 1201. P. 012033.
3. Ma Y., Zang E., Liu Y., Lu Y., Krumholz H., Bell M., Chen K. Wildfire smoke PM 2.5 and mortality in the contiguous United States // medRxiv: the preprint server for health sciences. 2023.
4. Лантев А.Г., Башаров М.М., Лантева Е.А. Сепарационная и энергетическая эффективность насадочных аппаратов очистки газов от аэрозолей // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 491–498.
5. Лантев А.Г., Лантева Е.А. Определение эффективности насадочных газосепараторов капельных аэрозолей с учетом неравномерности профиля скорости газа // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 2. С. 235–241.
6. Riera E., González-Gómez I., Corral G., Gallego-Juarez J. Ultrasonic agglomeration and preconditioning of aerosol particles for environmental and other applications // Power Ultrasonics (Second Ed.). 2021. V. 55. № 2. С. 235–241.
7. Song L. Modeling of Acoustic Agglomeration of Fine Aerosol Particles. Ph. D. Thesis. USA: The Pennsylvania State University, 1990.
8. Moldavsky L., Gutfinger C., Oron A., Fichman M. Effect of sonic waves on gas filtration by granular beds // J. Aerosol Sci. 2013. V. 57. P. 125–130.
9. Moldavsky L., Gutfinger C., Fichman M. Effect of acoustic waves on the performance of a multi-cyclone – Filter system // Filtration. 2011. V. 11. P. 229–232.
10. Sheng C., Shen X. Simulation of acoustic agglomeration processes of poly-disperse solid particles // Aerosol Sci. Technol. 2007. V. 41. № 1. P. 1–13.
11. Shaw D.T., Tu K.W. Acoustic particle agglomeration due to hydrodynamic interaction between monodisperse aerosols // J. Aerosol Sci. 1979. V. 10. P. 317–328.
12. Dong S., Lipkens B., Cameron T. The effects of orthokinetic collision, acoustic wake, and gravity on acoustic agglomeration of polydisperse aerosols // J Aerosol Sci. 2006. V. 37. P. 540–553.
13. Khmelyov V.N., Golykh R.N., Nesterov V.A., Shalunov A.V. Numerical Model of Ultrasonic Agglomeration of Submicron Particles in Resonant Gas Gaps // J. Eng. Phys Thermophy. 2023. V. 96. P. 255–265.
14. Khmelev V.N., Golykh R.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Numerical model of ultrasonic coagulation of dispersed particles in Eckart flows // Inter. Phenom. Heat Trans. 2022. V. 10. № 2. P. 1–23.
15. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Improving the separation efficient of particles smaller than 2.5 micrometer by combining ultrasonic agglomeration and swirling flow techniques // PLoS One. 2020. V. 15. № 9. P. 1–6.
16. Shi Y., Bai W., Zhao Z., Ayantobo O., Wang G. Theoretical analysis of acoustic and turbulent agglomeration of droplet aerosols // Adv. Powder Technol. 2023. V. 34. Iss. 10. P. 104145.
17. Sommerfeld M., Stübing S. Lagrangian modeling of agglomeration for applications to spray drying // 9th International ERCOFTAC Symposium on Engineering Turbulence Modeling and Measurements. Thessaloniki, Greece, 2012.
18. Sommerfeld M. Validation of a stochastic Lagrangian modelling approach for inter-particle collisions in homogeneous isotropic turbulence // Int. J. Multiphase Flows. 2001. Vol. 27. P. 1828–1858.
19. Руденко О.В., Солуян С.И. Теоретические основы нелинейной акустики. М.: Наука, 1975.
20. Giese J.H. Stream Functions for Three-Dimensional Flows // J. Mathem. Physics. 1951. Sherif A., Hafez M. Computation of three-dimensional transonic flows using two stream functions // Int. J. Num. Meth. Fluids. 1988. V. 8. P. 17–29.
21. Buffoni B., Wahlén E. Steady three-dimensional rotational flows: An approach via two stream functions and Nash-Moser iteration // Analysis & PDE. 2017. V. 12.
22. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power // Ultrasonics. 2021. V. 114. P. 1–12.

УДК 666.293.522.53

СИНТЕЗ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА ПРИ АЗОТИРОВАНИИ СМЕСИ ФЕРРОСИЛИЦИЙ – ШУНГИТ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. О. Г. Крюкова*, Т. В. Татарина

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

* e-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Осуществлен синтез порошкового композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}_3\text{C--Fe}$ в режиме послойного горения с использованием в качестве сырья пылевидных отходов ферросилиция и шунгита. Установлено влияние основных параметров синтеза (состав смеси, давление газа) на фазовый состав продуктов горения. Микроструктура продуктов горения представлена сростками мелких ограненных кристаллов и кристаллами в виде тонких пластин неправильной формы. Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия смеси ферросилиций – шунгит с газообразным азотом с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что при температуре 600–1070 °С происходит выгорание шунгитового углерода. Процесс активного азотирования ферросилиция осуществляется при температуре более 1270 °С. Изучен механизм химических превращений при взаимодействии ферросилиция с добавками шунгита в атмосфере азота.

Ключевые слова: ферросилиций, шунгит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния, карбид кремния

DOI: 10.31857/S0040357124010073, **EDN:** ZDBINH

ВВЕДЕНИЕ

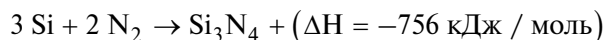
Нитрид кремния и его композиции с карбидом кремния используются в качестве износостойких, термостойких, кислотостойких материалов, поскольку обладают ценными эксплуатационными характеристиками (высокая теплопроводность и термостойкость, твердость, износостойкость, химическая стойкость в агрессивных средах) [1–7]. Материалы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ могут быть получены горячим прессованием, реакционным и жидкофазным спеканием, методом высокоимпульсного плазменного спекания с использованием предварительно синтезированных порошков Si_3N_4 , SiC [8–14]. Одним из эффективных способов получения различных тугоплавких соединений и материалов (керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия) является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на проведении экзотермической химической реакции из элементов или соединений в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе за счет теплопередачи от горячих продуктов к “не на-

гретым” исходным веществам [15–17]. Известны работы по синтезу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ в режиме СВС с использованием кремния и углерода [18–21], азидная технология [22–24].

А.Г. Мержанову принадлежит идея организации химически и термически сопряженных процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [25, 26]. Термическое сопряжение реализуется в случае, если в многокомпонентной реакционной смеси взаимодействие поддерживается с помощью тепла другой, пространственно разделенной реакции. Как правило, термическое сопряжение используется для осуществления синтеза в слабозкотермических системах. В процессах СВС композиционных материалов, когда исходная смесь является многокомпонентной, чаще всего реализуется и термическое, и химическое сопряжение.

Сотрудниками ТНЦ СО РАН предложено для получения Si_3N_4 и композиционных материалов на его основе использовать вместо кремния более дешевое, доступное сырье – ферросилиций (сплав железо–кремний) [27, 28]. Содержание кремния в сплаве составляет 80 и более мас.% (далее в тексте статьи везде указаны массовые проценты). При получении порошковых нитрид-

кремниевых композитов в качестве индуцирующего (первичного) процесса рассматривается азотирование ферросилиция в газообразном азоте в режиме СВС (тепловыделение осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом).



Результатом этого процесса является образование основных продуктов синтеза Si_3N_4 и $\alpha\text{-Fe}$. Вторичные процессы, сопряженные с первичным и воспринимающие его индуцирующее действие, протекают благодаря тепловыделению от реакции (1). Состав продуктов этих процессов определяется фазовым и химическим составом компонентов, добавляемых к ферросилицию перед проведением СВ-синтеза. В работах [29–31] показано, что при добавлении к ферросилицию циркона, ильменита, шунгита получены композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrO}_2\text{--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}$ соответственно. Цель настоящей работы — изучение влияния основных параметров синтеза на азотирование смеси ферросилиций—шунгит в режиме послойного горения, исследование микроструктуры продуктов синтеза и физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии ферросилиция и шунгита с азотом.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения порошкового композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ проводили азотирование исходных смесей ферросилиций—шунгит методом СВС. Добавка шунгита составляла 1–30%. Ферросилиций — полидисперсный порошок с размером частиц менее 100 мкм. Ферросилиций — двухфазный сплав, состоящий из Si и лебоита (FeSi_2). Содержание кремния в сплаве составляет 82%. Шунгит (Зажогинское месторождение, Республика Карелия, Россия) представляет собой природный композит, в структуре которого дисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице ($\text{SiO}_2\text{--C}$). Содержание оксида кремния (SiO_2) составляет 57.0%, углерода (C) — 28.0%, оксида алюминия (Al_2O_3) — 4.3%, оксида железа (FeO) — 2.8%, остальное примеси. Азотированный ферросилиций (FeSiN) и предварительно синтезированный Si_3N_4 использовались для предотвращения коагуляции расплавленных частиц сплава, улучшения условий фильтрации азота к зоне реакции. FeSiN получен при горении ферросилиция без добавок в азоте. Предварительно синтезированный Si_3N_4 получен при горении ферросилиция с добавками (азотированный ферросилиций или фторид аммония, или хлорид аммония) в азоте с после-

дующим химическим обогащением продуктов горения (удаление $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y) в растворах минеральных кислот. Размер частиц FeSiN и Si_3N_4 менее 40 мкм.

Порошки ферросилиция и шунгита перед проведением СВС процесса подвергались сушке при температуре 150–200 °С для удаления влаги и летучих примесей. Компоненты исходной смеси смешивали в необходимых соотношениях, затем смесь засыпали в газопроницаемую трубку и сжигали в установке постоянного давления в атмосфере азота (чистота 99,9 об.%). При этом фильтрация азота в зону реакции могла осуществляться как через исходную смесь, так и через продукты горения. Относительная плотность образцов составляла $\approx 0,4$. Воспламенение образцов осуществлялось от поджигающей порошкообразной смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Под спиралью возникала зона химических реакций с энергичным выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца, и возникала волна горения, которую наблюдали через смотровое окно установки постоянного давления, в виде светящейся зоны. Установка постоянного давления представляет собой толстостенный герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенных давлениях газа (до 15 МПа).

Содержание азота, кислорода, усвоенное в процессе горения, определяли на приборе LECO ONH836 (США); углерода — на экспресс-анализаторе АН-7529М (Россия). Идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Изучение морфологии синтезированных материалов проводили на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 (Нидерланды). Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter (Германия) в диапазоне температур 20–1500 °С в среде азота. В качестве эталона использовался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным термодинамического расчета, независимо от давления азота с увеличением количества шунгита (1–30%) в исходной смеси наблюдается небольшое снижение температуры горения [30]. Состав продуктов реакции представлен следующими фазами: Si_3N_4 , SiC, Si, SiO_2 , Fe, Fe_3C (рис. 1). Экспериментальные результаты показали, что в продуктах горения с ростом

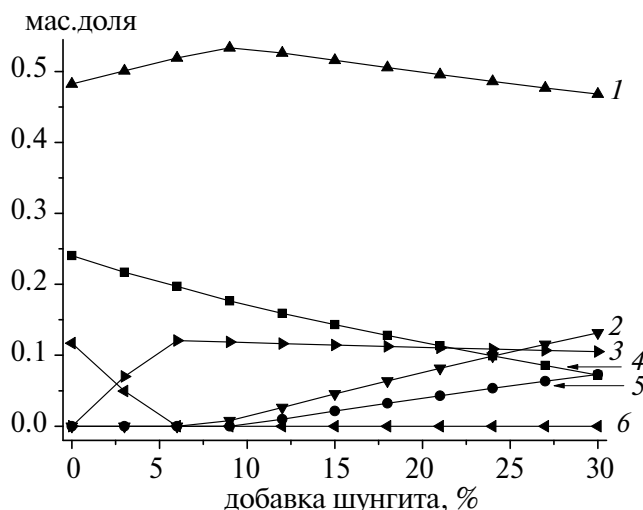


Рис. 1. Равновесный состав продуктов горения смеси ферросилиций – шунгит при давлении азота 2 МПа по данным термодинамического расчета (1 – β - Si_3N_4 , 2 – SiC, 3 – Fe_3C , 4 – Si, 5 – SiO_2 , 6 – Fe).

добавки шунгита происходит снижение содержания азота и увеличение кислорода, углерода. Увеличение давления азота (1,5–6 МПа) приводит к росту содержания азота. Уменьшение диаметра образца (50–30 мм) приводит к снижению содержания азота, поскольку увеличиваются теплопотери в окружающую среду, что приводит к постепенному затуханию. Образцы диаметром менее 30 мм не горели. Процесс азотирования смеси ферросилиций–шунгит осуществляется в поверхностном режиме горения, продукт синтеза многофазный: β - Si_3N_4 , SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, FeSi, α -Fe, Fe_3C . Поверхностные слои образцов обогащены $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Осуществление синтеза в режиме послойного горения и получения однородного продукта можно достичь при увеличении диаметра образца, увеличении давления азота и повышении коэффициента фильтрации реагирующего газа. При изменении условий (давление азота 6–10 МПа, диаметр образца 40 мм, введение 20–25% азотированного ферросилиция или предварительно синтезированного нитрида кремния) в режиме послойного горения получен композит, состоящий из β - Si_3N_4 , SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Аналогичные продукты получены в случае использования добавок органических соединений при горении системы Si–N [18–21] и при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ либо NH_4F [22–24]. Однако в случае применения шунгита в продуктах горения образуются фазы α -Fe и Fe_3C . Для получения чистых (без железа) порошков применяли стадию кислотного обогащения. В процессе кислотного обогащения продуктов азотирования α -Fe и Fe_3C , растворимые в соляной кислоте, переходят в раствор, а основные фазы остают-

ся в виде дисперсного остатка. По данным РФА (рис. 2 б), видно, что в процессе кислотного обогащения происходит удаление α -Fe, Fe_3C . Композиционный порошок после проведения кислотного обогащения состоит из β - Si_3N_4 (70–60%), SiC (20–25%), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (10–15%).

СВ-синтез сопровождается достаточно высокой скоростью превращения исходных реагентов в продукты, поэтому исследования последовательности химических превращений в процессе горения является весьма затруднительным. Для моделирования процесса СВС-азотирования смеси ферросилиций–шунгит и фиксации протекающих химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами, использовали метод ДСК. С помощью ДСК–ТГ-анализа исследована смесь 80% ферросилиций – 20% шунгит (рис. 3). Незначительное эндотермическое уширение при 102,8°C связано с удалением адсорбционной воды. В температурном интервале 120–400°C эндотермические пики обусловлены удалением летучих компонентов шунгита, что соответствует уменьшению массы образца (кривая ТГ). Эндотермический пик при 540,5°C соответствует полиморфному переходу α → β кварц. Экзотермический пик при 624,9°C связан с выгоранием шунгитового углерода [32–34]. Постепенное выгорание углерода происходит до температуры ~1070°C. Этому моменту соответствует снижение массы образца. Эндотермический эффект с максимумом при 1215°C относится к плавлению эвтектики FeSi₂–Si, а два других эндотермических эффекта при 1334 и 1402°C соответствуют фазовым превращениям в системе Fe–Si в соот-

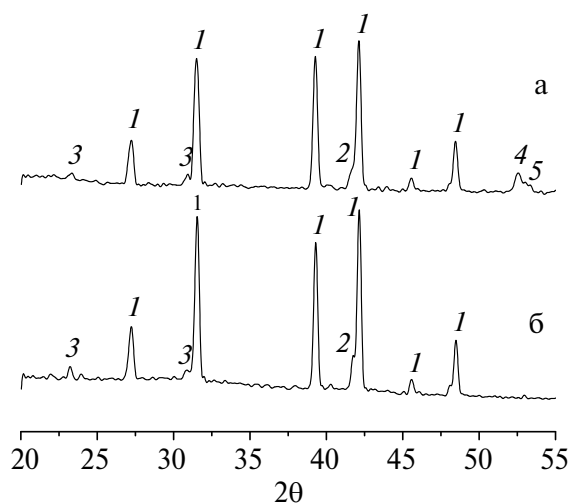


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм продукта горения смеси 60% ферросилиций – 20% азотированный ферросилиций – 20% шунгит; $P = 6$ МПа, $d = 40$ мм; а – до кислотного обогащения, б – после кислотного обогащения (1 – β - Si_3N_4 , 2 – SiC, 3 – $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 4 – α -Fe, 5 – Fe_3C).

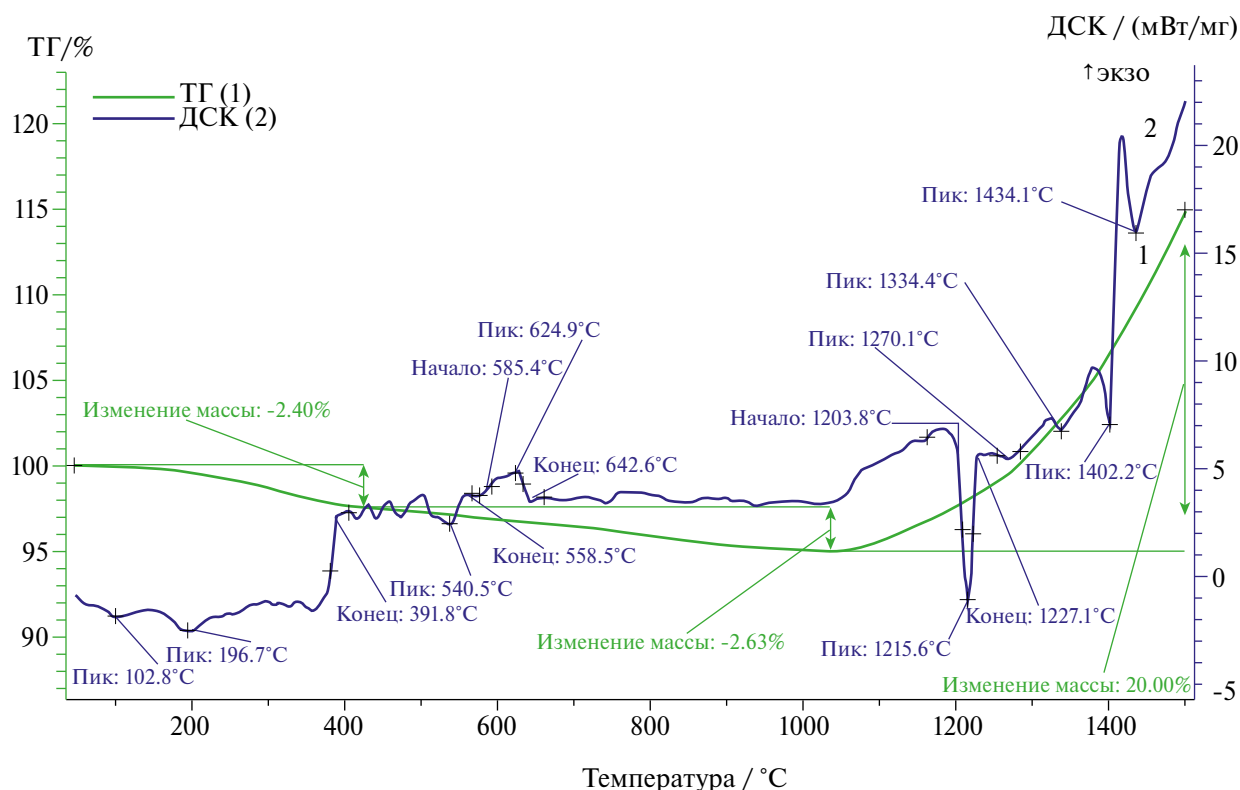
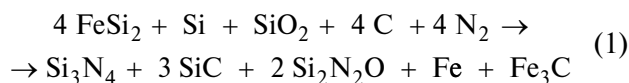


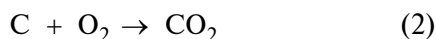
Рис. 3. Кривые ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа смеси 80% ферросилиций – 20% шунгит в азоте.

ветствии с диаграммой состояния. Процесс активного азотирования начинается при температуре более 1270°C. На кривой ДСК наблюдается подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию железокремниевых расплава с азотом, а на кривой ТГ – увеличение массы поглощенного азота. Эндотермический эффект при 1434°C – полиморфное превращение α -кварц– α -тридимит.

На основании проведенных исследований можно предположить следующий механизм химических превращений СВС-азотирования смеси ферросилиций–шунгит. Общая схема отражает материальный баланс процесса:

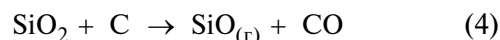


При распространении волны горения, в зависимости от температуры синтеза, протекают следующие физико-химические процессы. В интервале температур 100–400°C – удаление адсорбционной воды и летучих примесей. При 600–1070°C – выгорание шунгитового углерода:

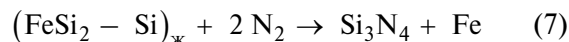


При температуре более 600°C, при которой на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы, начинается взаимодействие оксида кремния

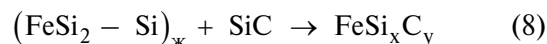
с углеродом, приводящее к образованию карбида и нитрида кремния:



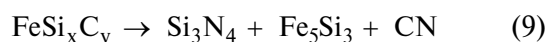
Для смеси ферросилиций–шунгит, как и для ранее изученных смесей ферросилиций–циркон, ферросилиций–ильменит [28, 29], основной реакцией, определяющей распространение фронта горения, является взаимодействие ферросилиция с азотом:



При температуре 1206°C, в соответствии с диаграммой состояния Fe–Si, наблюдается плавление эвтектики FeSi₂–Si, образование железокремниевых расплава. Расплав FeSi₂–Si вступает во взаимодействие с SiC с образованием железокремниевых карбида [20]:



Постепенно фаза FeSi_xC_y переходит в силицид железа в результате следующей реакции:



При температуре более 1350°C происходит диссоциация Fe₅Si₃ по схеме:

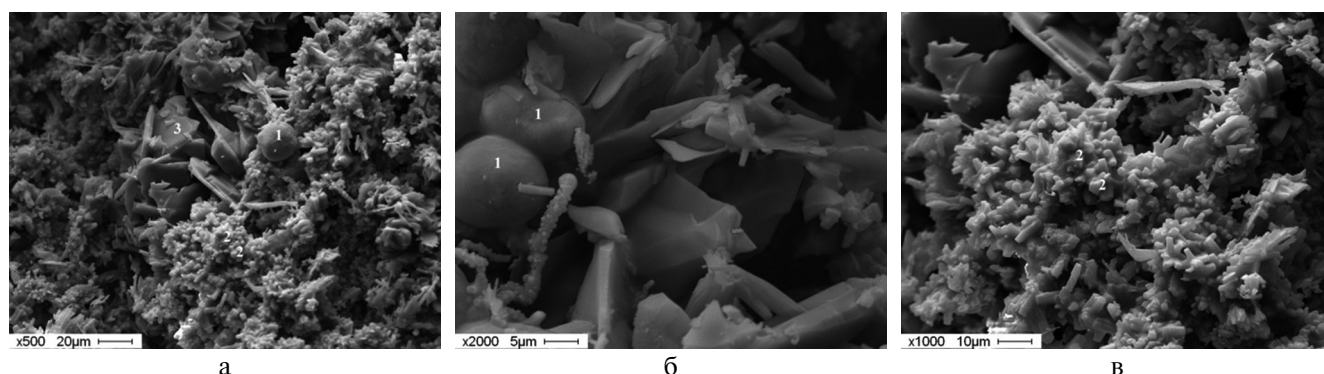
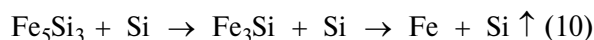
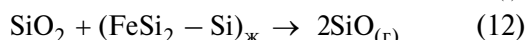


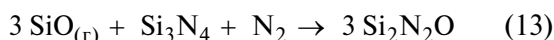
Рис. 4. Микроструктура продуктов горения смеси 80% ферросилиций – 20% шунгит в азоте ($P = 4$ МПа, $d = 40$ мм).



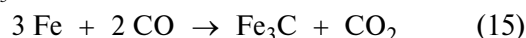
По достижении температуры более 1713°C взаимодействие диоксида кремния с железокремниевым расплавом приводит к образованию $\text{SiO}_{(\text{r})}$:



Монооксид кремния азотируется в газовой фазе и конденсируется в виде оксинитрида кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). Процесс образования $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ можно представить реакциями:



Введение шунгита приводит к науглероживанию железа и появлению в составе продукта горения Fe_3C :



На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки продуктов горения. Согласно результатам РЭМ-исследований, основным механизмом роста кристаллов является кристаллизация из расплава. На рост кристаллов из расплава указывает особенность микроструктуры продуктов синтеза – наличие капель расплава (рис. 4а, б, точки 1). Глобулярные образования – железокремниевый карбид. По данным микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА) химический состав глобул – кремний, железо и углерод. Морфология продуктов синтеза представлена сrostками мелких ограниченных кристаллов и кристаллами в виде тонких пластин неправильной формы (рис. 4а, в). По результатам элементного микроанализа сrostки кристаллов – нитрид, карбид и оксинитрид кремния, поскольку их химический состав представлен кремнием, азотом, углеродом и кислородом (рис. 4а, в, точки 2). Кристаллы в виде тонких пластин (рис. 4а, точка 3) – карбид кремния (по данным МРСА определены кремний и углерод).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При СВС – азотировании смеси, содержащей ферросилиций и шунгит, получен композит состава $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$. Для осуществления горения ферросилиция с шунгитом в азоте в стационарном режиме необходимы следующие условия: ферросилиций 60–50%, шунгит 20–25%, азотированный ферросилиций 20–25%, давление азота 6–10 МПа, диаметр образца 40 мм. Взаимодействие железокремниевого расплава и карбида кремния приводит к образованию железокремниевого карбида FeSi_xC_y . Порошкообразный материал после проведения кислотного обогащения продуктов горения представлен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (70–60%), SiC (20–25%), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (10–15%). Данный композит перспективен для использования при изготовлении керамических материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, по сравнению с однофазными материалами из нитрида и карбида кремния. Возможная область применения продуктов горения, не подвергнутых стадии кислотного обогащения – в качестве носителя катализаторов, в качестве катализаторов процессов деградации органических загрязнителей при очистке сточных вод, абразивных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плясункова Л.А., Келина И.Ю., Чевыкалова Л.А. Микроструктура и свойства керамоматричных композитов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiCf}$ // Новые огнеупоры. 2013. № 5. С. 28. [Plyasunkova L.A., Kelina I.Y., Chevykalova L.A. The microstructure and the properties of ceramic-matrix based material in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiCf}$ system. // Refract. Ind. Ceram. 2013. V. 54. № 3. P. 196. <https://doi.org/10.1007/s11148-013-9574-y>].
2. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si_3N_4 с наноразмерной составляющей // Стекло и керамика. 2016. Т. 89. № 7. С. 15. [Perevislov S.N., Nesmelov D.D. Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramics with nanosizes components // Glass Ceram. 2016.

- V. 73. № 7–8. P. 249. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9867-y>].
3. *Gabrišova Z., Švec P., Brusilova A.* Microstructure and selected properties of Si₃N₄ + SiC composite // *Manuf. Technol.* 2020. V. 20. № 3. P. 293. <https://doi.org/10.21062/mft.2020.056>
 4. *Yurkov A., Malakho A., Avdeev V.* Corrosion behavior of silicon nitride bonded silicon carbide refractory material by molten copper and copper slag // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 5. P. 4241. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.064>
 5. *Юрков А.Л., Малахо А.П., Авдеев В.В.* Коррозия и окисление карбида кремния на нитридной связке в бортовой футеровке алюминиевых электролизеров // *Новые огнеупоры.* 2019. № 1. С. 43. [*Yurkov A.L., Malakho A.P., Avdeev V.V.* Corrosion and oxidation of silicon carbide on the nitride bond in the side lining of aluminum electrolysis cells // *Refract. Ind. Ceram.* 2019. V. 60. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00309-x>]. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-43-48>
 6. *Jiang Y., Wu L.E., Sun W.Z.* Sintering behavior and properties of SiC/Si₃N₄ composite // *Rare Met.* 2015. V. 34. P. 95. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0187-x>
 7. *Shahrestani S., Ismail M.C., Kakooei S., Beheshti M.* Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/Si₃N₄ composites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 13173. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.182>
 8. *Перевилов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В.* Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания // *Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского.* 2013. № 2–2. С. 107–114.
 9. *Lysenkov A.S., Kim K.A., Titov D.D., Frolova M.G., Kargin Yu.F., Petrakova N.V. et al.* Composite material Si₃N₄/SiC with calcium aluminate additive // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. 1134. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012036>
 10. *Pezzotti G.* ChemInform Abstract: Si₃N₄/SiC-Platelet composite without sintering aids, a candidate for gas turbine engines // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. P. 1313. <https://doi.org/10.1002/chin.199330007>
 11. *Khajelakzay M., Bakhshi S.R.* Optimization of spark plasma sintering parameters of Si₃N₄-SiC composite using response surface methodology (RSM) // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 6815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099>
 12. *Wang Y., Liu W., Guo J., Li M., Fan B., Wang H. et al.* In situ formation of Si₃N₄-SiC nanocomposites through polymer-derived SiAlCN ceramics and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 15. P. 22049. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.225>
 13. *Klimczyk P.* Mechanical Properties of Si₃N₄-SiC Composites Sintered by HPHT Method // *Adv. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 396. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.63.396>
 14. *Khajelakzay M., Bakhshi S.R.* Mechanical Properties of Si₃N₄-SiC Composites Sintered by HPHT Method // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 6815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099>
 15. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высоко-температурного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
 16. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 62. № 4. P. 203. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
 17. *Lis J.* Self-propagating high-temperature synthesis // *Encyclopedia Mater. Tech. Ceram. Glasses.* 2021. V. 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12076-4>
 18. *Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* Preparation of fine powders in the Si-C-N system using SHS method // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1998. V. 7. № 4. P. 475.
 19. *Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л.* Активированное горение кремний-углеродной смеси в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si₃N₄/SiC и карбида кремния // *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. № 5. С. 56. [*Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L.* Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si₃N₄-SiC composite ceramic powders and silicon carbide // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2006. V. 42. № 5. P. 543. <https://doi.org/10.1007/s10573-006-0086-7>].
 20. *Баринова Т.В., Баринов В.Ю., Ковалев И.Д.* Влияние добавок оксалата железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 1. С. 39. [*Barinova T.V., Barinov V.Y., Kovalev I.D.* Effect of Iron Oxalate Additions on the Phase Composition of Combustion Products of Silicon-Carbon Mixtures in Nitrogen // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1134/S0020168519010023>]. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19010020>
 21. *Баринова Т.В., Боровинская И.П.* Некоторые особенности горения кремния в азоте в присутствии добавок органических соединений // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 11. С. 1169. [*Barinova T.V., Borovinskaya I.P.* Some specific features of the combustion of silicon in nitrogen in the presence of organic additives // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 11. P. 1078. <https://doi.org/10.1134/S0020168514100045>]. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14100042>
 22. *Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В.* Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2013. № 3. С. 43.
 23. *Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А.* Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si₃N₄-SiC при горении компонентов в системе Si-C-Na₃-NH₄F // *Журнал неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 139. [*Amosov A.P., Belova G.S., Titova Y.V., Maidan D.A.* Synthesis of Highly Dispersed Powder Ceramic Composition Si₃N₄-SiC by Combustion of Components in the Si-C-Na₃-NH₄F System // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 2. P. 123. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020024>]. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027>

24. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния. Обзор // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 4. С. 34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57>
25. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады академии наук. 2010. Т. 434. № 4. С. 489. [Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis// Dokl. Phys. Chem. 2010. V. 434. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1134/S0012501610100015>].
26. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Coupled SHS Reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.3103/S1061386212010074>
27. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Витушкина О.Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 3. С. 71. [Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Kitler V.D., Vitushkina O.G. Mechanism and features of nitriding of ferrosilicon in the combustion regime// Combust. Explos. Shock Waves. 2006. V. 42. № 3. P. 309. <https://doi.org/10.1007/s10573-006-0056-0>].
28. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012.
29. Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Аврамчик А.Н. Взаимодействие ферросилиция с азотом в присутствии цирконового и ильменитового концентратов в процессе СВС // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 3. С. 28. [Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Avramchik A.N. Interaction of ferrosilicon with nitrogen in the presence of zircon and ilmenite concentrates in the process of self-propagating high-temperature synthesis // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2013. V. 54. № 4. P. 336. <https://doi.org/10.3103/S1067821213040044>]
30. Kryukova O., Avramchik A. Self-propagating high-temperature synthesis of Si₃N₄-SiC using ferrosilicium and shungite // Proc. 7th Inter. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). 2020. P. 1209. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9242028>
31. Kryukova O.G., Bolgaru K.A., Avramchik A.N. Preparation of Si₃N₄-ZrO₂ ceramic composites by self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2021. V. 52. № 6. P. 402. <https://doi.org/10.1007/s11148-012-9450-1>
32. Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Гончарова И.С., Петухова Г.А., Буряк А.К. Влияние модифицирования на физико-химические характеристики шунгита // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 192. [Polunina I.A., V.V. Vysotskii, I.N. Senchikhin, Polunin K.E., Goncharova I.S., Petukhova G.A., Buryak A.K. The effect of modification on the physicochemical characteristics of shungite // Colloid J.V. 79. № 2. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020107>]. <https://doi.org/10.7868/S0023291217020100>
33. Садовничий П.В., Рожкова Н.Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород максовской залежи (Онежская структура) // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 148.
34. Садовничий П.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н., Инина И.С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. № 2. С. 73. <https://doi.org/10.17076/geo126>

УДК 546.59:66.011

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ГИДРОФТОРИДОМ АММОНИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

© 2024 г. И. С. Медянкина*, Л. А. Пасечник

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

** e-mail: lysira90@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Отходы обогащения железной руды с высоким содержанием кремнезема (более 50% SiO_2) складываются в огромных количествах в отвалах, оказывая негативное влияние на экологию и экономику производства. В работе предложено гидрохимическое обескремнивание хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов, обеспечивающее получение чистого аморфного кремнезема при переработке отходов с регенерацией реагента – гидрофторида аммония NH_4HF_2 . Выщелачиванием 10%-м раствором NH_4HF_2 в выбранных условиях степень извлечения SiO_2 достигала 45%. Анализ экспериментальных данных с применением ряда распространенных кинетических уравнений показал смешанный режим течения процесса выщелачивания кремнезема в интервале температур 313–363 К, для которого лимитирование химической реакции растворения SiO_2 одновременно сдерживается диффузионными процессами на границе раздела фаз. Обновление поверхности частиц сырья в модели “сжимающегося ядра” путем перемешивания для отвода продуктов протекающих реакций фторирования положительно сказывается на эффективности процесса.

Ключевые слова: техногенные отходы, железорудные хвосты обогащения, гидрофторид аммония, фторирование, выщелачивание, кремнезем

DOI: 10.31857/S0040357124010085, **EDN:** ZCQLVL

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды отходами металлургической промышленности является крупнейшей современной проблемой. Одним из масштабных и малоиспользуемых видов отходов горнодобывающей промышленности являются хвосты обогащения железной руды [1]. Хвостохранилища занимают огромные территории, а мелкодисперсные частицы отходов попадают в водоемы и уносятся ветром на значительные расстояния. Вследствие обеднения месторождений и увеличения объемов выпуска целевого продукта количество хвостов ежегодно растет [2]. Разработка новых месторождений также ведет к созданию отвалов пустой породы [3]. Ежегодно только на одном из крупнейших в России горнорудном предприятии – Качканарском горно-обогатительном комбинате, перерабатывающем титаномагнетиты Гусевгорского месторождения, складывается около 45 млн т отходов – хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС), содержащих оксиды кремния, железа, кальция, алюминия и другие компоненты. В ряде работ ХММС предлагаются для отсыпки дорог и запол-

нения отработанных карьеров [4], в строительной отрасли – для замены части песка в цементных смесях [5] и при производстве кирпичей [6], для разработки новых геополимерных материалов [7] и керамики [8]. Ведется поиск способов извлечения ценных микрокомпонентов, доизвлечения железа магнитными методами [9], отделения SiO_2 для создания молекулярных сит [10] и фотокатализаторов [11].

Высокое содержание SiO_2 наталкивает на применение ХММС в качестве альтернативного ресурса дефицитного высокочистого кварцевого песка [12] с получением аморфного кремнезема, для выделения которого рассматривается даже растительное сырье [13]. Высокой степени вскрытия различных кремнеземсодержащих минералов и отходов – латерита [14], монацита [15], лейкоксена [16], циркона [17], красного шлама [18] позволяет достигнуть спекание с активными фторидами аммония. Недавно для лейкоксенового концентрата [19] и полиметаллического шлака [20] предложено гидрохимическое обескремнивание. Несмотря на снижение температуры фторирования, активная диффузия ионов в жидкой

фазе также способствовала получению и разделению простых и комплексных фторидов. Основной задачей исследований является прогнозирование оптимальной работы химико-технологических систем с привлечением кинетических расчетов [21], что важно для интенсификации переработки сырья и полноты его использования. В этой связи целью настоящего исследования являлось изучение кинетики и механизма растворения кремнезема при выщелачивании ХММС раствором гидрофторида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

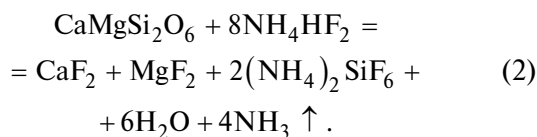
Объектом исследования были ХММС Качканарского ГОКа (Свердловская обл.) состава, %: 47.9 SiO₂; 19.5 CaO; 17.5 MgO; 6.8 Al₂O₃; 6.3 Fe общее, крупность – не более 2 мм [22]. Выщелачивание ХММС проводили раствором 10% NH₄HF₂ при Т: Ж = 100: 1 в области температур 313–363 К в течение 4 ч. Разделение фаз проводили фильтрованием. Содержание кремния определяли методом ИСП АЭС на спектрометре Elan 9000 (Perkin-Elmer, США) и помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора EDS IncaEnergy 250, совмещенного со сканирующим электронным микроскопом JSM-6390LA (JEOL, Япония). Выход кремнезема α(SiO₂, доли) рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha(\text{SiO}_2) = \frac{C_2 m_2}{C_1 m_1}, \quad (1)$$

где C₁ и C₂ – содержание кремния (%) в исходном сырье и отфильтрованном остатке, m₁ и m₂ – их массы (г) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами с достижением 98–99% обескремнивания ХММС были предложены предельные параметры: раствор с концентрацией 20% NH₄HF₂, продолжительность 5 ч, температура 363 К [22]. Взаимодействие основного минерала пироксена с гидрофторидом аммония NH₄HF₂ с извлечением в раствор кремния в виде фторидного комплекса и образованием нерастворимых фторидов кальция и магния описывается химической реакцией по уравнению (2):



Для изучения механизма с более медленным протеканием вскрытия минералов и с целью воз-

можного снижения расхода реагента в данном исследовании было решено снизить концентрацию реагента до 10% NH₄HF₂. Поскольку целью кинетического анализа термостимулированных процессов является установление математической зависимости между скоростью процесса, степенью извлечения и температурой [23], то для выщелачивания кремния из ХММС были получены кинетические кривые (рис. 1а). Как видно, процесс выщелачивания кремнезема более эффективно протекает с повышением температуры. Степень превращения α(SiO₂) резко изменяется в начальный момент выщелачивания до 1 ч и более плавно растет в последующем интервале времени 1–4 ч. При этом извлечение кремнезема раствором 10% NH₄HF₂ при 363 К за 4 ч не превысило 45%. Повышение температуры с 313 до 363 К увеличило выход с 13 до 32% в течение 1 ч с дальнейшим небольшим ростом. Поскольку реальные химические реакции осложнены побочными процессами, то наблюдается некоторый разброс экспериментальных точек от аппроксимирующих зависимостей, связывающих степень превращения вещества от времени и других условий (температура, концентрация).

Для определения лимитирующей стадии процесса зависимость между временем пребывания частиц в реакционном пространстве и степенью превращения необходимо представить в виде соответствующих уравнений, описывающих механизм взаимодействия. Для описания систем твердое тело–жидкость в большинстве случаев используется модель “сжимающегося ядра” [23]. Выщелачивание отдельного компонента сопровождается внешней диффузией реагента через слой инертного продукта (зола, пленки) на поверхности “ядра”; прохождение и диффузия реагента внутрь к непрореагировавшему веществу; поверхностная химическая реакция; диффузия одного продукта через слой другого продукта; диффузия продукта через пленку / золу в раствор [24]. В случае лимитирования химической реакции на поверхности частиц сферической формы используют уравнение Грея – Веддингтона (3):

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k\tau, \quad (3)$$

где α – степень превращения (извлечения кремнезема), доли; k – кажущаяся константа скорости, 1/с; τ – время, за которое реагирует вещество, с.

Рост толщины слоя инертного вещества или нерастворимого продукта (зола) вокруг частицы приводит к снижению возможности контакта реагирующего ядра с реагентом. В результате скорость процесса контролируется диффузией реагента через достаточно толстый слой инертного

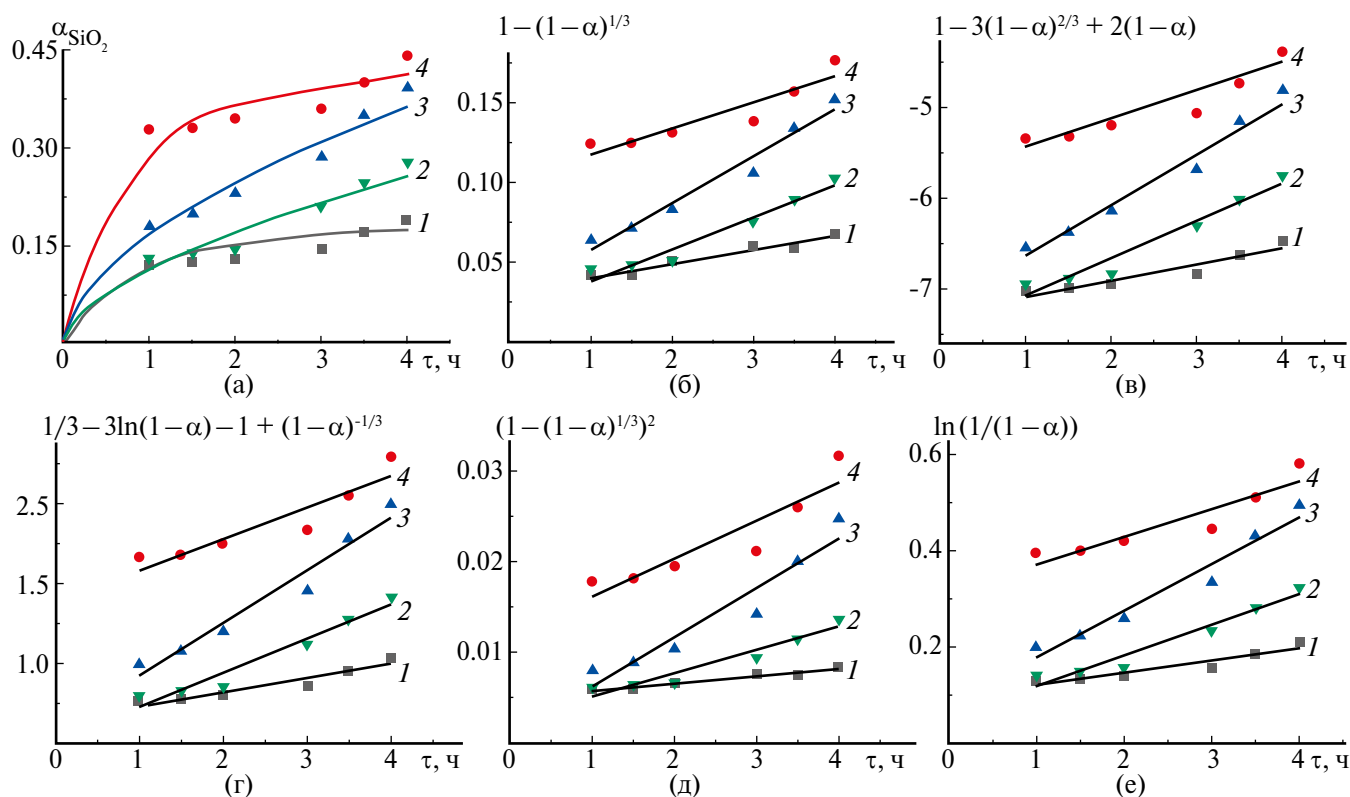


Рис. 1. Извлечение кремнезема $\alpha(\text{SiO}_2)$ из ХММС: кинетические кривые (а) и линейная аппроксимация кинетики в координатах уравнений (3)–(7) – (б)–(е) при температуре, К: 1–313, 2–323, 3–343, 4–363.

вещества, находящийся вокруг непрореагировавшего ядра, в соответствии с уравнением (4):

$$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha) = k\tau. \quad (4)$$

Для описания одновременного влияния взаимодействия на границе раздела фаз и диффузии через слой золы / продукта авторами [25] предложено уравнение (5):

$$\frac{1}{3} - 3\ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k\tau. \quad (5)$$

Диффузию реагента к ядру через слой продукта реакции на поверхности, когда толщина слоя продукта (золы) увеличивается во времени по параболическому закону, описывает уравнение Яндера (6):

$$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k\tau. \quad (6)$$

Для растворения с постоянной величиной диффузионного слоя либо в случае выщелачивания из достаточно плотного материала применимо уравнение первого порядка (7):

$$\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = k\tau. \quad (7)$$

Экспериментальные данные выщелачивания кремния в более продолжительном временном интервале 1–4 ч были линейаризованы в координатах уравнений (3)–(7), и определены коэффициенты корреляции R^2 (рис. 1б–е, табл. 1). Сравнение R^2 показало, что процесс лимитируется химическим взаимодействием на поверхности твердой частицы с уменьшением ее размера и лучше описывается уравнением (3) Грея – Веддингтона. В то же время близость R^2 линейных анаморфоз кинетических кривых указывает влияние диффузионных затруднений на выщелачивание кремнезема с ростом толщины слоя инертного продукта, препятствующего проникновению реагента внутрь частицы (рис. 2). Действительно, вначале реакция идет на поверхности и только по мере развития проникает внутрь ядра. Таким образом, первично кинетика определяется скоростью химической реакции, а постепенный рост

натов уравнений (3)–(7), и определены коэффициенты корреляции R^2 (рис. 1б–е, табл. 1). Сравнение R^2 показало, что процесс лимитируется химическим взаимодействием на поверхности твердой частицы с уменьшением ее размера и лучше описывается уравнением (3) Грея – Веддингтона. В то же время близость R^2 линейных анаморфоз кинетических кривых указывает влияние диффузионных затруднений на выщелачивание кремнезема с ростом толщины слоя инертного продукта, препятствующего проникновению реагента внутрь частицы (рис. 2). Действительно, вначале реакция идет на поверхности и только по мере развития проникает внутрь ядра. Таким образом, первично кинетика определяется скоростью химической реакции, а постепенный рост

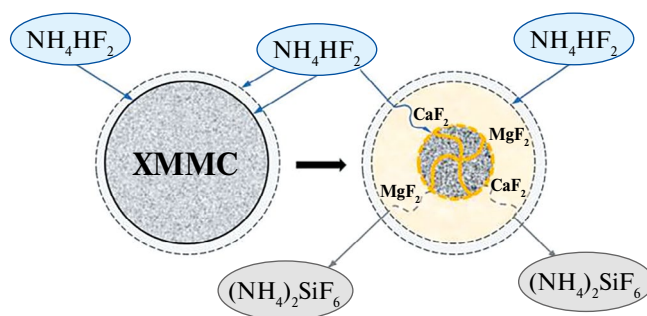


Рис. 2. Модель “сжимающегося ядра” для выщелачивания SiO_2 из ХММС.

Таблица 1. Коэффициенты корреляции (R^2) модельных уравнений (3)–(7) для процесса выщелачивания кремнезема из ХММС

T, K	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$ (3)	$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ (4)	$\frac{1}{3} - 3\ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}}$ (5)	$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2$ (6)	$\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)$ (7)
313	0.955	0.934	0.933	0.962	0.933
323	0.960	0.964	0.957	0.915	0.958
343	0.976	0.980	0.973	0.926	0.973
363	0.841	0.826	0.849	0.876	0.848

диффузионного слоя инертных продуктов (фторидов кальция и магния из ХММС), через который в одном направлении диффундирует жидкий реагент, а в противоположном направлении – жидкие и газообразные растворимые продукты реакции, сказывается на скорости процесса в дальнейшем. Как было установлено ранее [22], образование фторидов CaF_2 и MgF_2 происходит уже при комнатной температуре при смешивании сухих компонентов.

Угловые коэффициенты прямых в координатах уравнений (3) и (5) (рис. 1б, г), численно равные кажущимся температурным константам скорости $k^{(3)}$ и $k^{(5)}$, приведены в табл. 2 и использованы для расчета кажущейся энергии активации E_a (кДж/моль) по уравнению Аррениуса (8):

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль К); T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель.

Зависимости процесса растворения кремнезема из ХММС в интервале температур 313–363 К в координатах уравнения Аррениуса $\ln k$ от $1/T \times 10^{-3}$ представлены на рис. 3. Угол наклона кривых соответствует энергии активации E_a равной 16.1 кДж/моль для $k^{(3)}$ из уравнения (3) и 17.9 кДж/моль для $k^{(5)}$ из уравнения (5) (табл. 2).

Следует отметить, что рассчитанные значения E_a и характер растворения кремнезема из ХММС при выбранных условиях близки к результатам, полученным для растворения в растворах NH_4F при температурах 333–363 К реактива кремнезе-

ма SiO_2 “ч. д. а.” с величиной $E_a = 18.9$ кДж/моль и кремнегеля с $E_a = 23.0$ кДж/моль [26]. Автором также было установлено, что лимитирующей стадией, определяющей кинетику растворения, является химическое взаимодействие, что подтверждалось отсутствием функциональной связи между скоростью растворения SiO_2 и гидродинамикой процесса.

Таким образом, влияние концентрации NH_4HF_2 при выщелачивании на скорость извлечения кремнезема при температуре 363 К нами рассмотрено с учетом лимитирования химической реакции по уравнению (3) и суммарного вклада химического взаимодействия и диффузионных процессов по уравнению (5). На основании данных о концентрации NH_4HF_2 и полученных констант скорости построены зависимости $\ln k$ от $\ln[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ (рис. 4), по углу наклона которых определяли порядок реакции n .

Расчетом получены близкие дробные величины $n^{(3)} = 0.41$ и $n^{(5)} = 0.37$ для констант из уравнений (3) и (5) соответственно, что подтверждает смешанный механизм выщелачивания кремнезема из ХММС, а также одновременное протекание нескольких стадий реакции, слабо отличающихся друг от друга по скорости.

Несомненно, выщелачивание многокомпонентного сырья приводит к появлению сопряженных взаимодействий и побочных реакций, которые усложняют течение целевого процесса. В целом, близкие значения R^2 линеаризованных кинетических уравнений и малая величина E_a доказывают значимый вклад диффузионных механизмов реагирования, которые характеризуют-

Таблица 2. Параметры извлечения кремнезема раствором 10% NH_4HF_2 из ХММС

T, K	$1/T \times 10^{-3}$	$k^{(3)}, 1/c$	$k^{(5)}, 1/c$	$-\ln k^{(3)}$	$-\ln k^{(5)}$	$E_a^{(3)},$ кДж/моль	$E_a^{(5)},$ кДж/моль
313	3.19	2.48×10^{-6}	2.76×10^{-5}	12.94	10.50	16.1	17.9
323	3.10	5.25×10^{-6}	5.68×10^{-5}	12.10	9.78		
343	2.92	8.22×10^{-6}	8.48×10^{-5}	11.71	9.38		
363	2.75	6.06×10^{-6}	5.93×10^{-5}	11.60	9.73		

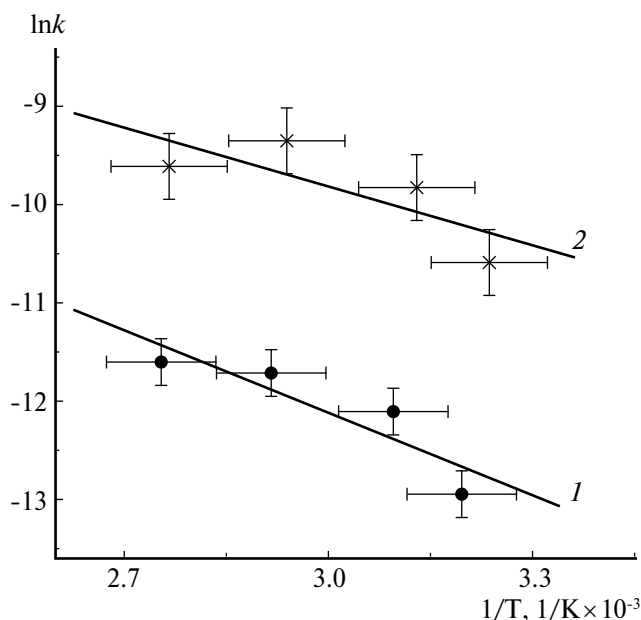


Рис. 3. Зависимости $\ln k$ от $1/T \times 10^{-3}$ для выщелачивания кремнезема из ХММС раствором 10% NH_4HF_2 : 1 — для $k^{(3)}$; 2 — для $k^{(5)}$.

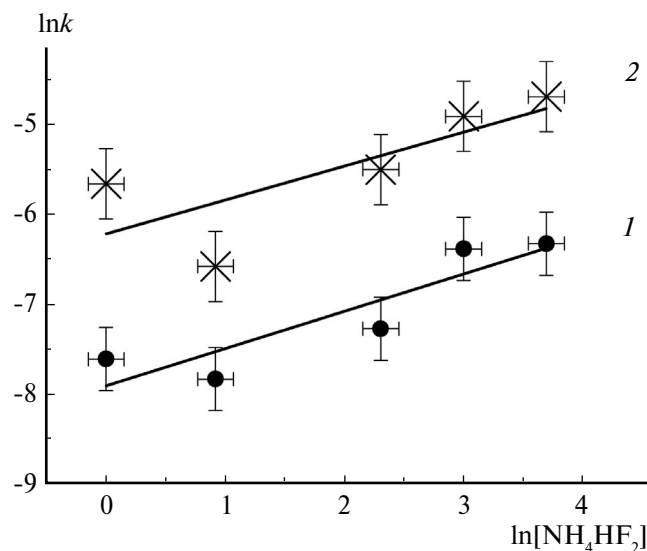


Рис. 4. Зависимости $\ln k$ от $\ln[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ при температуре 363 К: 1 — для $k^{(3)}$; 2 — для $k^{(5)}$.

ся наличием различий концентраций реагента в объеме и на поверхности частицы. В этом случае для ускорения гетерогенно-химической реакции, действительно, необходимо обновление поверхности путем перемешивания, в т. ч. и для отвода продуктов других одновременно протекающих реакций (образования частиц нерастворимых фторидов). Таким образом, скорость суммарного процесса растворения кремнезема зависит как от скорости химической реакции, так и диффузии реагирующих веществ [23]. При низких температурах (менее 353–363 К) образующийся плотный

слой золы существенно снижает выход кремнезема из “ядра” в раствор. Таким образом, для интенсификации процесса необходимо вести выщелачивание при температуре 363–368 К, увеличить концентрацию реагента и обеспечить снятие тормозящего слоя для обновления поверхности реагирующих частиц, проводя реакцию, например, во вращающихся или ультразвуковых аппаратах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика извлечения кремнезема при выщелачивании хвостов мокрой магнитной сепарации раствором гидрофторида аммония. Установлено, что режим протекания гетерогенной реакции при выбранных температурах является смешанным и во временном интервале (1–4 ч) в рамках модели “сжимающегося ядра” описывается уравнением, учитывающим одновременное влияние взаимодействия на границе раздела фаз и диффузии. В начальный момент времени лимитирующей является стадия химической реакции, поэтому повышение температуры резко ускоряет процесс. Постепенное увеличение слоя инертных продуктов побочных реакций, через который диффундируют новые порции реагента, а в противоположном направлении — растворенное вещество, переводит процесс в диффузионную область. Полученные кинетические параметры и области реагирования позволили обосновать пути интенсификации процесса для достижения более полной переработки сырья при извлечении кремнезема из хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов для последующего получения экономического эффекта в химической технологии в целом.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ 124020600007–8).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

T	температура, К
τ	время, ч
α	степень превращения (извлечения кремнезема), доли
C_1	содержание кремния в исходном сырье, %
C_2	содержание кремния в остатке, %
m_1	масса кремния в исходном сырье, г
m_2	масса кремния в остатке, г
E_a	кажущаяся энергия активации, кДж/моль
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К)
k	кажущаяся константа скорости, 1/с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Fedulov A.S., Shinkevich A.I. Computer-assisted decision-making system of optimal control over the energy and resource efficiency of a chemical energotechnological system for processing apatite–nepheline ore wastes // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 1. P. 62 [Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Федулов А.С., Шинкевич А.И. Компьютеризированная система принятия решений по оптимальному управлению энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 1. С. 67].
2. Kinnunen P.H.M., Kaksonen A.H. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization // J. Clean. Prod. 2019. V. 228. P. 153.
3. Li Y., Li S., Zhao X., Pan X., Guo P. Separation and purification of high-purity quartz from high-silicon iron ore tailing: An innovative strategy for comprehensive utilization of tailings resources // Process Saf. Environ. Prot. 2023. V. 169. P. 142.
4. Fall M., Celestin J.C., Pokharel M., Toure M. A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill // Eng. Geol. 2010. V. 114. № 3. P. 397.
5. Young G., Yang M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings // Constr. Build. Mater. 2019. V. 197. P. 152.
6. Li W.S., Lei G.Y., Xu Y., Huang Q.F. The properties and formation mechanisms of eco-friendly brick building materials fabricated from low – silicon iron ore tailings // J. Clean Prod. 2018. V. 204. P. 685.
7. Borges P.H.R., Ramos F.C.R., Caetano T.R., Panzerira T.H., Santos H. Reuse of iron ore tailings in the production of geopolymer mortars // Rev. Esc. Minas. 2019. V. 72. P. 581.
8. Silva F.L., Araujo F.G.S., Teixeira M.P., Gomes R.C., Kruger F.L. Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 10. P. 16085.
9. Zhang X., Han Y., Sun Y., Lv Y., Li Y., Tang Z. A novel method for iron recovery from iron ore tailings with pre-concentration followed by magnetization roasting and magnetic separation // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2020. V. 41. № 2. P. 117.
10. Yang G., Deng Y., Wang J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 5. P. 7401.
11. Svetlakova K.I., Medianskaya I.S., Pasechnik L.A., Buldakova L. Yu., Yanchenko M. Yu. Synthesis and photocatalytic activity of the Co-containing materials based on amorphous SiO₂ // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. № 2. P. 269.
12. Li Y., Li S., Zhao X., Pan X., Guo P. Separation and purification of high-purity quartz from high-silicon iron ore tailing: An innovative strategy for comprehensive utilization of tailings resources // Process Saf. Environ. Prot. 2023. V. 169. P. 142.
13. Щербакова Т.И., Васенева И.Н. Способ получения биогенного кремнезема // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 185. [Shcherbakova T.P., Vaseneva I.N. A Biogenic Silica Synthesis Method // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 297.]
14. Li G.H., Rao M.J., Li Q., Peng Z.W., Jiang T. Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride // Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. 2010. V. 20. P. 1517.
15. Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach // Adv. Mater. Res. 2014. V. 1019. P. 439.
16. Smorokov A., Kantaev A., Bryankin D., Miklashevich A., Kamarou M., Romanovski V. A novel low-energy approach to leucoxene concentrate desiliconization by ammonium bifluoride solutions // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2023. V. 98. № 36. P. 726.
17. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 112. P. 012024.
18. Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. Особенности фторирования гематита в составе красного шлама // Перспективные материалы. 2016. № 4. С. 67.
19. Smorokov A., Kantaev A., Bryankin D., Miklashevich A., Kamarou M., Romanovski V. A novel low-energy approach to leucoxene concentrate desiliconization by ammonium bifluoride solutions // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2023. V. 98. № 3. P. 726.
20. Andreev A.A., Diachenko A.N. Conditions for the production of pigmentary titanium dioxide of rutile and anatase modifications by ilmenite processing with ammonium fluoride // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 1. P. 707.
21. Островский Г.М., Лантева Т.В., Зиятдинов Н.Н. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 527. [Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N. Optimal design of chemical processes under uncertainty // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 583.]
22. Medyankina I.S., Pasechnik L.A. Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 2. P. 70.
23. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. NY: John Wiley & Sons Inc., 1999.
24. Liu Z.X., Yin Z.L., Xiong S.F., Chen Y.G., Chen Q.Y. Leaching and kinetic modeling of calcareous bornite in ammonia ammonium sulfate solution with sodium persulfate // Hydrometallurgy. 2014. V. 144–145. P. 86.
25. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations // Thermochim. Acta. 1999. V. 340–341. P. 89.
26. Мурашев А.Н. Исследование и разработка способа получения белой сажи из кремнезема. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: Белорусский технол. ин-т им. С.М. Кирова, 1978.

УДК 66.081.6

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2024 г. К. В. Шестаков*, С. И. Лазарев, М. С. Гессен, Д. С. Лазарев, Н. Н. Игнатов

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

* e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В работе предложен метод оптимизации одновременно для двух функций максимального удельного потока растворителя $J_{v \max}$ (водопроницаемости) и минимальной концентрационной поляризации $\theta_{\min}$ с помощью комплексного критерия Φ и критериальных и функциональных ограничений, позволяющий определить значения $J_{v \max}$ и $\theta_{\min}$ в зависимости от наложения электрического тока и коэффициентов гидравлической проницаемости растворителя. Выражения для оптимизации функций удельного потока растворителя J_v и концентрационной поляризации θ представлены в аналитическом виде без учета поправочных эмпирических коэффициентов, что позволяет упростить процесс оптимизации. Максимальные расхождения между значениями J_v , полученными аналитически и экспериментально, не превышают 3%, а для $\theta_{\min}$ – 2%.

Ключевые слова: концентрационная поляризация, мембрана, разделение, теоретический расчет, оптимизация

DOI: 10.31857/S0040357124010097, EDN: ZCIFYU

ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности можно встретить широкий спектр электрохимических процессов, в результате которых образуется большое количество промышленных растворов и сточных вод [1–4]. Их очистка имеет огромное значение для сохранения окружающей среды и здоровья человека, так как недостаточно очищенные сточные воды содержат токсичные вещества, которые могут негативно влиять на водные экосистемы и вызывать различные заболевания у людей.

Среди множества методов очистки промышленных растворов и сточных вод большое значение в настоящее время занимают электромембранные методы очистки, концентрирования и извлечения ионов из растворов [5–7]. Электрохимические мембранные процессы очистки промышленных растворов имеют свои достоинства и обладают недостатками. Негативным явлением, влияющим на процесс миграции ионов и проникание растворителя через ионизированные мембраны, является концентрационная поляризация (КП), представляющая собой слой концентрации ионов, образующихся на активном (рабочем) слое мембраны с течением времени [8, 9]. С тече-

нием времени этот слой увеличивается, и происходит рост градиента потенциала ΔE и трансмембранного давления ΔP при постоянной удельной производительности. Таким образом, расход фильтрующего продукта через полупроницаемую мембрану зависит от электростатического и гидродинамического сопротивления мембраны трансмембранному давлению и толщины слоя осадка, возникшего за счет концентрационной поляризации:

$$J = f(\Delta E, \Delta P),$$

$$\Delta P(\tau) = f(\delta),$$

$$\Delta E(\tau) = f(\delta).$$

Вопросы теоретического характера, затрагивающие поляризационные явления, рассмотрены автором в работе [10], где приведено математическое описание электромассопереноса в ионнообменной мембране, основанное на представлении о гидродинамической теории электролитов. Это математическое описание учитывает различие в подвижности и зарядных числах ионов электролита, селективные свойства мембран по отношению к ионам многокомпонентных растворов и пограничные условия формируемого слоя на

поверхности ионообменной мембраны. В работе [11] автором рассмотрена математическая модель концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе в ламинарном режиме. Данная модель описывает случай низкой концентрационной поляризации и позволяет получить количественную оценку поляризационного состояния в начальных участках каналов электродиализатора. Авторами работы [12] проанализировали осложнения процесса электродиализа, связанные с возникновением концентрационной поляризации. Анализ поляризационных характеристик электромембранных систем свидетельствует о преимуществах системы с вращающимся мембранным диском. Показано, что в процессе поляризации гетерогенные мембраны значительно ухудшают свои электрохимические характеристики, тогда как свойства гомогенных перфторированных сульфокатионитовых мембран остаются практически неизменными. Авторами работы [13] для снижения концентрационной поляризации разработан новый высокоэффективный безреагентный способ очистки воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией на трубчатой титановой мембране, являющейся катодом. Показано, что при расположении анода снаружи трубки, плотности тока 37.3–74.6 А/м², трансмембранном давлении 0.1 МПа и рН пермеата 11–12 коэффициент задержания этих соединений достигает 99.7% при удельной производительности около 0.15 м³/(м²·ч). Автором работы [14] исследовано влияние точности и эффективности граничных условий первого и второго родов (условия Дирихле и Неймана) на концентрацию противоионов у поверхности ионоселективных мембран. Представлено сравнение производительности вычислений для различных граничных условий. Показано, что применение условия второго рода позволяет значительно сократить количество элементов вычислительной сетки и повысить производительность вычислений математической модели массопереноса в мембранных системах с учетом электроконвекции и вынужденного течения.

Исследования, проведенные в работе [15], позволили авторам адаптировать к электромембранным системам с замедленным протеканием химической реакции теорию вращающегося дискового электрода, развитую В. Г. Левичем. Показано, что тип кинетики в электромембранных системах с замедленной предшествующей гомогенной химической реакцией имеет предельные случаи, когда процесс контролируется химической реакцией или электродиффузией. Получена приближенная формула для оценки величины предельного кинетического тока реакции. Рассчитаны профили концентраций ионов и ско-

рость реакции в диффузионном слое. Авторами работы [16] определены основные параметры электромембранного процесса извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с высокими эксплуатационными характеристиками и ванны промывки кадмированных деталей в непроточной воде (ванны улавливания). Показано, что степень извлечения в стационарных условиях составляет около 99%, что соответствует значениям, полученным с другими сульфатно-аммонийными электролитами кадмирования, и позволяет рекомендовать исследуемый электролит для использования в промышленности. В работе [17] авторами предложен усовершенствованный подход к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов, основанный на фрикционной теории Шпиглера с учетом суммарного воздействия химического и электрохимического потенциалов. На примере процесса электрохимического баромембранного разделения водных растворов CuSO₄, Ni(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ с концентрациями 1×10^{-2} , 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно, с помощью мембран МГА-95 и МГА-100 получены численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия систем растворитель–мембрана f_{om} , растворенное вещество (катионы)–мембрана f_{+m} , растворенное вещество (катионы)–растворитель f_{+o} , а также найдены эмпирические коэффициенты для определения аппроксимирующих кривых.

Проведенный анализ работ [5–17] по влиянию концентрационной поляризации на эффективность электромембранной очистки промышленных растворов позволил оценить влияние поляризационных явлений и диффузии растворенных веществ на эффективность электрохимической баромембранной очистки разделения растворов, содержащих ионы веществ. Поэтому целью данной работы явилось теоретическое обоснование значений концентрационной поляризации у поверхности мембран МГА-95 и ОПМН-П в электрогиперфильтрационных и электронанофильтрационных процессах очистки промышленных растворов соответственно.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для раствора с исходной концентрацией C_{in} и допустимой концентрацией пермеата $[C_{per}]$ с диапазоном наложения электрического тока i требуется определить оптимальные соотношения равновесного Re и неравновесного Re — коэффициента, учитывающего концентрационную поляризацию, чтобы обеспечить максимальную проницаемость $J_{v \max}$

и минимизировать уровень концентрационной поляризации $\theta_{\min}$, тем самым удовлетворить ряду функциональных и критериальных ограничений, указанных далее и связанных с заданным трансмембранным давлением $\Delta P_{\max}$.

При этом критерии количества (проницаемости) J_v и качества θ выразить через параметры степени концентрирования раствора $K = C_f/C_{in}$, температуры T/T_0 , плотности тока i , выхода по току η , коэффициента задержания R и коэффициента $K_0 = J_v/K_m$, учитывающего концентрационную поляризацию, и объединить их в общий комплексный критерий:

$$\Phi = \alpha_1 J_{v \max} - \alpha_2 \theta_{\min} \rightarrow \max, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – весовые коэффициенты, $\alpha_i \geq 0$ ($i = 1, 2$) изменяются от 0 до 1 ($0 \leq \alpha_i \leq 1$).

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min} \leq J_v \leq J_{v \max}; \theta_{\min} \leq \theta \leq \theta_{\max}. \quad (2)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min} \leq i \leq i_{\max}; R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ K_{0 \min} \leq K_0 \leq K_{0 \max}. \quad (3)$$

Задаваясь значениями α_1 и α_2 в диапазоне от 0 до 1, можно получить варианты оптимизационных значений Φ , в зависимости от важности значений J_v и θ . Области поиска значений i по критерию Φ показаны на рис. 1.

На основе дальнейшей проработки результатов, полученных в работах [18, 19], посвященных исследованию КП, была предложена новая формула, позволяющая представить аналитические выражения (1)–(3) для удельной проницаемости, концентрационной поляризации, критериальных и функциональных ограничений в развернутом виде:

$$\Phi = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos} i \eta \right] \left(1 - K^{-\frac{1}{R}} \right) - \\ - \alpha_2 e^{J_v / K_m} \left[R + (1 - R) e^{J_v / K_m} \right] \rightarrow \max. \quad (4)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min} \leq J_v \leq J_{v \max}; \theta_{\min} \leq \theta \leq \theta_{\max}. \quad (5)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min} \leq i \leq i_{\max}; R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ \frac{J_{v \min}}{K_m} \leq \frac{J_v}{K_m} \leq \frac{J_{v \max}}{K_m}, \quad (6)$$

где α_0 – коэффициент гидравлической проницаемости по воде, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с Па})$; P_{eos} – коэффициент электроосмотической проницаемости, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с А})$ [20]; C_f, C_{in} – концентрации растворенного вещества в конечном и исходном растворах, мг/л ; ΔP – рабочее трансмембранное давление, МПа ; T – температура раствора, К ; T_0 – начальная тем-

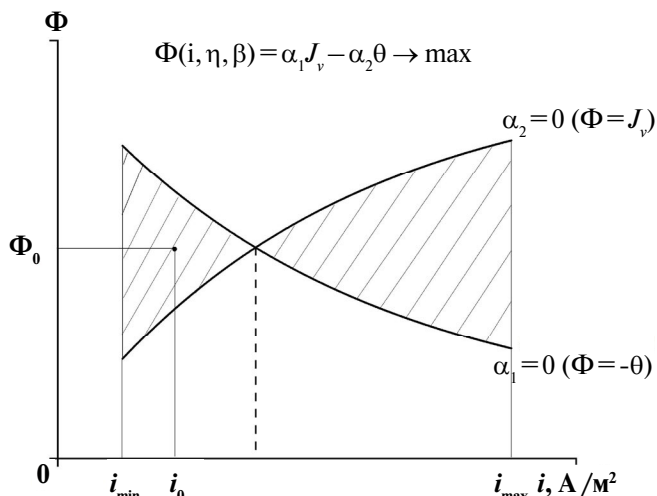


Рис. 1. Зависимость комплексного критерия от плотности тока.

пература, равная 293 К; i – плотность тока, А/м^2 ; η – выход по току; R – коэффициент задержания мембраны; J_v – удельный поток растворителя, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$; K_m – коэффициент массоотдачи растворенного вещества, м/с [21].

Ввиду наличия в электрогиперфильтрационном аппарате двух мембран – прианодной (А) и прикатодной (К), выражения (4)–(6) примут следующий вид.

Для прикатодной мембраны:

$$\Phi^K = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos}^K i \eta \right] \times \\ \times \left(1 - K^{-\frac{1}{R^K}} \right) - \alpha_2 e^{J_v^K / K_m^K} \times \\ \times \left[R^K + (1 - R^K) e^{J_v^K / K_m^K} \right] \rightarrow \max. \quad (7)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min}^K \leq J_v^K \leq J_{v \max}^K; \theta_{\min}^K \leq \theta^K \leq \theta_{\max}^K. \quad (8)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min}^K \leq i^K \leq i_{\max}^K; R_{\min}^K \leq R^K \leq R_{\max}^K; \\ \frac{J_{v \min}^K}{K_m^K} \leq \frac{J_v^K}{K_m^K} \leq \frac{J_{v \max}^K}{K_m^K}. \quad (9)$$

Для прианодной мембраны:

$$\Phi^A = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos}^A i \eta \right] \times \\ \times \left(1 - K^{-\frac{1}{R^A}} \right) - \alpha_2 e^{J_v^A / K_m^A} \times \\ \times \left[R^A + (1 - R^A) e^{J_v^A / K_m^A} \right] \rightarrow \max. \quad (10)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{vmin}^A \leq J_v^A \leq J_{vmax}^A; \theta_{min}^A \leq \theta^A \leq \theta_{max}^A. \quad (11)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{min}^A \leq i^A \leq i_{max}^A; R_{min}^A \leq R^A \leq R_{max}^A; \\ \frac{J_{vmin}^A}{K_m} \leq \frac{J_v^A}{K_m} \leq \frac{J_{vmax}^A}{K_m}. \quad (12)$$

Следует отметить, что достоинство приведенных выражений (7) и (10) состоит в том, что они в основном представлены в аналитическом виде без наличия эмпирических коэффициентов, что облегчает процесс оптимизации параметров в процессе исследования функционала Φ [22].

Далее на основании полученных данных для мембран может быть рассчитано время работы мембраны и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации.

При расчете времени работы мембраны применительно к каналам малой длины ($l \leq 0.13$ м) использовалась следующая формула:

$$\tau = \frac{(\theta - 1)^2}{2Pe v^2} \text{ (безразмерная величина)}, \quad (13)$$

где Pe – критерий Пекле; v – коэффициент, характеризующий отношение между значениями коэффициента кинетической вязкости в самом канале и на входе в канал.

Время выхода на стационарный режим:

$$\tau_{st} = \frac{\tau h}{u}, \quad (14)$$

где h – высота плоского канала, м; u – скорость продольного потока в плоском канале, м/с.

Время от начала процесса разделения до достижения максимально допустимого значения $[\theta]_{max}$, требующего начать регенерацию мембран, рассчитывается следующим образом:

$$\tau_{n.r} = \tau_{st} \frac{l}{\bar{\delta}}, \quad (15)$$

где $\bar{\delta}$ – толщина диффузионного слоя в м.

Толщина диффузионного слоя $\bar{\delta}$ находится по формуле:

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{max}^K}{Pe v} h. \quad (16)$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны высчитывается следующим образом:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n.r}, \quad (17)$$

где a – ширина плоского канала, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для примера расчета по предлагаемой методике были взяты процессы электрогиперфильтрационного и электронанофильтрационного разделения раствора сульфата меди CuSO_4 с применением обратноосмотической и нанофильтрационной мембран МГА-95 и ОПМН-П соответственно. Паспортные характеристики мембран представлены в табл. 1 [23, 24].

Используемые для проведения процесса оптимизации и представленные в табл. 2 рабочие параметры, включая исходную концентрацию раствора, трансмембранное давление, общий объем исходного раствора, конечную концентрацию в ретентате, степень концентрирования, максимальную температуру раствора и др., а также ограничения были подобраны с учетом ранее проведенных экспериментальных исследований, опубликованных в работах [23, 25].

В соответствии с исходными данными расчета, ограничения комплексного критерия для прикатодной и прианодной мембран МГА-95 были следующими:

$$30 \leq i^K \leq 60; 0.917 \leq R^K \leq 0.944; \\ 4.074 \times 10^{-6} \leq J_v^K \leq 4.31 \times 10^{-6}; \\ 30 \leq i^A \leq 60; 0.934 \leq R^A \leq 0.961; \\ 3.928 \times 10^{-6} \leq J_v^A \leq 4.194 \times 10^{-6}; \\ 0 \leq \alpha_i \leq 1 (i = 1, 2).$$

Аналогично для мембраны ОПМН-П ограничения комплексного критерия были выбраны следующими:

$$30 \leq i^K \leq 60; 0.638 \leq R^K \leq 0.666; \\ 14.04 \times 10^{-6} \leq J_v^K \leq 16.01 \times 10^{-6}; \\ 30 \leq i^A \leq 60; 0.639 \leq R^A \leq 0.698; \\ 14.12 \times 10^{-6} \leq J_v^A \leq 14.48 \times 10^{-6}; \\ 0 \leq \alpha_i \leq 1 (i = 1, 2).$$

Таблица 1. Паспортные характеристики мембран

Мембрана	МГА-95	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	5.0	1.6
Проницаемость по воде (при $T=298$ К), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$	1.11×10^{-5}	2.78×10^{-5}
Селективность по 0.15% NaCl	не менее 0.95	не менее 0.55
Максимально допустимая температура, °С	50	45

Таблица 2. Значения параметров для расчета

Марка	Тип	ΔP , МПа	C_{in} , мг/л	C_p , мг/л	$P_{eos} \times 10^9$, м/(А с)	i , А/м²	K	R	$J_v \times 10^6$, м³ (м² с)	V_{per} , л
МГА-95	К	4	160	166.939	13.580	30	1.04337	0.944	4.074	0.246
				166.974	10.385	40	1.04359	0.929	4.154	0.251
				166.980	8.506	50	1.04363	0.920	4.253	0.257
				166.982	7.193	60	1.04364	0.917	4.316	0.261
	А			166.939	13.981	30	1.04337	0.934	4.194	0.254
				166.974	10.256	40	1.04359	0.940	4.102	0.248
				166.980	8.059	50	1.04363	0.947	4.030	0.244
				166.982	6.548	60	1.04364	0.961	3.929	0.238
ОПМН-П	К	2	30	35.086	46.800	30	1.16953	0.666	14.040	0.849
				35.156	36.550	40	1.17187	0.654	14.620	0.884
				35.355	30.840	50	1.17850	0.642	15.420	0.933
				35.482	26.833	60	1.18273	0.638	16.100	0.974
	А			35.086	48.267	30	1.16953	0.639	14.480	0.876
				35.156	36.050	40	1.17187	0.658	14.420	0.872
				35.355	28.620	50	1.17850	0.685	14.310	0.865
				35.482	23.533	60	1.18273	0.698	14.120	0.854
Марка	Тип	α_0 , м/(с МПа)	β , м/с	D , м²/с	u , м/с	T , К	T_0 , К	η	V_0 , л	h , м
МГА-95	К	2.058×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.44×10^{-11}	0.25	318	293	0,85	5	0.0005
	А									
ОПМН-П	К	2.644×10^{-5}	3.7×10^{-5}	3.70×10^{-10}	0.2					
	А									

На основании проведенных исследований комплексных критериев Φ^A и Φ^K при разных значениях α_i ($0 \leq \alpha_i \leq 1$, при $i = 1, 2$) для обеих типов мембран было установлено, что составляющие функции комплексного критерия $J_v^K u \theta^K, J_v^A u \theta^A$, в зависимости от наложения электрического тока i в интервалах $30 \leq i \leq 60$, имеют монотонно возрастающую (для прикатодной мембраны) и монотонно убывающую (для прианодной мембраны) зависимость без наличия экстремумов (max или min) внутри интервала. Из этого следует, что максимальные и минимальные значения составляющих комплексного критерия Φ , соответственно, для удельной производительности $J_v^K u J_v^A$ и концентрационной поляризации $\theta^K u \theta^A$ определены при значениях плотности тока 60 и 30 А/м², являющихся граничными в диапазоне значений i .

Зависимости составляющих комплексного критерия Φ в виде функций J_v^K, J_v^A при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0$ и θ^K, θ^A при $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 1$ для мембраны МГА-95 приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

Согласно представленным выше результатам, при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ максимальные значения $J_v^K u J_v^A$ для прикатодной и прианодной мембраны равняются 4.258×10^{-6} м³/(м² с) при $i = 60$ А/м² и 4.128×10^{-6} м³/(м² с) – при $i = 30$ А/м² соответственно. Отклонение теоретически рассчитанных значений от экспериментальных в исследуемом интервале плотностей электрического тока для прикатодной мембраны не превышает 1.5%, а для прианодной – 3%.

Максимальные значения КП на прикатодной и прианодной мембране составляют, соответственно, 1.356 (при $i = 60$ А/м²) и 1.338 (при $i = 30$ А/м²). Теоретические данные, полученные по предлагаемой в настоящей работе методике, сравнивались с данными, рассчитанными по общеизвестному методу экспериментального определения КП у поверхности мембраны, согласно которому получаемое значение КП равно отношению концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к концентрации в растворе (эти данные указаны на рис. 3 как экспериментальные), с последующим расчетом θ [26].

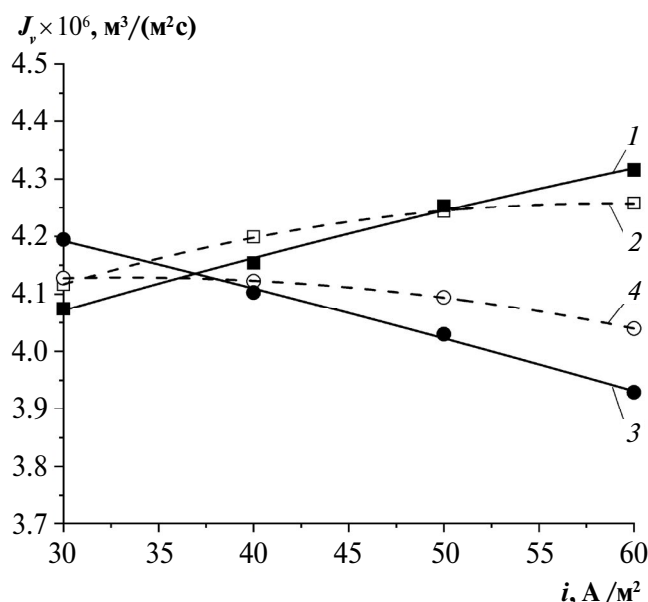


Рис. 2. Зависимость функции J_v^A, J_v^K от плотности тока при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 обратноосмотической мембраны МГА-95 (сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

Расхождение рассчитанных и эмпирических значений для прикатодной мембраны не превышает 1.5%, для прианодной – не более 1.2%.

Близость значений θ для прианодной и прикатодной мембран говорит о том, что на поверхности отработанных образцов обеих мембран после проведения электрогиперфильтрационного разделения при трансмембранном давлении

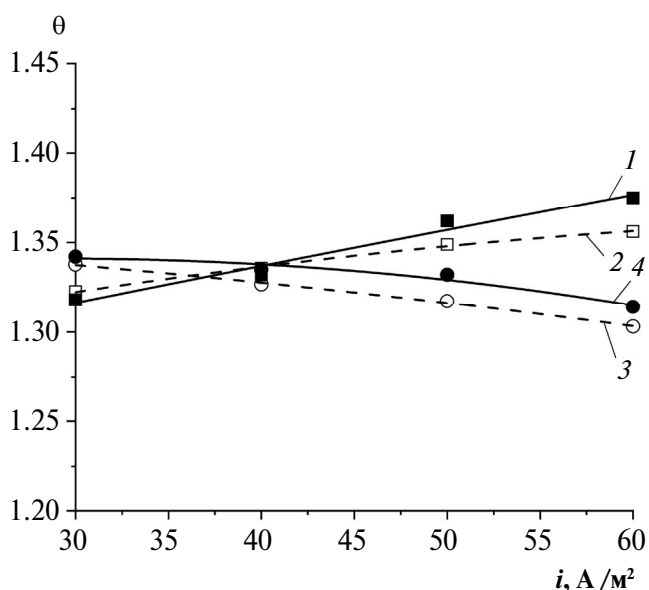


Рис. 3. Зависимость функции θ^A и θ^K от плотности тока при $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = 1$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 обратноосмотической мембраны МГА-95 (сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

$\Delta P = 4$ МПа и плотности тока $i = 60$ А/м² образовался налет почти одинаковой интенсивности и цвета.

Для мембраны ОПМН-П зависимости составляющих комплексного критерия Φ в виде функций J_v^A, J_v^K при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0$ и θ^A, θ^K при $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 1$ представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

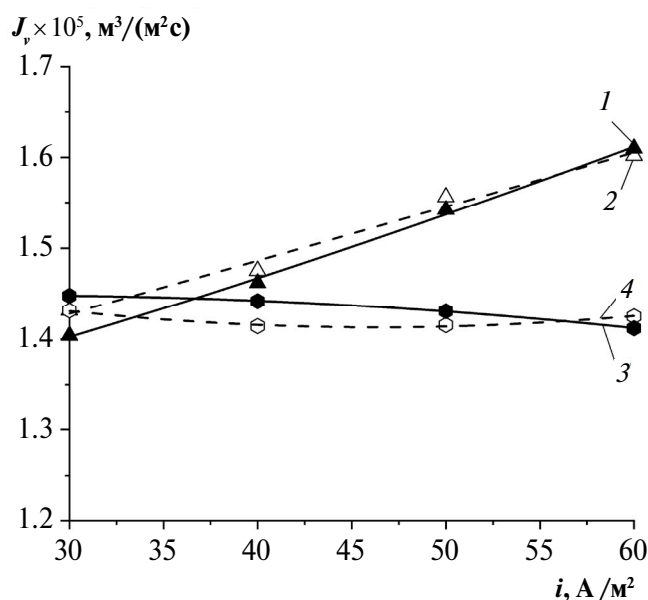


Рис. 4. Зависимость функции J_v^A, J_v^K от плотности тока при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 нанофильтрационной мембраны ОПМН-П (сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

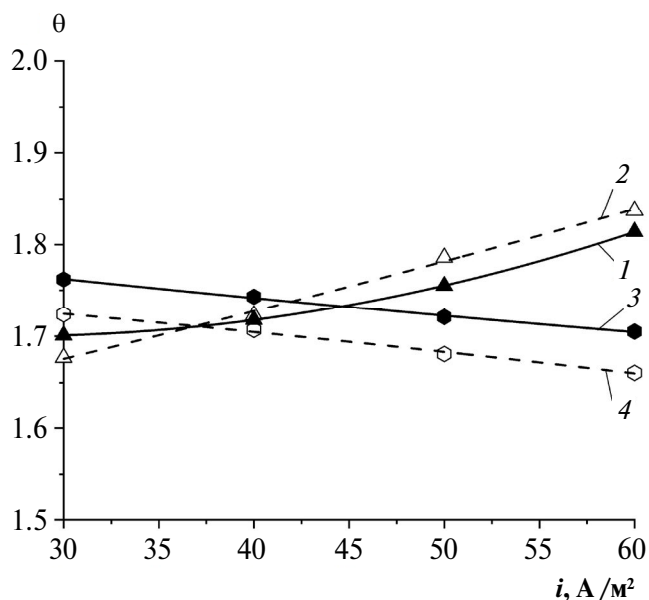


Рис. 5. Зависимость функции θ^A и θ^K от плотности тока при $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = 1$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 нанофильтрационной мембраны ОПМН-П (сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

Анализ полученных данных позволил установить, что для прикатодной и прианодной мембран ОПМН-П, как и в случае исследования мембраны МГА-95 (при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$), максимальные значения J_v^K и J_v^A равняются 1.602×10^{-5} и $1.448 \times 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$ при i , равной 60 и 30 А/м² соответственно. В данном случае также наблюдалась хорошая корреляция экспериментальных и рассчитанных значений. Расхождение теоретических и экспериментальных значений не превышало 2% для прикатодной и прианодной мембран.

При этих плотностях тока получены и максимальные значения θ на прикатодной и прианодной мембранах — 1.837 и 1.762 соответственно. Отклонение рассчитанных и условно экспериментальных значений для прикатодной мембраны не превышает 1.7%, для прианодной — 2%.

Разница рассчитанных значений θ для прианодной и прикатодной мембран ОПМН-П различалась больше, по сравнению с мембраной МГА-95. Эта разница наглядно подтвердилась отличием цветовой окраски поверхности отработанных образцов обеих мембран после проведения процесса разделения при трансмембранном давлении $\Delta P = 2 \text{ МПа}$ и плотности тока $i = 60 \text{ А/м}^2$.

Для расчета времени работы мембраны МГА-95 и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации в формулах (13)–(15) было использовано максимальное значение КП ($[\theta]_{\max}^K = 1.356$).

$$Pe = \frac{uh}{D} = \frac{0.250.5 \times 10^{-3}}{0.144 \times 10^{-10}} = 0.86806 \times 10^7;$$

$$v = \frac{J_v}{u} = \frac{4.316 \times 10^{-6}}{0.25} = 17.264 \times 10^{-6};$$

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{\max}^K}{Pe v} h = \frac{\ln 1.356}{0.86806 \times 10^7 17.264 \times 10^{-6}} 0.5 \times 10^{-3} = 0.01016 \times 10^{-4} = \text{м};$$

$$\tau = \frac{(1.356 - 1)^2}{20.86806 \times 10^7 (17.264 \times 10^{-6})^2} = 24.493;$$

$$\tau_{cm} = \frac{24.4930.5 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.049 \text{ с}$$

$$\tau_{n,r} = 0.049 \frac{0.13}{0.01016 \times 10^{-4}} = 6.270 \times 10^3 \text{ с} = 1.742 \text{ ч.}$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n,r} = 0.06 0.13 4.316 \times 10^{-6} 6.270 \times 10^3 = 0.211 \text{ л.}$$

Для мембраны ОПМН-П расчет времени работы и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации производился при максимальном значении КП ($[\theta]_{\max}^K = 1.837$). Все рассчитываемые параметры получены со следующими значениями:

$$Pe = \frac{uh}{D} = \frac{0.2 0.5 \times 10^{-3}}{3.7 \times 10^{-10}} = 0.27027 \times 10^6;$$

$$v = \frac{J_v}{u} = \frac{1.61 \times 10^{-5}}{0.2} = 8.05 \times 10^{-5};$$

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{\max}^K}{Pe v} h = \frac{\ln 1.837}{0.27027 \times 10^6 8.05 \times 10^{-5}} \times 0.5 \times 10^{-3} = 0.13976 \times 10^{-4} \text{ м};$$

$$\tau = \frac{(1.837 - 1)^2}{2 0.27 \times 10^6 (8.05 \times 10^{-5})^2} = 36,181;$$

$$\tau_{st} = \frac{250.6450.5 \times 10^{-3}}{0.2} = 0.09 \text{ с};$$

$$\tau_{n,r} = 0.09 \frac{0.13}{0.13976 \times 10^{-4}} = 8.414 \times 10^2 \text{ с} = 0.234 \text{ ч.}$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n,r} = 0.06 0.13 1.61 \times 10^{-5} 8.414 \times 10^2 = 0.011 \times 10^{-2} \text{ л.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод оптимизации одновременно для двух функций максимальной проницаемости (удельного выходного потока $J_{v \max}$) и минимальной концентрационной поляризации $\theta_{\min}$ с помощью комплексного критерия Φ и критериальных и функциональных ограничений, позволяющий определить значения $J_{v \max}$ и $\theta_{\min}$, в зависимости от наложения электрического тока и коэффициентов α_i .

Получены выражения для оптимизации функций удельного потока растворителя J_v и концентрационной поляризации θ , представленные в аналитическом виде без учета поправочных эм-

пирических коэффициентов, что позволяет упростить процесс оптимизации. Для мембран МГА-95 ОПМН-П максимальные расхождения между значениями $J_{v\max}^K$ и $J_{v\max}^A$, полученных аналитически и экспериментально, не превышают 3% соответственно. Отклонение рассчитанных и условно экспериментальных значений $\theta_{\min}$ для обеих мембран не превышает 2% во всех осуществленных расчетах.

Расчет времени работы и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации на основе проведенного трехчасового процесса электрогиперфильтрационного разделения позволил установить, что регенерация мембраны МГА-95 требовалась уже после 1.742 ч от начала эксперимента, так как за данный промежуток времени КП распространилась по всей длине канала. Это составило 58.1% от продолжительности процесса разделения. При этом обнаружено, что до того, как потребовалась регенерация, было получено около 84% от всего количества образовавшегося пермеата, в то время как за оставшееся время эксперимента было отфильтровано всего лишь 16%. Это свидетельствует о снижении производительности в результате воздействия КП.

Для мембраны ОПМН-П влияние КП на эффективность разделения началось значительно раньше. Для электронанофильтрационного разделения, которое по продолжительности не отличалось от электрогиперфильтрационного, соответствующие показатели составили 0,234 ч (7.8% от продолжительности эксперимента) и 0.011×10^{-2} л отфильтрованной жидкости, что в итоге составило 1.12% от всего количества образовавшегося пермеата. Из вышесказанного можно сделать вывод, что в данном случае большая часть пермеата была получена уже при сниженных селективных характеристиках мембраны ОПМН-П из-за высокого значения КП. Поэтому для данной мембраны требуется более тщательная оптимизация рабочих параметров процесса разделения.

Работа выполнена при финансировании гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект № МК-4774.2022.4).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	ширина плоского канала, м
C	концентрация вещества, мг/л
D	коэффициент диффузии, м ² /с
h	высота плоского канала, м
i	плотность тока, А/м ²
J_v	удельный поток растворителя, м ³ /(м ² с)
K	степень концентрирования

K_0	коэффициент, учитывающий концентрационную поляризацию
K_m	коэффициент массоотдачи растворенного вещества, м/с
l	длина плоского канала, м
P_{eos}	коэффициент электроосмотической проницаемости, м ³ /(м ² с А)
ΔP	рабочее трансмембранное давление, МПа
Pe	число Пекле
R	коэффициент задержания мембраны
T	температура раствора, К
u	скорость продольного потока в плоском канале, м/с
V	объем раствора, л
α_0	коэффициент гидравлической проницаемости по воде, м ³ /(м ² с Па)
τ	толщина диффузионного слоя в м
η	выход по току
θ	концентрационная поляризация
u	коэффициент, характеризующий отношение между значениями коэффициента кинетической вязкости в самом канале и на входе в канал
Φ	комплексный критерий

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
A	прианодный
f	в конечном растворе
in	в исходном растворе
K	прикатодный
max	максимальное значение
min	минимальное значение
per	пермеат
p.c	рассчитанное количество пермеата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов В.Р., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Извлечение ионов никеля из сточных вод и промышленных растворов (обзор) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. № 2. С. 123.
2. Виноградов О.С., Виноградова Н.А., Завалин В.В., Ульянов А.А. Способы повышения техносферной безопасности электрохимических производств // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. 2021. Т. 10. № 3 (55). С. 154.
3. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Кузина В.В. Определение основных параметров электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах при регенерации электролитов железнения // *Региональная архитектура и строительство*. 2022. № 3 (52). С. 161.
4. Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П. Электроосаждение цинка из кислого

- лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 3. С. 32.
5. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
 6. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию: пер. с англ. М.: Мир, 1999.
 7. *Котов В.В., Перегончая О.В., Бодякина И.М.* Электродиализ водных растворов, содержащих органические электролиты. Саарбрюккен: LAP LAMBERT, 2014.
 8. *Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Котенев С.И., Шестаков К.В.* Теоретический расчет концентрационной поляризации при ультрафильтрационной очистке технологических растворов, содержащих тринатрийфосфат // Теор. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 6. С. 724. [*Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Kotenev S.I., Shestakov K.V.* Theoretical calculation of concentration polarization in the ultrafiltration purification of technological solutions containing trisodium phosphate // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 6. P. 1015.].
 9. *Духин С.С.* Концентрационная поляризация ионитовых мембран в ламинарном режиме электродиализа и электрофильтрации // Химия и технология воды. 1984. Т. 6 № 5. С. 368.
 10. *Коржов Е.Н.* Модель электродиализа в ламинарном режиме // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. № 5. С. 20.
 11. *Коржов Е.Н.* Концентрационная поляризация мембран при электродиализе в ламинарном режиме // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 1. С. 6.
 12. *Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И.* Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1031. [*Balavadze E.M., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I.* Concentration polarisation in the electro-dialysis process and the polarisation characteristics of ion-selective membranes // Russian Chem. Rev. 1988. V. 57. № 6. P. 585.].
 13. *Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю.* Очистка воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией при помощи неорганических мембран // Химия и технология воды. 2010. Т. 32. № 2. С. 173. [*Goncharuk V.V., Dul'neva, T.Y., Kucheruk D.D.* Water purification of hydroxocomplexes of heavy metals by electromicrofiltration using inorganic membranes // J. Water Chem. Technol. 2010. V. 32. № 2. P. 95.].
 14. *Узденова А.М.* Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности // Фундаментальные исследования. 2016. № 12 (5). С. 1010.
 15. *Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шельдешов Н.В.* Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 9. С. 1083. [*Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Shel'deshov N.V.* Ion-transfer across a membrane in the presence of a preceding slow homogeneous chemical reaction in the diffusion layer // Russian J. Electrochem. 2017. V. 53. № 9. P. 966.].
 16. *Кругликов С.С., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А., Колесников В.А., Филатова Е.А.* Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического кадмирования // Теор. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 286–290. [*Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagrameyan T.A., Kolesnikov V.A., Filatova E.A.* Increasing the efficiency of electromembrane processes in the area of electrochemical cadmium plating // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 3. P. 359.].
 17. *Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Полянский К.К.* Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории // Теор. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 6. С. 754. [*Shestakov K.V., Lazarev S.I., Khokhlov P.A., Polyanskii K.K.* Predicting the Electrochemical Pressure-Driven Membrane Separation of Industrial Solutions Using Friction Theory // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 6. P. 1219.].
 18. *Байков В.И., Бильдюкевич А.В.* Нестационарная концентрационная поляризация при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале // Инж.-физ. журн. 1994. Т. 67. № 1–2. С. 103. [*Baikov V.I., Bil'dyukevich A.V.* Nonstationary concentration polarization in laminar ultrafiltration in a plane channel // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 67. P. 773.].
 19. *Байков В.И., Лучко Н.Н., Сидорович Т.В.* Влияние гелеобразования на процесс ламинарной проточной ультрафильтрации // Инж.-физ. журн. 1998. № 1. С. 166. [*Baikov V.I., Luchko N.N., Sidorovich T.V.* Effect of gel formation on the process of laminar continuous-flow ultrafiltration // J. Eng. Phys. Thermophys. V. 71. P. 166].
 20. *Тихомолова К.П.* Электроосмос. Л.: Химия, 1989.
 21. *Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Арзамасцев А.А., Левин А.А., Лазарев Д.С., Котенев С.И.* Коэффициенты массопереноса в процессе электрохимического мембранного извлечения ионов железа, магния и марганца из технологических растворов, осложненного концентрационной поляризацией // Хим. нефтегаз. машиностр. 2020. № 9. С. 3. [*Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Arzamastsev A.A., Levin A.A., Lazarev D.S., Kotenev S.I.* Mass transfer coefficients in electrochemical membrane process of iron, magnesium and manganese ions extraction from technological solutions complicated by concentration polarization // Chem. and Petrol. Eng. 2021. V. 56. № 9–10. P. 691.].
 22. *Банди Б.* Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988.
 23. *Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Протасов Д.Н., Шестаков К.В.* Теоретическое прогнозирование процесса электромембранного разделения медьсодержащих растворов гальванических производств // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 83. [*Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Protasov D.N., Shestakov K.V.* Mathematical Model of Electromembrane Separation of Copper-Electroplating Production Solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 208].

24. *Хорохорина И.В.* Сорбционная емкость слабоионизированных мембран ОПМН-К и ОПМН-П при нанофильтрационном разделении технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов // Вестник Техн. ун-та. 2020. Т. 23. № 3. С. 67.
25. *Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Шестаков К.В., Лазарев Д.С.* Извлечение цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 1059. [*Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S., Shestakov K.V.* Recovery of Zinc, Copper, Nickel, and Cobalt from Electroplating Wastewater by Electro-Nanofiltration // Russian J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № . 8. P. 1105.].
26. *Абоносимов Д.О., Лазарев С.И.* Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 2. С. 306.

УДК 66.021+544.032.3

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. А. В. Фролкова

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия

e-mail: frolova_nastya@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Рассмотрены подходы к исследованию структуры диаграммы парожидкостного равновесия многокомпонентных систем как основы предсинтеза принципиальных технологических схем ректификации. Проведен анализ достоинств и недостатков существующих методик. Показана целесообразность использования различных методик в зависимости от специфики фазового поведения системы (наличие одной (двух) особой точки, внутренних сепаратрических многообразий). Выделена группа систем, проявляющих одноименные отклонения от идеальности (при отсутствии тройных азеотропов седловидного типа), для которой возможно проведение анализа структуры диаграммы на основе минимального объема доступной информации (температуры кипения компонентов и азеотропов). При этом не требуется геометрическое построение концентрационного симплекса, его разверток или отдельных составляющих системы. Предложенная методика анализа структуры диаграммы многокомпонентных систем проиллюстрирована на примере трех промышленных смесей разной компонентности.

Ключевые слова: парожидкостное равновесие, азеотроп, сепаратрическая поверхность, фазовая диаграмма, ректификация

DOI: 10.31857/S0040357124010105, **EDN:** YZXPM

ВВЕДЕНИЕ

В основе разработки схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей (МКС) лежит информация о фазовом поведении и особенностях структуры диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) системы [1–5]. С одной стороны, природа накладывает ограничения на возможности процесса ректификации (азеотропы различной компонентности и типа, сепаратрические многообразия разной размерности, близкая к единице относительная летучесть компонентов). С другой стороны, подсказывает пути их преодоления (снятие ограничений за счет изменения внешних параметров, использование расслаивания для перевода состава в благоприятную для разделения область, изменение фазового поведения за счет введения дополнительных веществ и т. д.) [1, 6–8]. Здесь, по существу, речь идет о выходе на граничное пространство концентрационного симплекса, т. е. о предварительном фракционировании МКС. При наличии значительного числа азеотропов в n -компонентной системе возможности ректификации на первом этапе разделения могут быть крайне ограниче-

ны, что обусловлено наличием внутренних сепаратрических (гипер)поверхностей (ВСП) размерности $(n-2)$, а в ряде случаев внутреннего(их) азеотропа(ов) [9]. При такой сложной структуре диаграммы ПЖР, как правило, использование ректификации в режиме промежуточного заданного разделения уже неэффективно. В то же время отмечается, что схемы, основанные на предварительном фракционировании (в т. ч. за счет ректификации), в ряде случаев оказываются более выгодными с точки зрения энергозатрат [10–12]. Дополнительные возможности для фракционирования МКС появляются и в результате изменения внешних условий (давления). Учитывая тот факт, что ВСП размерности $(n-2)$ будут присутствовать в системе только при наличии бинарных (тройных) азеотропов типа седло первого или $n-2$ порядка [13–14], изменение давления может привести к благоприятной бифуркации структуры диаграммы, когда данная точка и порождаемая ею ВСП исчезнут, открывая дополнительные возможности для процесса ректификации.

Анализ литературы показывает, что внутренняя азеотропия не является редким явлением и встре-

чается в т. ч. среди реальных промышленных смесей [14]. Показательны примеры экспериментального обнаружения внутренней биазеотропии [15, 16], которую скорее относят к экзотическим явлениям. Так, благодаря комплексному использованию теоретического анализа, натурного и вычислительного эксперимента впервые установлено наличие двух внутренних азеотропов в тройной системе бензол–перфторбензол–вода [15] и четырехкомпонентной системе ацетонитрил–циклогексен–вода–хлороформ [16].

Открытию новых азеотропов (с числом компонентов более трех) благоприятствует развитие качественных методов исследования диаграмм ПЖР, обладающих прогностическими возможностями. Указанные методы базируются на основных положениях и понятиях термодинамики-топологического (ТТА) и термодинамико-геометрического анализа [17–21]. В пользу необходимости развития таких методов говорит и несовершенство существующих программных средств. Предлагаемые компьютерные программы, как правило, не ограничены числом компонентов и позволяют определять характеристики азеотропов любой компонентности и типов в многоазеотропных системах. При этом визуализация информации, построение и анализ полной структуры фазового пространства возможны для бинарных, тройных, крайне редко – четырехкомпонентных систем. В последнем случае речь идет об авторских, некоммерческих программах. Существуют определенного рода проблемы и в исследовании с применением методов математического моделирования биазеотропных систем. Так, зачастую приводятся состав и температура кипения только одного из внутренних азеотропов [16]. Для определения характеристик второго необходимо проводить дополнительные построения различных изомногообразий.

Настоящая работа посвящена обзору существующих подходов к исследованию структуры диаграммы ПЖР МКС, совершенствованию методик и иллюстрации их применения для синтеза схем ректификационного разделения азеотропных смесей.

Ниже приведены ключевые понятия и описаны процедуры, которые использованы в теоретическом анализе.

На основе локальных закономерностей структур диаграмм фазового равновесия устанавливается топологический тип особых точек (азеотропов и чистых компонентов), который зависит от знаков характеристических корней (λ), полученных при линеаризации системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих процесс открытого равновесного испарения [2]. Корни одного знака свидетельствуют об узловом

характере особой точки; разного знака – о седловидной, причем число отрицательных корней определяет порядок седла. В совокупности типы и индексы особых точек диаграммы подчиняются правилу азеотропии. В настоящей работе рассматривается уравнение, предложенное Серафимовым Л.А. [2, 17–19]:

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + \sum_1^{n-1} (N_z^+ + C_z^+ - N_z^- - C_z^-) = \mathcal{E}, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}$ – характеристика Эйлера сферы размерности $n-1$, n – компонентность внутренней особой точки (соответствует числу компонентов в системе), g – граничные особые точки, “+” и “–” – знаки топологического индекса особой точки седловидного (C) или узлового (N) типа. Уравнение (1) обычно дополняют уравнением:

$$N_z^+ + C_z^+ - N_z^- - C_z^- = M_z - M_z^0, \quad (2)$$

где M_z – общее число особых точек, расположенных на граничном пространстве симплекса, M_z^0 – число особых точек, имеющих нулевой индекс Пуанкаре.

Точки с нулевым индексом Пуанкаре представлены на граничном пространстве фазовой диаграммы сложными особыми точками: положительно-отрицательным узлом (только для тройных систем), седлоузлом (для систем с числом компонентов 4 и выше), положительно-отрицательным седлом (для систем с числом компонентов больше 4).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все известные на сегодняшний день подходы к исследованию структуры диаграммы ПЖР можно условно разбить на две группы.

Первая группа основана на использовании теории ориентированных графов: по соотношениям температур кипения азеотропов и компонентов в концентрационном симплексе составляются матрицы смежности и достижимости, анализ которых позволяет выявлять устойчивые и неустойчивые узлы диаграммы, определять число областей разделения, в ряде случаев прогнозировать возможные наборы продуктов при ректификации смеси [22–26].

Недостатком первой группы методов является введение ряда допущений, например наличие не более двух особых точек типа “устойчивый (неустойчивый) узел” [23–24]; прямолинейность сепаратрических многообразий любой размерности (линии, плоскости, гиперплоскости); отсутствие внутренних азеотропов компонентностью

5 и выше; рассмотрение ограниченного класса диаграмм тройных систем [23, 24]. Также следует отметить, что для построения графа требуется полная информация о температурах кипения всех особых точек, что исключает прогностические возможности метода и, вероятно, делает его уязвимым при исследовании биазеотропных систем. Тем не менее метод, основанный на использовании теории графов, в совокупности с возможностями современного программного обеспечения успешно применяется для анализа структуры фазовых диаграмм. В работе [25] предложен алгоритм, позволяющий количественно локализовать внутренние сепаратрические поверхности в четырехкомпонентных системах.

Ко второй группе относятся методы, в основе которых лежит геометрическое представление и последующий анализ структуры диаграммы или ее отдельных геометрических элементов [20, 27–29]. Вторая группа методов ориентирована на качественное построение и анализ структуры диаграммы равновесия жидкость–пар. Такие методы обладают определенной предсказательной силой в части наличия внутреннего(их) азеотропа(ов) [28, 29] или возможных путей эволюции структуры [2, 27] и не ограничены числом азеотропов в системе. Однако возможности геометрического представления полного фазового пространства, как правило, ограничены системами с числом компонентов четыре, пять, особенно это касается систем с большим числом азеотропов, в том числе с внутренними.

Установление общих закономерностей формирования диаграмм МКС, отличающихся разнообразным фазовым поведением, позволяет совершенствовать данную группу методов и в ряде случаев проводить структурный анализ полного фазового пространства только на основе построения его граничного пространства [30] или только на качественном уровне (установление структуры концентрационного симплекса без каких бы то ни было геометрических построений). В настоящей работе предложена процедура такого качественного анализа, которая базируется на минимальном объеме доступной информации (необходимы только данные по температурам кипения компонентов и азеотропов) и позволяет определить типы особых точек; отсутствие / наличие седловидных точек, порождающих ВСП; число областей дистилляции без количественной локализации геометрических элементов (без геометрических построений).

Возможности анализа будут проиллюстрированы ниже.

В работах [28, 29] Серафимовым Л. А. с учениками предложена методика исследования структур фазового равновесия и предсказания наличия

внутреннего азеотропа на основе классических представлений ТТА. В основу положено уравнение правила азеотропии в форме (1), преобразованное к виду:

$$N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = \frac{\vartheta - \sum_1^{n-1} (N_\varepsilon^+ + C_\varepsilon^+ - N_\varepsilon^- - C_\varepsilon^-)}{2}. \quad (3)$$

Задача состоит в определении типов и индексов всех граничных особых точек по знакам характеристических корней. Для определения типа азеотропов, образованных $(n-1)$ компонентами, в полном концентрационном симплексе (нахождение знака недостающего характеристического корня) проводится сравнительный анализ температур кипения азеотропа и сопряженного ему состава [28]. Решение правила азеотропии в форме (3) позволяет определить принципиальный факт наличия внутренней особой точки, а также установить ее индекс. Тип последней зависит от структуры ВСП, каждой из которых принадлежит искомая внутренняя особая точка. Для построения трехмерных ВСП в работе [13] предложен алгоритм, базирующийся на установлении структуры ее граничного пространства и последующей ее сборки с целью определения внутренней структуры ВСП. Принципиально важным вопросом на первом этапе исследований является выявление седел первого или $(n-2)$ порядка. Такие особые точки порождают внутренние сепаратрические (гипер)поверхности (узловые поверхности седел размерности $n-2$, на которых данный седловидный азеотроп представлен точкой узлового типа) и две изолированные одномерные сепаратрисы по обе стороны от ВСП [31].

Методика авторов [28, 29] не имеет ограничений по числу компонентов в системе, однако она малоэффективна в отношении биазеотропных систем (обсуждается внутренняя биазеотропия), что обуславливается самокомпенсацией индексов внутренних особых точек. Данный факт объясняется идентичным результатом решения уравнения (3) для систем без внутренней особой точки и систем, содержащих два n -компонентных азеотропа. Если достоверно установлено наличие одного из внутренних азеотропов в системе, то методика адекватно предсказывает наличие второго. Такой прием был успешно применен к системам бензол–перфторбензол–вода [15] и циклогексен–ацетонитрил–вода–хлороформ [16], в которых присутствует биазеотропия с максимальной компонентностью. В тройной системе в работе [32] экспериментально было подтверждено существование узлового тройного азеотропа, наличие второго (седловидного) предсказано с применением вышеописанной методики и под-

тверждено натурным экспериментом [15]. Для четырехкомпонентной системы на первом этапе исследования использован вычислительный эксперимент в программном комплексе AspenPlus (адекватность используемой математической модели вопросов не вызывала). Результат расчета показал наличие только одного четырехкомпонентного (седловидного) азеотропа. Наличие второго подтверждено решением уравнения (3). Качественный анализ структуры диаграммы позволил спланировать натурный эксперимент, который подтвердил результаты прогноза [16]. Предложенная методика себя хорошо зарекомендовала: на ее основе установлено существование новых 6 четырехкомпонентных азеотропов и одного пятикомпонентного [14].

Однако с повышением числа компонентов в системе (шесть и более) реализация методики усложняется, что связано в том числе с необходимостью геометрического построения граничного пространства большей размерности, по крайней мере двумерного. Резко возрастает количество треугольников двумерной развертки диаграммы МКС, число которых можно определить по формуле:

$$m = 4 \cdot \sum_{i=0}^{n-5} (4 + i),$$

где m — число треугольников на двумерной развертке фазовой диаграммы; n — число компонентов в системе ($n \geq 5$).

Анализ диаграммы ПЖР, при условии отсутствия внутренних азеотропов, можно упростить, используя формулу, выведенную в работе [33] и позволяющую определить число составляющих одной компонентности, включающих конкретный набор компонентов. Последнее исключает необходимость построения разверток любой размерности. В этом случае анализу подвергаются составляющие, содержащие конкретные (бинарные / тройные) азеотропы, и определяется специфика хода дистилляционных линий в окрестности конкретной особой точки с целью установления знака недостающих характеристических корней. Данный алгоритм проиллюстрирован авторами [30] на примере семикомпонентной системы ацетон—вода—гидроксиацетон—изопропилбензол—альфа-метилстирол—фенол-2-метилбензофуран (смесь получения фенола кумольным методом).

Рассмотрим системы, проявляющие только одноименные (положительные или отрицательные) отклонения от идеального поведения (анализируется структура диаграммы равновесия жидкость—пар или комплекс жидких фаз—пар). При этом выполняется условие: все азеотропы являются особыми точками узлового типа относительно образующих их компонентов и могут

менять свой тип на седловидный при переходе к элементам структуры диаграммы большей размерности. Компонентам в этом случае отвечают узловые точки. Качественный анализ таких систем может быть значительно упрощен. На первом этапе необходимо определить только типы особых точек, отвечающих чистым компонентам: каждый компонент входит в состав $(n-1)$ бинарной составляющей, следовательно, для установления типа точки достаточно сравнить соотношения температур кипения вдоль соответствующих направлений.

На примере систем с положительными отклонениями от идеального поведения с использованием предложенной методики выявлены следующие закономерности формирования структуры фазовой диаграммы:

- точки типа “устойчивый узел” всегда будут отвечать точкам чистых компонентов;
- в системе будет присутствовать только один неустойчивый узел (последний может быть точкой любой компонентности);
- если в системе один устойчивый узел, все бинарные азеотропы являются седлами с нулевым индексом Пуанкаре (сложными точками относительно граничного пространства);
- если в системе несколько устойчивых узлов, то бинарными азеотропами седловидного типа с ненулевым индексом Пуанкаре, порождающими ВСП, будут точки, образованные чистыми компонентами — устойчивыми узлами на фазовой диаграмме;
- число внутренних сепаратрических поверхностей равно числу бинарных седел первого порядка;

• при наличии нескольких ВСП последние всегда будут содержать общую для всех сепаратрическую поверхность размерности $n-3$ (поверхность касания ВСП); данная поверхность будет порождаться тройным азеотропом;

• точка типа “неустойчивый узел” всегда будет принадлежать каждой из ВСП и элементу их касания.

Для систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения тип узловых точек следует заменить на противоположный (устойчивый на неустойчивый, неустойчивый на устойчивый), седло первого порядка — на седло $n-2$ порядка.

Для иллюстрации описанной выше процедуры анализа фазовой диаграммы выбраны две сложные системы (четырёх- и пятикомпонентная), характеризующиеся гомологичной структурой диаграммы ПЖР. Все тройные составляющие систем относятся к классу 3.3.1–2 по классификации Серафимова Л.А. [17–19]. Каждая из четырехкомпонентных составляющих пятикомпонентной системы содержит внутренний азеотроп

с температурой кипения ниже по отношению к соответствующим бинарным и тройным азеотропам. В обеих системах присутствует внутренняя особая точка. Методика предсказания наличия внутреннего азеотропа здесь не рассматривается, она подробно описана в работе [29]. Поскольку все бинарные составляющие содержат положительный азеотроп, следовательно, каждый из четырех (пяти) компонентов будет на диаграмме представлен точкой типа “устойчивый узел” (рис. 1а-1б). Неустойчивому узлу будет отвечать точка с минимальной температурой кипения, т. е. четырех(пяти)компонентный азеотроп. Каждый из бинарных азеотропов, попарно сформированный из устойчивых узловых точек, будет являться в полном концентрационном симплексе седлом первого порядка (C^1). Для четырехкомпонентных систем таких азеотропов будет шесть, для пятикомпонентной – десять. Следовательно, седловидные бинарные азеотропы в первой системе

будут порождать шесть двухмерных ВСП, во второй – десять ВСП размерности три. Каждый из тройных азеотропов, сформированный из устойчивых узловых точек, будет являться седлом второго порядка (C^2) и породит в фазовом пространстве сепаратрисы первой (второй) размерности, которые будут являться элементом касания ВСП большей размерности. Во второй системе четырехкомпонентные азеотропы, также состоящие из компонентов, являющихся устойчивыми узлами, будут представлены точками типа “седло” третьего порядка. Число областей дистилляции составит 4 и 5 для первой и второй системы соответственно.

Структуры концентрационного тетраэдра, двухмерного граничного пространства пентагона (разными оттенками серого выделено граничное пространство областей дистилляции), внутренних сепаратрических поверхностей, подтверждающие выводы качественного анализа, приведены на рис. 1. Следует отметить, что все

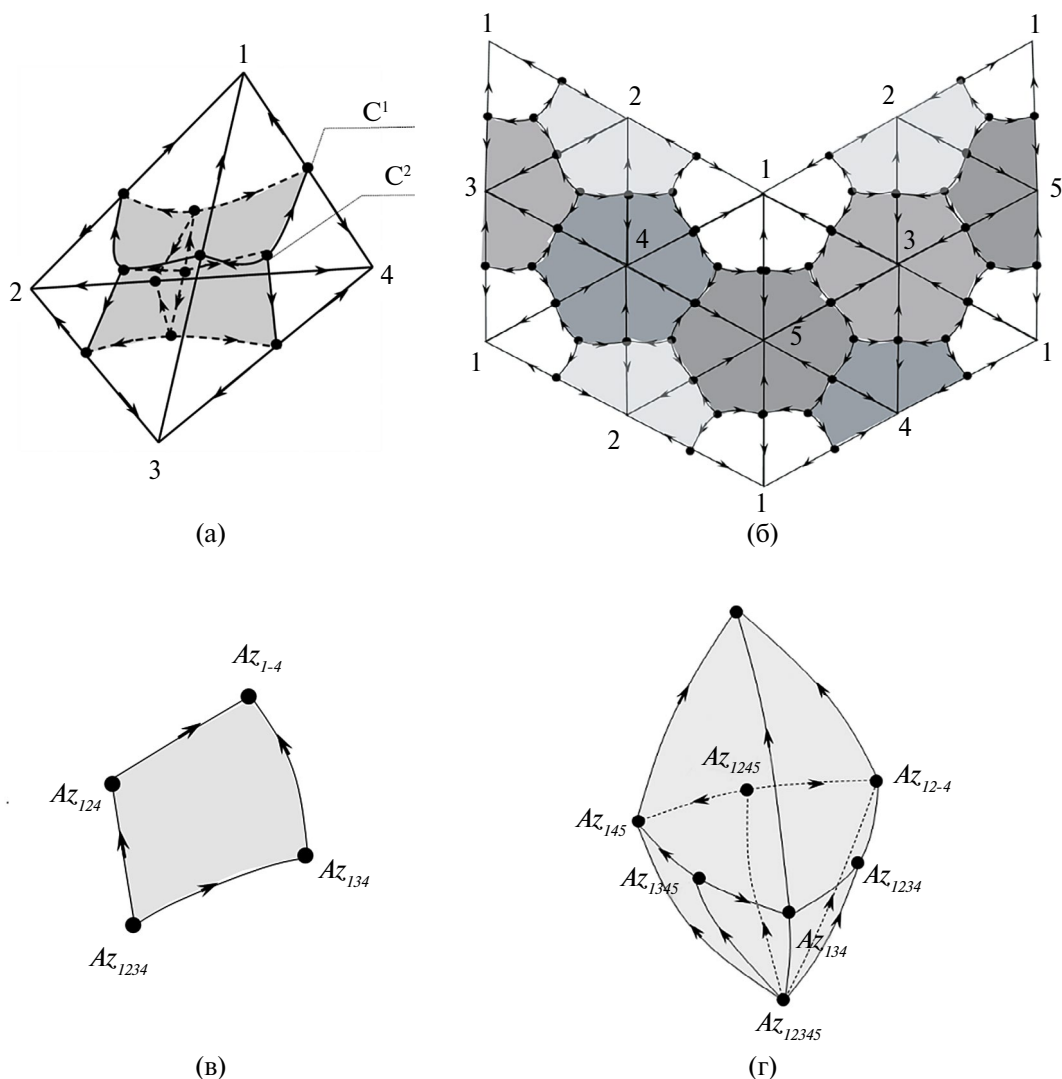


Рис. 1. Структура концентрационного тетраэдра (а), двухмерного граничного пространства пентагона (б), сепаратрических поверхностей второй (в) и третьей (г) размерности.

ВСП четырех- (рис. 1в) или пятикомпонентной (рис. 1г) систем будут иметь идентичную топологическую структуру.

Как уже ранее отмечалось, диаграммы ПЖР трех- (класс 3.3.1–2), четырех- и пятикомпонентной систем представляют собой гомологический ряд [34–36], который может быть продолжен и для систем большей компонентности (табл. 1). Для всех них характерны общие закономерности формирования структуры фазовой диаграммы, описанные выше.

Таблица 1. Характеристики гомологичных диаграмм ПЖР систем разной компонентности

Число компонентов	Общее число азеотропов	Число азеотропов седловидного типа	Число бинарных седловидных азеотропов и ВСП	Число областей дистилляции
3	4	3	3	3
4	11	10	6	4
5	26	25	10	5
6	52	51	15	6
...	...	...	...	...
n	$\sum_{i=2}^{n-1} \frac{n!}{i!(n-i)!} + 1$	$\sum_{i=2}^{n-1} \frac{n!}{i!(n-i)!}$		n

Следует отметить, что тройные системы с диаграммой рассматриваемого класса относятся к одним из наиболее часто встречающихся в природе [37], существование четырехкомпонентной системы обсуждаемой структуры было подтверждено примером реальной системы этилацетат–метилэтилкетон–изопропанол–циклогексан [14].

Применим предложенную методику анализа фазовой диаграммы к реальным системам, ранее описанным в литературе: ацетон (А) – изопропанол (ИПС) – вода (В) – метилизобутилкетон (МИБК) – диизобутилкетон (ДИБК) – метилизобутилкарбинол (МИБКБ) – (реакционная смесь получения метилизобутилкетона) [38–41]; этанол (Э) – вода В – толуол (Т) – бутанол (Б) – хлорбензол (ХБ) – (смесь растворителей производства кремнийорганических эмалей) [42–43]; ацетальдегид (АА) – этилацетат (ЭА) – этанол Э – вода В – бутанол Б – бутилацетат (БА) – этилбутират (ЭБ) – (реакционная смесь получения этилацетата) [44–45]. Для каждой из упомянутых систем в литературе проводился анализ внутренней структуры на основе построения и анализа граничного пространства разной размерности. В настоящей работе анализ фазовых диаграмм будет проведен только по данным о температурах кипения компонентов и азеотропов (табл. 2).

На основе этого минимального объема исходной информации рассмотрены возможности разделения многокомпонентных смесей на первом этапе.

Таблица 2. Температуры кипения чистых компонентов и азеотропов систем ацетон (А) – изопропанол (ИПС) – вода (В) – метилизобутилкетон (МИБК) – диизобутилкетон (ДИБК) – метилизобутилкарбинол (МИБКБ)*, этанол (Э) – вода (В) – толуол (Т) – бутанол (Б) – хлорбензол (ХБ)***, ацетальдегид (АА) – этилацетат (ЭА) – этанол (Э) – вода – бутанол – бутилацетат (БА) – этилбутират (ЭБ)*** при давлении 101.3 кПа

Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$	Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$	Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$
А	56.21	ЭБ	121.38	ЭА–В	71.42
ИПС	82.44	В–ИПС	81.10	В–БА	90.27
В	100.00	В–МИБК	87.85	В–ЭБ	88.50
МИБК	116.00	В–МИБКБ	94.35	Б–БА	116.95
МИБКБ	131.80	В–ДИБК	97.00	Б–ЭБ	114.97
ДИБК	169.40	В–Т	84.53	Э–В–Т	73.85
Э	78.31	Т–Б	105.32	В–Т–Б	83.35
Т	110.60	В–ХБ	91.14	Э–В–ХБ	77.35
Б	117.78	Б–ХБ	114.72	В–Б–ХБ	88.75
ХБ	131.00	В–Б	92.60	Э–В–ЭБ	78.15
АА	20.99	Э–В	78.15	Э–ЭА–В	70.35
ЭА	77.20	Э–Т	76.86	В–Б–БА	89.96
БА	126.01	Э–ЭА	71.79	В–Б–ЭБ	88.13

Примечание: * – ссылка [41], ** – ссылка [13], *** – ссылка [45].

В системе производства МИБК ацетон не образует азеотропов с другими компонентами и обладает минимальной температурой кипения среди всех остальных компонентов и азеотропов. Следовательно, в структуре фазовой диаграммы он является особой точкой типа “неустойчивый узел”. Из оставшихся пяти компонентов устойчивыми узлами являются вода и ДИБК, поскольку дистилляционные линии относительно бинарных составляющих направлены к этим особым точкам. Из четырех бинарных азеотропов седлом, порождающим четырехмерную ВСП, будет только азеотроп В–ДИБК (составлен из компонентов – устойчивых узлов). Остальные бинарные азеотропы будут седлами с нулевым индексом Пуанкаре (сложными точками относительно граничного пространства). Вершины ВСП – все бинарные азеотропы и точка, отвечающая ацетону. Таким образом, концентрационный гексатоп содержит две области дистилляции. Структура диаграммы ПЖР системы показывает, что на первом этапе эффективно использование первого (отделение в дистилляте ацетона) или промежуточного заданного разделения. Наличие ВСП не препятствует реализации последнего, поскольку она локализована в окрестности вершины, отвечающей воде. Данные приемы были использованы авторами [38, 40] на первом этапе разделения шестикомпонентной смеси конкретного состава.

Пятикомпонентная водно-спиртовая система характеризуется более сложной структурой, поскольку содержит 7 бинарных и 4 тройных азеотропа. Неустойчивым узлом является точка тройного азеотропа Э–В–Т (наименьшая температура кипения); устойчивыми узлами – точки чистых компонентов воды, бутанола, хлорбензола. Парной комбинацией из указанных компонентов можно выявить седла первого порядка (В–Б, В–ХБ, Б–ХБ), остальные бинарные азеотропы являются седлами с нулевым индексом Пуанкаре. Каждая из трех трехмерных ВСП, порожденная своим бинарным седлом, содержит в своем граничном пространстве двухмерную поверхность, порожденную тройным азеотропом В–Б–ХБ. Каждая из гиперповерхностей ВСП размерности 3 характеризуется несложной структурой: относительно своей ВСП азеотропы В–Б, В–ХБ, Б–ХБ будут устойчивыми узлами (это их узловые поверхности). Тройной азеотроп Э–В–Т остается точкой неустойчивого узла, тройной азеотроп В–Б–ХБ является седлом. Концентрационный пентатоп содержит три области дистилляции. Данный анализ в полной мере отвечает результатам, приведенным в работе [13] и полученным построением и анализом граничного пространства разной размерности.

Для разделения пятикомпонентной смеси конкретного состава на первом этапе целесообразно использовать ректификацию в режиме первого заданного разделения (отделение в дистилляте азеотропа Э–Т–В). Данный прием был использован при синтезе схемы в работах [13, 42, 43].

Для семикомпонентной системы авторами [45] проведен полный ТТА, включающий определение типов особых точек и построение фазовой диаграммы. Необходимо отметить, что концентрационный гептатоп содержит 19 особых точек, включающих 8 бинарных и 4 тройных азеотропа и значительное число сепаратрических поверхностей разной размерности. Визуальное восприятие такой структуры крайне затруднительно. На основе только сравнительного анализа температур кипения особых точек (табл. 2) можно установить следующее: АА является неустойчивым узлом (не образует азеотропов и обладает минимальной температурой кипения), устойчивыми узлами являются В, Б и БА. Следовательно, азеотропы, составленные из этих компонентов, а именно: В–Б, В–БА и Б–БА, будут седлами первого порядка и каждый породит внутреннюю сепаратрическую гиперповерхность пятой размерности (АА принадлежит каждой из указанных ВСП). Тройной седловидный азеотроп В–Б–БА порождает четырехмерную ВСП, которая будет элементом касания всех пятимерных сепаратрических гиперповерхностей. Данные выводы совпадают с результатами анализа, представленными в [45]. Авторами приведен анализ структуры диаграммы и при отличных от атмосферного давлениях (от 5 до 35 атм). При увеличении давления азеотроп Б–БА исчезает, следовательно, следует ожидать и исчезновение соответствующей ВСП. При этом появляется азеотроп Б–ЭБ, также являющийся седлом первого порядка, т. е. общее число пятимерных ВСП не меняется. Исследованная система интересна тем, что при высоких давлениях (35 атм) структура гептата сильно усложняется, т. к. в системе появляются три четырехкомпонентных и два пятикомпонентных азеотропа.

Несмотря на то, что структура фазовой диаграммы достаточно сложная, на первом этапе удалось реализовать фракционирование смеси [45]. Следует отметить, что диаграмма системы при 1 и при 20 атм содержит одинаковое количество ВСП (отличие только в одном из бинарных азеотропов, порождающем многообразие) и областей дистилляции, однако при 20 атм структура более благоприятна для реализации выбранного приема разделения. В отличие от первых двух случаев (полное разделение смеси), здесь решался вопрос выделения этанола (реагента) и этилацетата (целевого продукта).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки возможностей применения на первом этапе ректификации многокомпонентных смесей режимов первого, второго или промежуточного заданного разделения требуется анализ структуры диаграммы парожидкостного равновесия. Необходимо выявить особенности формирования внутреннего пространства концентрационного симплекса и в первую очередь определить число областей дистилляции (ректификации при бесконечном флегмовом числе), наличие ВСП размерности $n-2$, накладывающих термодинамические ограничения на процесс ректификации (ВСП меньшей размерности не являются ограничениями для процесса в первой колонне). Определение точек, отвечающих неустойчивому и устойчивому узлу, принципиально для прогноза составов продуктов при использовании первого или второго заданного разделения.

Отдельно следует отметить возможности процесса при условии, что точка состава расположена на сепаратрической гиперповерхности. С одной стороны, полная вариантность фазового процесса в этом случае уменьшится на единицу [46], с другой – могут появиться дополнительные возможные наборы продуктовых потоков в процессе ректификации.

Для определения полной структуры фазовой диаграммы может быть использован любой из вышеописанных методов и любое уравнение правила азеотропии (результат от выбора не зависит) при условии, что информация о наличии конкретных азеотропов является полной и достоверной. Если последнее условие не выполняется или подвергается сомнению, эффективно использование методик, обладающих предсказательной силой (в части определения многокомпонентных азеотропов). Последние также эффективны при планировании натурного эксперимента в условиях ограниченного набора данных или нехватки экспериментальной информации, поскольку позволяют в значительной степени сократить время на проведение эксперимента, что проиллюстрировано в работе [16].

При исследовании фазовой диаграммы следует учитывать ее сложность (наличие большого числа азеотропов, азеотропов большой компонентности, более трех, внутренних сепаратрических (гипер)поверхностей). Чем сложнее диаграмма, тем более подробный анализ требуется для определения ее структуры. Подробный алгоритм приведен в работах [28, 29]. Если система содержит большое количество компонентов и в ней присутствуют только бинарные и тройные азеотропы, эффективно использовать методику, базирующуюся на построении состав-

ляющих, содержащих конкретный азеотроп [30]. Если система проявляет одноименные отклонения от идеального поведения и все азеотропы являются особыми точками узлового типа относительно образующих их компонентов, можно ограничиться приведенной в статье процедурой. Описанные методики и алгоритмы могут быть использованы и в комплексе, что не только упрощает анализ диаграмм МКС, но и повышает достоверность сделанных выводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19–19–00620–П.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	особая точка типа седло
M	общее число особых точек
m	число треугольников на двухмерной развертке диаграммы
N	особая точка типа узел
n	число компонентов в системе
T	температура кипения

ИНДЕКСЫ

0	нулевое значение индекса Пуанкаре
+	индекс Пуанкаре равен +1
–	индекс Пуанкаре равен –1
Γ	граничные особые точки
n	число компонентов в особой точке
1(2)	первый (второй) порядок седла

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2010.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.
3. Gmehling J., Kleiber M. Vapor–liquid equilibrium and physical properties for distillation. In: Gorak, A., Sorensen, E. (eds.) Distillation: Fundamentals and Principles, Elsevier, London. 2014.
4. Kiss A.A. Advanced distillation technologies: design. Wiley, Chichester. 2013.
5. Doherty M.F., Malone M.F. Conceptual design of distillation systems. McGraw-Hill, NY. 2001.
6. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС. 2010.
7. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон-толуол-н-бутанол //

- Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97> [Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone-toluene-n-butanol mixture // Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97>].
8. Тойкка А.М., Самаров А.А., Тойкка М.А. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 4. С. 378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515> [Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A. Phase and chemical equilibria in multicomponent fluid systems with a chemical reaction // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515>].
 9. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106> [Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // Fine Chem. Technol. 2022. V. 17. № 2. P. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>].
 10. Caballero J.A., Grossmann I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems // Computers & chemical engineering. 2004. V. 28. № 11. P. 2307. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.04.010>
 11. Khalili-Garakani A., Ivakpour J., Kasiri N. Three-component distillation columns sequencing: including configurations with divided-wall columns // Iran. J. Oil & Gas Sci. Technol. 2016. V. 5. № 2. P. 66. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2016.15799>
 12. Пешехонцева М.Е., Маевский М.А., Гаганов И.С., Фролкова А.В. Области энергетического преимущества схем разделения смесей, содержащих компоненты с близкими летучестями // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20> [Peshekhontseva M.E., Maevskiy M.A., Gaganov I.S., Frolkova A.V. Areas of energy advantage for flowsheets of separation modes for mixtures containing components with similar volatilities // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. № 3. P. 20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20>].
 13. Фролкова А.В., Охлопкова Е.А., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ структуры фазовой диаграммы пятикомпонентной системы и синтез схемы разделения смеси органических продуктов // Химия и технология органических веществ. 2020. Т. 16. № 4. С. 15.
 14. Фролкова А.В., Ососкова Т.Е., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем с внутренними особыми точками // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 289. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049> [Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. Thermodynamic and topological analysis of phase diagrams of quaternary systems with internal singular points // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 3. C. 407. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049>].
 15. Zhuchkov V.I., Malugin, A.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Double Ternary Azeotrope in the Benzene + Perfluorobenzene + Water System at 101 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 2002. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01149>
 16. Frolkova A.V., Zhuchkov V.I., Frolkova A.K. Experimental evidence for double quaternary azeotropy existence. Entropy. 2023. V. 25. P. 980. <https://doi.org/10.3390/e25070980>
 17. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
 18. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351. [Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211].
 19. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 3. С. 284. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051> [Serafimov L.A. State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 3. C. 268. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051>].
 20. Млодзевский А.Б. Геометрическая термодинамика. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1956.
 21. Toikka A.M., Jenkins J.D. Conditions of thermodynamic equilibrium and stability as a basis for the practical calculation of vapour-liquid equilibria. // Chem. Eng. J. 2002. V. 89. № 1–3. P. 1–27.
 22. Saffrit B.T., Westerberg A.W. Algorithm for generating the distillation regions for azeotropic multicomponent mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1827. <https://doi.org/10.1021/ie960344r>
 23. Ahmad B.S., Zhang Y., Barton P.I. Product sequences in azeotropic batch distillation // AIChE J. 1998. V. 44. № 5. P. 1051.
 24. Rooks R.E., Doherty M.F., Malone M.F., Julka V. Structure of distillation regions for multicomponent azeotropic mixtures // AIChE J. 1998. V. 44. № 6. P. 1382.
 25. Popken T., Gmehling J. Simple method for determining the location of distillation region boundaries in quaternary systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 777. <https://doi.org/10.1021/ie030303c>.
 26. Hegely L., Lang P. A new algorithm for the determination of product sequences in azeotropic batch distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 22. P. 12757. <https://doi.org/10.1021/ie2016575>
 27. Blagov S., Hasse H. Topological analysis of vapor-liquid equilibrium diagrams for distillation process design // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. № 4. P. 896. <https://doi.org/10.1039/b109541b>
 28. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее

- развертки // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154. <https://doi.org/10.1134/S0040579512020108> [Serafimov L.A., Frolkova A.V., Medvedev D.V., Semin G.A. Determining the structure of the distillation line diagram from its geometric development for four-component mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. Т. 46. № 2. С. 120. <https://doi.org/10.1134/S0040579512020108>].
29. Serafimov L.A., Frolkova A.V. Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems // Chem. Pap. 2016. V.70. № 12. P. 1578. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0091>
30. Гаганов И.С., Белим С.С., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия // Теор. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 38. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049> [Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova, A.V., Frolkova A.K. Development of flowsheet of separation of a phenol production mixture based on the analysis of phase equilibrium diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2023 V. 57. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049>]
31. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследований динамических систем на плоскости. 2-е изд. доп. М.: Наука, 1990.
32. Zhuchkov V.I., Frolkova A.K. Heteroazeotropy in benzene–perfluorobenzene–water ternary system // Book of abstracts XX International conference of chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015), June 22–26, 2015. Nizhni Novgorod, p. 321.
33. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинальными многообразиями закрытого типа // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49. <https://doi.org/10.1134/S0040579512010046> [Frolkova A.K., Serafimov L.A., Frolkova A.V., Sharonova E.A. Enumeration of boundary constituents of the phase separation diagrams of multicomponent systems: systems with closed-type binodal manifolds // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. Т. 46. № 1. С. 44. <https://doi.org/10.1134/S0040579512010046>].
34. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Изомерия как общенаучное понятие // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 54.
35. Фролкова А.К., Крупинова О.Н., Серафимов Л.А. Исследование гомологических рядов разделятельных комплексов, основанных на кривизне разделяющего многообразия // Хим. пром. 1999. № 7. С. 33.
36. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Жучков В.И., Мухоморова Е.Г. Гомология и изомерия структур фазовых диаграмм и технологических схем ректификации // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 544. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050061> [Frolkova A.V., Frolkova A.K., Zhuchkov V.I., Makhnarilova Y.G. Homology and isomerism of the structures of phase diagrams and distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. С. 818. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050061>].
37. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных полиаэотропных смесей. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС. 2014.
38. Torres G., Apesteguia C.R., Cosimo J.I. Di. One-step methyl isobutyl ketone (MIBK) synthesis from 2-propanol: Catalyst and reaction condition optimization // Appl. Catal., A. 2007. V. 317. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.010>
39. Zhigang L., Jianwei L., Chengyue L., Biaohua C. Improvement of separation process of synthesizing MIBK by the isopropanol one-step method // Korean J. Chem. Eng. 2006. V. 23. № 2. P. 264. <https://doi.org/10.1007/BF02705725>
40. Cosimo J.I. D., Torres G., Apesteguia C. R One-step MIBK synthesis: a new process from 2-propanol // J. Catal. 2002. V. 208. P. 114. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3551>
41. Mayevskiy M.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Separation and purification of methyl isobutyl ketone from acetone+ isopropanol+ water+ methyl isobutyl ketone + methyl isobutyl carbinol + diisobutyl ketone mixture // ACS Omega. 2020. V. 5. № 39. P. 25365. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03718>
42. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Технология переработки жидких отходов растворителей в производстве кремнийорганических эмалей // Экология и промышленность России. 2014. № 4. С. 11.
43. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Создание ресурсосберегающих технологий в производстве кремнийорганических эмалей на основе ректификации. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211.
44. Carotenuto G., Tesser R., Di Serio M., Santacesaria E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst // Catalysis Today. 2013. V. 203. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.054>
45. Семёнов И.П., Писаренко Ю.А., Фролкова А.К. Разделение реакционной смеси процесса получения этилацетата дегидрированием этанола // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 411. <https://doi.org/10.7868/S0040357117030113> [Semenov I.P., Pisarenko Y.A., Frolkova A.K. Separation of a reaction mixture of ethyl acetate production via ethanol dehydrogenation. Theor. Found. Chem. Eng. // 2017. Т. 51. № 4. С. 418. <https://doi.org/10.7868/S0040357117030113>].
46. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Фролкова А.В. Интегральные инварианты Пуанкаре и разделяющие многообразия диаграмм открытого равновесного испарения // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 2. С. 168. <https://doi.org/10.7868/S004035711206022X> [Serafimov L.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Poincaré integral invariants and separating manifolds of equilibrium open evaporation diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. Т. 47. № 2. С. 124. <https://doi.org/10.7868/S004035711206022X>].

УДК 66.081.5

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЕСОРБЦИИ ТРУДНО РАСТВОРИМЫХ ГАЗОВ В НАСАДОЧНЫХ АППАРАТАХ

© 2024 г. А. Г. Лаптев*, Е. А. Лаптева, О. В. Соловьева, В. А. Ключкова

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,

Казань, Республика Татарстан

*e-mail: e-tvt_kgeu@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Для решения задач удаления трудно растворимых коррозионно-активных газов из воды в химических цехах тепловых станций и промышленных предприятий в статье рассмотрены математические модели и методы расчета эффективности тепло- и массообмена в насадочных десорберах. Представлена система двухмерных дифференциальных уравнений массообмена с частными производными и межфазным источником массопередачи. Дано выражение для межфазного источника и коэффициента турбулентной диффузии в газовой фазе, а также граничные условия к системе уравнений с учетом турбулентного перемешивания газовой фазы на входе в слой насадки. Отмечено, что представленная система уравнений массообмена решается численно и дает возможность вычислять профили концентраций компонента в газовой и жидкой фазах от входа к выходу аппарата и определять эффективность извлечения растворенных газов из воды.

Для сокращения трудоемкости и времени численного решения представленной задачи показано применение системы дифференциальных уравнений диффузионных моделей гидродинамической структуры потоков газа и жидкости. Основными параметрами моделей являются числа Пекле (критерий Боденштейна), учитывающие обратное перемешивание газа и жидкости, а также общее и частные числа единиц переноса.

Для упрощенных инженерных расчетов рассмотрен модифицированный метод единиц переноса с записью выражения для высоты насадки с дополнительными слагаемыми, учитывающими отклонения от модели идеального вытеснения фаз, т. е. с учетом обратного перемешивания потоков, что увеличивает требуемую высоту насадки при заданном режиме массопередачи. Получены выражения для массообменной и тепловой эффективностей процессов. Представлены примеры расчетов насадочного декарбонизатора с кольцами Рашига, а также с современными хаотичными насадками. В итоге получено универсальное выражение для расчета высоты насадки при заданной гидравлической нагрузке и требований к очистке жидкостей.

Ключевые слова: водоподготовка, десорбция, насадочные колонны, математическая модель, массообмен, теплообмен

DOI: 10.31857/S0040357124010114, **EDN:** YXGWMN

ВВЕДЕНИЕ

К трудно растворимым коррозионно-активным газам в воде в первую очередь относятся двуокись углерода (CO_2) и кислород (O_2). Находясь в воде, эти растворенные газы вызывают коррозию металлов, т. е. оборудования в системах водоподготовки, оборотных водяных циклах и тепловых сетях. Поэтому на промышленных предприятиях и тепловых станциях одной из важных стадий на установках водоподготовки (УВП) является декарбонизация CO_2 воздухом и термическая деаэрация O_2 водяным паром. На УВП в основном применяются насадочные, вихревые,

и барботажные аппараты, а также комбинированные [1–3]. Содержание CO_2 в воде нормируется $< 4 \text{ мг/кг}$ ($4 \cdot 10^{-6}$, кг/кг), а O_2 $< 1 \text{ мг/кг}$. Вода поступает на декарбонизацию с температурой 40–60 °С, а на термическую деаэрацию около 100 °С.

Эффективность очистки воды от растворенных газов записывается в виде:

$$E_{\text{ж}} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}^*}. \quad (1)$$

Декарбонизаторы на ВПУ чаще применяются насадочные, а термические деаэраторы с барботажным баком — аккумулятором воды, где в верх-

ней части бака имеется колонка с струйно-барботажными тарелками или с насадкой.

Для декарбонизаторов достаточно $E_{\text{ж}}=0.98-0.99$, а для термических деаэраторов $E_{\text{ж}}=0.995$ и более.

Методы математического моделирования тепломассообменных процессов условно подразделяются на точные, численные, асимптотические и приближенные. В химической технологии наибольшее применение получили численные и приближенные методы. Численные методы связаны с решением системы дифференциальных уравнений движения и тепломассообмена с частными производными и применяются в основном в научно-исследовательских работах, а приближенные — в инженерных расчетах. Приближенные методы основываются на уравнениях материального и теплового баланса, уравнениях теплопередачи и массопередачи в локальной и интегральной формах, на гидродинамических моделях структуры потоков (ячеечной, диффузионной и комбинированных), моделях пограничного слоя и экспериментальных исследованиях эффективности процессов и гидравлического сопротивления в аппаратах. В расчетах насадочных декарбонизаторов чаще применяется модель идеального вытеснения фаз [4–6], а также гидродинамические модели структуры потоков с учетом обратного перемешивания потоков [7, 8].

Целью данной работы является представление математических моделей тепло- и массообмена в насадочном хаотичном слое при пленочном противотоке воды и воздуха в декарбонизаторе или водяного пара в деаэраторе. Численные и упрощенные методы расчета эффективности удаления CO_2 и O_2 из воды и тепловой эффективности — в аппарате с различными насадками.

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

В данном разделе рассмотрена математическая модель массообмена при противотоке фаз в насадке.

В хаотичном насадочном слое в колонном аппарате имеются три фазы: твердая — насадка, которая предназначена для создания развитой поверхности контакта фаз. Материал насадки не участвует в массообмене, а является заполнением рабочего объема аппарата для организации более интенсивного взаимодействия газа (пара) и жидкости. Современные насадки имеют свободный объем 90–98% ($\mu_{\text{св}} = 0.9-0.98$). Фазами, которые участвуют в массообменном процессе, являются газ (пар) и жидкость. Жидкая фаза стекает по поверхности насадки в виде пленки (пленочный

режим), и доля ее объема составляет 5–10% (0.05–0.1) и зависит от плотности орошения, материала, формы и размера элементов. Таким образом, доля свободного объема газа (пара) на порядок больше объема жидкой фазы. Взаимодействие между фазами (газ и жидкость) происходит через межфазную поверхность пограничных слоев на насадках. Детальное описание процессов переноса в пограничных слоях представляет сложную задачу, особенно в хаотичном слое. Так как пограничные слои на элементах насадки расположены в пространстве колонны хаотично и их характерный размер на порядок меньше эквивалентного канала насадки, то процесс межфазного переноса массы компонентов можно представить в виде локальных объемных источников, которые зависят от характеристик пограничных слоев и движущих сил процессов массоотдачи и массопередачи [9]. Источник характеризует количество перешедшей массы компонента (поток массы) из одной фазы в другую в единице локального объема насадочного слоя. Тогда локальный межфазный источник массы компонента запишется в виде

$$R_{\text{cv}} = j dF / dV, \quad (2)$$

$$j = \beta_{\text{ж}} (C_{\text{ж}\infty} - C_{\text{жгр}}), \quad (3)$$

или

$$R_{\text{cv}} = \frac{\beta_{\text{ж}} (C_{\text{ж}\infty} - C_{\text{жгр}}) dF}{dV}. \quad (4)$$

Если хаотичная насадка распределена в объеме колонны примерно однородно, то $dF / dV = \psi_{\text{w}} a_{\text{v}}$ — удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$; при коэффициенте смачиваемости поверхности $\psi_{\text{w}}=1$, $dF / dV = a_{\text{v}}$ — удельная геометрическая поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Поток массы также можно записать, используя уравнение массопередачи:

$$j = K_{\text{ож}} (C_{\text{ж}\infty} - C_{\text{ж}}^*). \quad (5)$$

Аналогично выражению (4) записывается межфазный источник теплоты, который характеризует нагрев воздуха и охлаждение воды в насадочном слое.

Известно, при некоторой высоте слоя насадки ($H > 4D_{\text{к}}$) происходит постепенное растекание жидкой фазы к стенкам колонны, а газовый поток преимущественно устремляется в центр. Эти обстоятельства снижают эффективность разделения смесей [10–13]. В таких случаях насадку располагают в колонне секциями. Таким образом, основным допущением ниже рассмотренной математической модели является первоначальное равномерное распределение фаз, а также примерно однородное распределение насадки по объему

колонны. При наличии неравномерности распределения фаз и неоднородности насадки их влияние на эффективность процесса массопередачи можно учесть параметрически.

При записи системы дифференциальных уравнений массообмена в газовой и жидкой фазах далее используется упрощенная модель многоскоростного континуума [14], когда условно принимается, что фазы заполняют один и тот же объем по всему пространству и имеют свою плотность, вязкость, коэффициенты переноса, скорости и другие параметры. Межфазные источники осредняются по локальному объему или всему объему аппарата, где происходит контакт фаз. Тогда система уравнений переноса массы в газовой и жидкой фазах насадочной колонны в цилиндрических координатах (турбулентный режим) запишется в виде:

$$W_r(r) \frac{\partial C_r}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \times \left[r(D_T + D)_r \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_T + D)_r \frac{\partial C_r}{\partial x} \right] + R_{cv}, \quad (6)$$

$$W_{ж}(r) \frac{\partial C_{ж}}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \times \left[r(D_T + D)_{ж} \frac{\partial C_{ж}}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_T + D)_{ж} \frac{\partial C_{ж}}{\partial x} \right] - R_{cv}. \quad (7)$$

Уравнение (6) описывает массообмен в газовой фазе, а уравнение (7) — в жидкой фазе (т. е. в пленке жидкости) с учетом межфазного переноса.

Пределы интегрирования уравнений (6), (7): от $r = 0$ (ось симметрии) до $r = R$ (на стенке колонны); при $x = 0$ (вход газа и выход жидкости) и $x = H$ (выход газа и вход жидкости в колонне).

Без использования объемных источников членов массы компонента R_{cv} приближенное решение системы уравнений (6), (7) возможно с записью граничных условий четвертого рода [15]. Однако затруднительно учесть хаотичное распределение насадок, что дает значительные сложности при численном решении.

Течение жидкости по насадочным элементам небольшого размера (< 20 мм) практически всегда происходит в ламинарном режиме [16], а при (> 20 мм) — ламинарном волновом [15].

При ламинарном течении пленки жидкости и турбулентном режиме движения газа имеем систему уравнений:

$$W_r(r) \frac{\partial C_r}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \times \left[r(D_T + D)_r \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_T + D)_r \frac{\partial C_r}{\partial x} \right] + R_{cv}, \quad (8)$$

$$W_{ж}(r) \frac{\partial C_{ж}}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \times \left[rD_{ж} \frac{\partial C_{ж}}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{ж} \frac{\partial C_{ж}}{\partial x} \right] - R_{cv}. \quad (9)$$

Граничные условия:

при $x = 0$, $C_r = C_{гн}$; $\frac{\partial C_{ж}}{\partial x} = 0$ (вход газа и выход жидкости);

при $x = H$, $\frac{\partial C_r}{\partial x} = 0$, $C_{ж} = C_{жн}$ (выход газа и вход жидкости);

при $r = 0$, $\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial C_{ж}}{\partial r} = 0$ (на оси симметрии);

при $r = R$, $\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial C_{ж}}{\partial r} = 0$ (на стенке колонны, предполагается отсутствие пленки жидкости).

С учетом турбулентного перемешивания газовой фазы граничные условия при $x = 0$ следует записать в форме, предложенной Данквертсом:

$$C_{гн} = C - \frac{D_T l}{H} \frac{dC_r}{dx}. \quad (10)$$

Решение системы уравнений (8), (9) должно удовлетворять уравнению материального баланса в интегральном виде: $G(C_{гк} - C_{гн}) = L(C_{жн} - C_{жк})$, при переходе компонента из жидкой фазы в газовую.

В правой части уравнений R_{cv} — объемный источник массы, который определяет переход массы компонента из одной фазы в другую в единице рабочего объема слоя (4).

Если вся поверхность насадки смочена жидкостью, то $F = SHa_v$, а если не вся, то используется коэффициент смачиваемости [16, 17].

Коэффициент массопередачи связан с коэффициентами массоотдачи, которые можно вычислить по выражениям математической модели [9] с учетом распределения фаз и гидравлического сопротивления насадок или для исследованных насадок по эмпирическим зависимостям. Расчет коэффициента массопередачи выполняется по уравнению аддитивности фазовых сопротивлений.

Для определения среднего коэффициента турбулентной диффузии в ядре потока газовой фазы в насадочном слое примем $v_{гг} \approx D_{гг}$, а коэффициент турбулентной вязкости $v_{гг}$ найдем по фор-

муле для хаотичных насадок при изотропной турбулентности [9]:

$$v_{\text{тг}} \approx 3.87 v_{\text{г}} \sqrt{\xi \text{Re}_{\text{г}}}. \quad (11)$$

Таким образом, система уравнений (8), (9) при использовании условия равновесия $C_{\text{г}} = f(C_{\text{ж}})$ является замкнутой (при известных функциях $W_{\text{г}}(r)$ и $W_{\text{ж}}(r)$) и при назначенных граничных условиях решается численными методами (например, методом прогонки). Результатом решения являются профили концентраций в газовой и жидкой фазах, что дает возможность вычислить эффективность массопередачи в насадочной колонне. Адекватность математической модели массопереноса проверена путем сравнения расчетных и экспериментальных профилей концентраций в газовой фазе для процессов абсорбции, ректификации и охлаждения воды в градирнях [9].

ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ

Для сокращения вычислительных процедур для контактных устройств, у которых имеются экспериментальные данные по гидродинамической структуре потоков, применяются диффузионные модели массообмена с учетом обратного перемешивания газовой и жидкой фаз. В безразмерной форме эти уравнения имеют вид [16, 17]:

$$\frac{dC_{\text{г}}}{dz} = \frac{1}{Pe_{\text{г}}} \frac{d^2 C_{\text{г}}}{dz^2} + N_{\text{ож}}(C_{\text{ж}} - C_{\text{ж}}^*), \quad (12)$$

$$\frac{dC_{\text{ж}}}{dz} = \frac{1}{Pe_{\text{ж}}} \frac{d^2 C_{\text{ж}}}{dz^2} - N_{\text{ож}}(C_{\text{ж}} - C_{\text{ж}}^*). \quad (13)$$

К уравнениям диффузионной модели записываются граничные условия Данкверта, аналогичные представленным выше (10).

Число единиц переноса вычисляется по уравнению аддитивности:

$$\frac{1}{N_{\text{ож}}} = \frac{1}{N_{\text{ж}}} + \frac{L/G}{N_{\text{г}} \bar{m}}. \quad (14)$$

Частные числа единиц переноса имеют вид:

$$N_{\text{ж}} = \frac{\beta_{\text{ж}} F}{V_{\text{ж}}}; N_{\text{г}} = \frac{\beta_{\text{г}} F}{V_{\text{г}}}. \quad (15)$$

Следует отметить, что при удалении из воды труднорастворимых газов, к которым относятся CO_2 и O_2 , имеем:

$$\frac{1}{N_{\text{ж}}} \gg \frac{L/G}{N_{\text{г}} \bar{m}}, \quad (16)$$

т. е. основное сопротивление массопередачи сосредоточено в жидкой фазе, т. к. коэффициент распределения $\bar{m} \approx 500 \div 10^3$. Тогда $N_{\text{ож}} = N_{\text{ж}}$.

Поверхность контакта стекающей пленки с газом в насадке выражается через удельную поверхность $a_{\text{в}}$ ($\text{м}^2/\text{м}^3$) с учетом коэффициента смачиваемости, т. е. $F = a_{\text{в}} \psi_w S_{\text{к}} H$, м^2 .

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ЕДИНИЦ ПЕРЕНОСА

Далее для инженерных расчетов рассматривается модифицированный метод единиц переноса для массообмена с учетом обратного перемешивания потоков [8, 9, 13, 16].

Запишем поток массы компонента:

$$M = L(C_{\text{жн}} - G_{\text{жк}}) = K_{\text{ож}} \rho_{\text{ж}} F \Delta \bar{C}_{\text{ж}}. \quad (17)$$

Отсюда отношение $K_{\text{ож}} \rho_{\text{г}} F / L = N_{\text{ж}}$ или $N_{\text{ж}} = \beta_{\text{ж}} F / V_{\text{ж}}$, так как для труднорастворимых газов коэффициент массопередачи $K_{\text{ож}} = \beta_{\text{ж}}$.

Из выражения (17) запишем высоту насадки, учитывая что $F = a_{\text{в}} \psi_w S_{\text{к}} H$:

$$H = \frac{L}{\rho_{\text{ж}} a_{\text{в}} \psi_w S_{\text{к}} \beta_{\text{ж}}} \left[\frac{C_{\text{жн}} - C_{\text{жк}}}{\Delta \bar{C}_{\text{ж}}} \right], \quad (18)$$

где средняя движущая сила массопередачи:

$$\Delta \bar{C}_{\text{ж}} = \frac{\Delta C_{\delta} - \Delta C_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta C_{\delta}}{\Delta C_{\text{м}}}}, \quad (19)$$

где $\Delta C_{\delta} = C_{\text{жн}} - C_{\text{ж}}^*$; $\Delta C_{\text{м}} = C_{\text{жк}} - C_{\text{ж}}^*$ — движущие силы массопередачи на входе в слой насадки жидкой фазы и на выходе, кг/кг.

Выражение для расчета H (18) соответствует модели идеального вытеснения потоков. Для учета обратного перемешивания жидкой и газовой фаз предложено использовать поправки [13, 16] на перемешивание в виде слагаемых к высоте эквивалентной единице переноса в виде:

$$h_{\Sigma} \approx \frac{L}{\rho_{\text{ж}} \beta_{\text{ж}} a_{\text{в}} \psi_w S_{\text{к}}} + \frac{D_{\text{пж}}}{u_{\text{ж}}} + \frac{D_{\text{пг}}}{w_{\text{г}}}. \quad (20)$$

Тогда выражение (18) для расчета высоты слоя получит вид:

$$H = \left(\frac{L}{\rho_{\text{ж}} \beta_{\text{ж}} a_{\text{в}} \psi_w S_{\text{к}}} + b_{\text{ж}} \frac{D_{\text{пж}}}{u_{\text{ж}}} + b_{\text{г}} \frac{D_{\text{пг}}}{w_{\text{г}}} \right) \frac{C_{\text{жн}} - C_{\text{жк}}}{\Delta \bar{C}_{\text{ж}}}, \quad (21)$$

где $b_{\text{ж}}, b_{\text{г}}$ — безразмерные эмпирические коэффициенты, зависящие от режимных и конструктивных параметров насадки.

Следует отметить, скорости фаз в данном выражении, как и в числах Пекле, являются

фиктивными, т. е. отнесенные ко всему поперечному сечению аппарата $u_{\text{ж}} = L / (\rho_{\text{ж}} S_{\text{к}})$; $w_{\text{г}} = G(\rho_{\text{г}} S_{\text{к}})$, м/с.

Коэффициенты $b_{\text{ж}}$ и $b_{\text{г}}$ можно идентифицировать по экспериментальным данным с известными для конкретной насадки числа Пекле $Pe_{\text{ж}}$ и $Pe_{\text{г}}$ или из решения диффузионных моделей (12), (13).

Например, для регулярной насадки из вертикального пучка полиэтиленовых труб (50 мм) с кольцевой дискретно-регулярной шероховатостью при исследовании тепломассоотдачи на системе воздух–вода установлено, что $b_{\text{ж}} \approx b_{\text{г}} \approx \approx 35.8 \text{Re}_{\text{ж}}^{-0.66}$ при $q_{\text{ж}} = 8.8 \div 19.0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{час})$ и $w_{\text{г}} = 0.6 \div 2.6 \text{ м/с}$. С учетом перемешивания потоков высота насадки требуется больше на 10–18%, по сравнению с расчетом по модели идеального вытеснения (18). С насадкой из хаотичных колец Рашига обратное перемешивание потоков более интенсивное, и требуемая высота насадочного слоя при некоторых режимах может быть больше на 30–40%.

При расчете декарбонизаторов можно учитывать перемешивание только в жидкой фазе (в пленке), т. к. $Pe_{\text{ж}} < Pe_{\text{г}}$ и, кроме этого, сопротивление массопередачи сосредоточено в основном в жидкой фазе, тогда для хаотичной насадки установлено значение $b_{\text{ж}} \approx 0.25$.

Пример расчета

Расход воды на декарбонизацию $L = 80 \text{ т/час}$ с температурой 60°C . Давление в колонне атмосферное. Концентрация CO_2 в воде $C_{\text{жн}} = 200 \text{ мг/кг}$ ($2 \cdot 10^{-4}$, кг/кг), требуемая концентрация $C_{\text{жк}} = 4 \text{ мг/кг}$ ($4 \cdot 10^{-6}$, кг/кг). Насадка из колец керамических Рашига $25 \times 25 \text{ мм}$, $a_{\text{в}} = 200 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $\varepsilon_{\text{св}} = 0,7$, $d_{\text{э}} = 0.0148 \text{ м}$. Теплофизические свойства воды при 60°C : $\rho_{\text{ж}} = 983 \text{ кг/м}^3$; $\nu_{\text{ж}} = 4.8 \cdot 10^{-7}$, $\text{м}^2/\text{с}$; $D_{\text{ж}} = 3.2 \cdot 10^{-9}$, $\text{м}^2/\text{с}$; число Шмидта $Sc_{\text{ж}} = 150$.

Поток массы (17) $M = L(C_{\text{жн}} - C_{\text{жк}}) = 0,0043 \text{ кг/с}$, где $L = 22,2 \text{ кг/с}$. Массовый расход воздуха на декарбонизацию согласно известным рекомендациям $G = 40\rho_{\text{г}} L/\rho_{\text{ж}} = 0.94 \text{ кг/с}$, объемный расход $V_{\text{г}} = 0.89 \text{ м}^3/\text{с}$.

Далее вычисляется скорость захлебывания выбранных колец Рашига по выражению Бэйна – Хоугена [16] и составляет $w_3 = 0.63 \text{ м/с}$. Рабочая скорость воздуха на полное сечение декарбонизатора $w_{\text{г}} = 0.8w_3 = 0.5 \text{ м/с}$. Диаметр колонны $D_{\text{к}} = \sqrt{4G / (\pi\rho_{\text{г}}w_{\text{г}})} = 1.50 \text{ м}$. Стандартный диаметр колонны $D_{\text{к}} = 1.6 \text{ м}$, площадь сечения $S_{\text{к}} = 2.0 \text{ м}^2$.

Первоначально найдем высоту слоя насадки без учета перемешивания потоков по выражению (18). При $C_{\text{ж}}^* \approx 1 \text{ мг/кг}$ (10^{-6} , кг/кг) имеем $\Delta \bar{C}_{\text{ж}}$ (19) равную $\Delta \bar{C}_{\text{ж}} = 4.68 \cdot 10^{-5}$, кг/кг; отношение $(C_{\text{жн}} - C_{\text{жк}}) / \Delta \bar{C}_{\text{ж}} = 4.18$.

Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе для колец Рашига по критериальному выражению Касаткина А. Г. $Sh_{\text{ж}} = 0.0021 \text{Re}_{\text{ж}}^{0.75} Sc_{\text{ж}}^{0.5}$. При $q_{\text{ж}} = 0.0113 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{с})$ или $40,7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{час})$, получаем $\text{Re}_{\text{ж}} = 480$; $Sh_{\text{ж}} = 2.64$, коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{ж}} = 2.9 \cdot 10^{-4}$, м/с. Для колец [16] $\psi_{\text{w}} = 1 - 1.02 \exp(-0.16 \text{Re}_{\text{ж}}^{0.4})$, имеем $\psi_{\text{w}} = 0,85$. Тогда по выражению (18) высота насадки составит $H = 0.95 \text{ м}$.

Далее для сравнения результатов расчетов найдем профиль концентрации CO_2 в воде из решения уравнения диффузионной модели (13). Для заданного гидродинамического режима вычислено число Пекле $Pe_{\text{жн}} = 10.1$ при $H = 0.95$, м, Пекле $Pe_{\text{жэ}} = d_{\text{э}} Pe_{\text{жн}} / H = 0.158$, где [16] $Pe_{\text{жэ}} = = 0,068 \text{Re}_{\text{ж}}^{0.78} Ga^{-0.33} a_{\text{в}} H$.

Число единиц переноса (15) $N_{\text{ж}} = 4.17$. При $C_{\text{ж}}^* = 10^{-6}$, кг/кг, $C_{\text{жн}} = 2 \cdot 10^{-4}$, кг/кг и $C_{\text{жк}} = = 4 \cdot 10^{-6}$, кг/кг из численного решения уравнения (13), установлено, что заданным условиям удовлетворяет высота насадки $H = 1.10$, м. Получаем, что с учетом только обратного перемешивания в жидкой фазе высоту насадки необходимо увеличить с $H = 0.95$, м, до $H = 1.10$, м, т. е. на 15%.

Учитывая, что основное сопротивление массопередачи при десорбции CO_2 сосредоточено в жидкой фазе, перемешиванием в газовой фазе пренебрегаем, тогда после идентификации коэффициента $b_{\text{ж}}$ в выражении (21) получим:

$$H = \left(\frac{L}{\rho_{\text{ж}} \beta_{\text{ж}} a_{\text{в}} \psi_{\text{w}} S_{\text{к}}} + \frac{0.25 d_{\text{э}}}{Pe_{\text{жэ}}} \right) \times \times \frac{C_{\text{жн}} - C_{\text{жк}}}{\Delta \bar{C}_{\text{ж}}}. \quad (22)$$

Отсюда, используя метод единиц переноса, можно записать эффективность разделения (1) (извлечения растворенных газов):

$$E_{\text{ж}} = 1 - \exp \times \times \left[-H \left(\frac{L}{\rho_{\text{ж}} \beta_{\text{ж}} a_{\text{в}} \psi_{\text{w}} S_{\text{к}}} + \frac{0.25 d_{\text{э}}}{Pe_{\text{жэ}}} \right)^{-1} \right]. \quad (23)$$

Для рассмотренного примера при $H = 1,1 \text{ м}$, получим $h_3 = 4,54$ и $E_{\text{ж}} = 0,989$. Концентрация растворенного CO_2 на выходе из декарбонизатора $C_{\text{жк}} = C_{\text{жн}} - E_{\text{ж}} (C_{\text{жн}} - C^*) = 3.18 \cdot 10^{-6}$, кг/кг или

3.18 мг/кг, (при $C_{жн} = 2 \cdot 10^{-5}$, кг/кг), что немного меньше заданной ($C_{жк} = 4$ мг/кг). При повышении начальной концентрации, например в три раза $C_{жн} = 6 \cdot 10^{-5}$, кг/кг, получаем $C_{жк} = 7.6 \cdot 10^{-6}$ (7,6 мг/кг), т. е. $C_{жк} > 4$ мг/кг и требуется увеличение эффективности массопередачи, в данном примере за счет повышения высоты слоя насадки.

При повышении расхода воды в два раза, т. е. до 160 т/час, получаем $G = 2,17$ кг/с, скорость воздуха $w_r = 0,43$ м/с, диаметр декарбонизатора $D_k = 2,4$ м и $S_k = 4,52$ м², плотность орошения 36 м³/(м²час). Расчет по выше приведенным выражениям дает $H = 1.0$ м с учетом обратного перемешивания воды. Отсюда следует, что диаметр аппарата увеличился с 1.6 до 2.4 м, а требуемая высота насадки изменилась незначительно.

Далее приведен пример расчета с современной хаотичной металлической насадкой “Инжехим-2012” [8, 9] с номинальным размером 24 мм, $a_v = 165.8$ м²/м³, $\varepsilon_{св} = 0,96$. Расход воды как в первом примере $L = 80$ т/час, $C_{жн} = 200$ мг/кг. Расчет скорости подвисяния дает $w_3 = 0.94$ м/с, тогда рабочая скорость $w_r = 0.75$ м/с. Диаметр декарбонизатора $D_k = 1.2$ м, $S_k = 1.13$ м². Плотность орошения $q_{ж} = 70.8$ м³/(м²час).

Поверхность металлической ленты, из которой изготавливается насадка “Инжехим-2012”, имеет регулярную дискретную шероховатость с высотой выступов 0,5 мм с шагом 3 мм. Шероховатость обеспечивает ламинарный волновой режим течения пленки воды, что повышает коэффициент массоотдачи в 1.5–2 раза. Расчет по выражению Холпанова Л.П. [15] при заданном режиме дает $\beta_{ж} = 5.3 \cdot 10^{-4}$ м/с. Число Пекле $Pe_{жэ} = 45$, т. е. режим близкий к идеальному вытеснению. Высота насадки (22) составляет значение $H = 0.95$ м. Эффективность разделения (23) $E_{ж} = 0.99$.

Таким образом, применение современной хаотичной насадки обеспечивает снижение диаметра декарбонизатора, по сравнению с кольцами Рашига, с 1.5 до 1.2 м, высоты насадки — с 1.1 до 0.95 м и перепада давления воздуха почти в два раза.

За прошедшие 20–25 лет отечественными и зарубежными авторами, кроме нерегулярных насадок, разработан ряд регулярных высокоэффективных контактных устройств (Инталокс, Зульцер, Вакц-Пак, Ралу-Пак, ЭКОТЭП, Инжехим, ГИАП и др.) [8, 18, 19].

В результате расчетов для условий предыдущего примера для металлической регулярной гофрированной насадки “Инжехим” рулонного

типа ($a_v = 250$ м²/м³) с шероховатой поверхностью получено: $D_k = 1.0$ м; $S_k = 0.785$ м²; $q_{ж} = 102$ м³/(м²час); $H = 0.9$ м при $w_r = 1.0$ м/с. Эффективность разделения $E_{ж} = 0.99$.

На рис. 1. дана гистограмма расчетной высоты насадок различного типа 1 — сегментно-регулярная насадка с удельной поверхностью — $a_v = 250$ м²/м³; 2, 3 — регулярные рулонные гофрированные насадки с шероховатой поверхностью или с просечками $a_v = 300$ м²/м³; 4 — нерегулярная насадка “Инжехим-2000” — $a_v = 165$ м²/м³; 5 — нерегулярная насадка “Инжехим-2012” — $a_v = 200$ м²/м³; 6 — металлические кольца Рашига — $a_v = 220$ м²/м³; 7 — регулярная насадка “Вакупак” — $a_v = 115$ м²/м³.

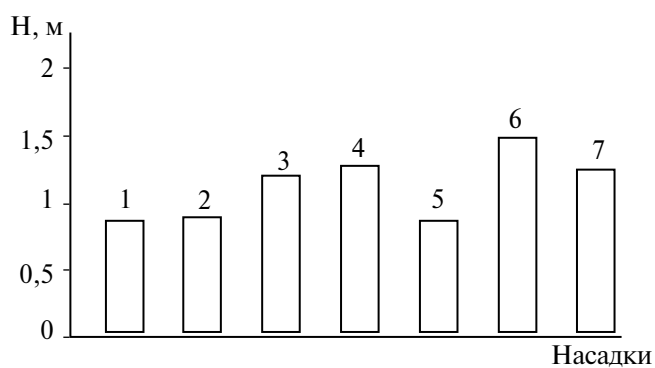


Рис. 1. Гистограмма требуемой высоты слоя насадки для очистки воды от CO₂ на 98,5% ($E_{ж} = 0,985$), (удельный расход воды 60 м³/(м²·ч); скорость воздуха 0,7 м/с): 1 — сегментно-регулярная насадка “Инжехим”; 2 — рулонная гофрированная насадка “Инжехим” (с шероховатой поверхностью); 3 — рулонная гофрированная насадка “Инжехим” (с просечками); 4 — нерегулярная насадка “Инжехим-2000”; 5 — нерегулярная насадка “Инжехим-2012”; 6 — металлические кольца Рашига; 7 — регулярная металлическая насадка “Вакупак”.

Отсюда очевидно преимущество сегментно-регулярной насадки — 1, рулонной насадки — 2, а также хаотичной “Инжехим-2012”.

РАСЧЕТ СОВМЕСТНОГО ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА МЕЖДУ ФАЗАМИ

При декарбонизации воды атмосферным воздухом температура воды больше, чем у воздуха (примерно на 20–40 °С). По мере взаимодействия фаз в насадочном слое вода охлаждается, а воздух нагревается, поэтому для более достоверного расчета кинетических и конструктивных характеристик декарбонизатора необходимо учитывать изменение температурного режима.

Декарбонизатор в рассмотренной задаче фактически работает как пленочная градирня с насадкой, и поэтому для расчета температуры воды

и воздуха на выходе, при заданных на входе, можно использовать математическую модель теплообмена в градирне [20].

При численном решении задачи применяется система дифференциальных уравнений теплообмена с межфазными источниками, аналогичная (8), (9) или диффузионная модель (12), (13), причем в межфазном источнике на основе аналогии Льюиса записывается плотность потока теплоты в известной форме: $q = \beta_x (I_{гр} - I)$, Вт/м², где $\beta_x = \rho_r \beta_r$, кг/(м²с).

Коэффициент массоотдачи β_r в насадке из колец Рашига можно вычислить по критериальному выражению Гильденблата И.А.:

$$Sh_r = 0.407 Re_r^{0.655} Sc_r^{0.33}.$$

Для инженерных расчетов тепловой эффективности охлаждения воды и нагрева воздуха при пленочном противотоке можно использовать решение ячеечной модели гидродинамической структуры потоков в виде [20]:
при $m > n$

$$E_r = 1 - \left(1 + \frac{N_x n}{m}\right)^{-\frac{m}{n}}, \quad (24)$$

при $n > m$

$$E_r = 1 - \left(1 + \frac{N_x m}{n}\right)^{-\frac{n}{m}}, \quad (25)$$

где $N_x = \beta_x F / G$ — число единиц переноса; n , m — число ячеек полного перемешивания потоков в газовой и жидкой фазах. Число ячеек связано с числом Пекле в виде ($3 < Pe_n < 10$) $n = (Pe_{гн} + 1.25) / 2.5$; $m = (Pe_{жн} + 1.25) / 2.5$.

При $Pe_{гн} > 10$, $Pe_{жн} > 10$, $n \approx Pe_{гн} / 2$, $m \approx Pe_{жн} / 2$.

Для числа $Pe_{жн}$ выражение приведено выше, а в газовой фазе: $Pe_{гн} = 0.52 H (Re_r / \xi)^{0.25} d_3^{-1}$. Для колец Рашига ($Re_r > 40$) $\xi = 16 / Re_r^{0.2}$. Для рассмотренного примера при $H = 1.1$ м имеем $m \approx 5$, а в газовой фазе $n \approx 30$, при $Re_r = 448$, $\xi = 4.72$. Число Шервуда $Sh_r = 19.7$ и $\beta_r = 0.031$ м/с; $F = a_v \psi_w S_K H = 374$ м²; $N_{хт} = 9.5$. Тепловая эффективность в газовой фазе (25) $E_r = 0.996$. Тепловая эффективность довольно высокая из-за большой удельной поверхности насадки и турбулентном режиме движения газа ($Re_r > 40$) в хаотичном насадочном слое.

Тепловую эффективность охлаждения воды в жидкой фазе $E'_r = (T_{жн} - T_{жк}) / (T_{жн} - T_{мт})$ вычислим из отношения [20]:

$$\frac{E_r}{E'_r} = \frac{Lc_{рж}(T_{жн} - T_{мт})}{G(I_{гр,к} - I_n)}. \quad (26)$$

Как показали расчеты тепловой эффективности охлаждения воды и нагрева воздуха, температура воды снижается с 60 до 50 °С на выходе, а воздух нагревается до 58 °С при начальной на входе 20 °С. Тогда в расчетах высоты насадки по формуле (22) примем среднюю температуру воды $T_{жср} = 55$ °С. Расчет при данной температуре показывает, что требуемая высота насадки составит $H = 1.19$ м, что больше на 8%, чем без учета снижения температуры воды за счет охлаждения воздухом.

На основе представленных математических моделей тепло-и массообмена выполнены расчеты процесса удаления растворенного кислорода из воды в термическом деаэраторе на Казанской ТЭЦ. Разработаны научно-технические решения по модернизации колонки деаэратора ДСА-300 с внедрением хаотичной насадки “Инжехим-2012”. В результате замены устаревших контактных устройств на новую насадку эффективность извлечения O_2 из воды повысилась в 2–3 раза, т. е. до требуемой нормы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований методов математического моделирования процессов десорбции в насадочных аппаратах в статье представлены: численная модель в виде системы дифференциальных уравнений массообмена с частными производными и межфазным источником переноса массы; диффузионная однопараметрическая модель гидродинамической структуры потоков газа и жидкости; модифицированный метод единиц переноса с учетом обратного перемешивания воды в насадочном слое, а также решение ячеечной модели в виде расчетных выражений тепловой эффективности нагрева воздуха при противотоке с водой, поступающей на декарбонизацию и охлаждение воды.

Представлены примеры расчетов различных насадок, и дана гистограмма по высоте насадочного слоя. Сделаны выводы о наиболее эффективных современных насадках, которые обеспечивают очистку воды от растворенных газов до требуемой нормы при небольшой высоте слоя и гидравлическом сопротивлении. Высокая эффективность массопередачи обеспечивается за счет волнового течения пленки воды по поверхности насадок с дискретно-регулярной шероховатостью в виде небольших выступов.

Представленные математические модели можно применять также для расчета насадочных абсорберов и ректификационных колонн с новыми насадками при решении задач проектирования или модернизации аппаратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21–79–10406, <https://rscf.ru/project/21-79-10406/>

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_v	удельная поверхность насадки, м ² /м ³
D	коэффициент молекулярной диффузии, м ² /с;
D_k	диаметр колонны, м
$D_{пж}, D_{пг}$	коэффициенты обратного (продольного) перемешивания в жидкой и газовой фазах, м ² /с
$d_э$	эквивалентный диаметр насадки, м
I	удельная энтальпия воздуха, Дж/кг
L, G	массовые расходы фаз, кг/с
$c_{рж}$	удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кгК)
C	концентрация растворенных газов воде, кг/кг, (кг/м ³)
F	площадь поверхности контакта фаз, м ²
$K_{ог}$	коэффициент массопередачи, м/с
H	высота слоя насадки, м
$\bar{m}$	константа фазового равновесия (коэффициент распределения)
m, n	число ячеек в жидкой и газовой фазах
M	поток массы, кг/с
$N_{ож}$	общее число единиц переноса
$N_{ж}, N_{г}, N_x$	частные числа единиц переноса
$q_{ж}$	плотность орошения, м ³ /(м ² час), (м ³ /(м ² с))
S_k	площадь поперечного сечения колонны, м ²
$T_{мт}$	температура воздуха по смоченному термометру, °С
W	скорость фаз, м/с
$u_{ж}, w_{г}$	средние (“фиктивные”) скорости жидкости и газа на площадь сечения колонны, м/с
V	объем, м ³
$V_{ж}, V_{г}$	объемные расходы жидкости и газа, м ³ /с
x	продольная координата, м
r	поперечная координата, м
z	безразмерная продольная координата, $z=x/H$;
β_x	коэффициент массоотдачи в газовой фазе, отнесенный к разности влагосодержаний воздуха, кг/(м ² с)
$\beta_{ж}, \beta_{г}$	средние по поверхности коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах, м/с
ξ	коэффициент гидравлического сопротивления насадки

j	поток массы, кг/(м ² с)
ρ	плотность, кг/м ³
ν	кинематический коэффициент вязкости, м ² /с
ψ_w	коэффициент смачиваемости поверхности насадки.

КОМПЛЕКСЫ

$Pe_{жн} = u_{ж} H / D_{пж}$;	
$Pe_{гн} = w_{г} H / D_{пг}$	модифицированные числа Пекле (критерии Боденштейна)
$Sh_{ж} = \beta_{ж} \theta / D_{ж}$	число Шервуда в жидкой фазе
$Sh_{г} = \beta_{г} d_э / D_{г}$	число Шервуда в газовой фазе
$Re_{ж} = 4q_{ж} / (a_v \nu_{ж})$	число Рейнольдса жидкости в насадке
$Re_{г} = w_{г} d_э / \nu_{г}$	число Рейнольдса в газовой фазе
$Ga = (a_v \theta)^{-3}$	критерия Галилея
$\theta = (\nu_{ж}^2 / g)^{1/3}$	приведенная толщина пленки, м
$Sc_{г} = \nu_{г} / D_{г}$	число Шмидта

НИЖНИЕ ИНДЕКСЫ

$г$	газ
$гр$	граница раздела фаз
$ж$	жидкость
$н, к$	начальные и конечные значения параметров
$п$	перемешивание;
$ср$	среднее значение
$т$	турбулентность
$э$	эквивалентный
$*$	равновесное значение
∞	ядро потока

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ледуховский Г.В., Виноградов В.Н., Горшенин С.Д., Коротков А.А. Исследование технологических процессов атмосферной деаэрации воды / Под общ. ред. Г.В. Ледуховского; Ивановского гос. энерг. ун-та, Иваново, 2016. 420 с.
2. Ledukhovskiy G.V., Barochkin Y.E., Zhukov V.P., Vinogradov V.N., Shatova I.A. Water deaeration in water-cooling systems of the stator winding in a turbogenerator with hydrogen-water cooling // Thermal Engin. 2018. V. 65. № 10. P. 751–755.
3. Ларин Б.М., Ларин А.Б., Сулов С.Ю., Кирилина А.В. Нормирование качества водного теплоносителя на Российских ТЭС // Теплоэнергетика. 2017. № 4. С. 79–84.
4. Шарапов В.И. Малинина О.В., Цюра Д.В. О предельной массообменной и энергетической эффективности термических деаэраторов // Энергосбережение и водоподготовка. 2003. № 2. С. 61.

5. *Шарапов В.И., Цюра Д.В.* Термические деараторы // Ульяновский государственный технический университет. Ульяновск: УлГТУ. 2003. 560 с.
6. *Шарапов В.И., Кудрявцева Е.В.* Технико-экономическая оценка применения технологий низкотемпературной деаэрации воды // Промышленная энергетика. 2017. № 6. С. 23–26.
7. *Лаптев А.Г., Лаптева Е.А., Шагиева Г.К.* Повышение эффективности очистки воды от растворенных газов на ТЭС // Теплоэнергетика. 2017. № 1. С. 79–83.
8. *Лаптева Е.А.* Эффективность явлений переноса в газожидкостных средах при десорбции и охлаждении жидкостей. Казань: Отечество. 2019. С. 244.
9. *Лаптев А.Г., Башаров М.М., Лаптева Е.А.* Математические модели и методы расчетов тепломассообменных и сепарационных процессов в двухфазных средах. Казань: КГЭУ; Старый Оскол: ТНТ, 2021. 288 с.
10. *Костянян А.Е., Белова В.В.* О масштабном переходе в химической технологии // Химическая технология. 2016. № 3. С. 118–122.
11. *Павлов В.П., Кулов Н.Н., Керимов Р.М.* Совершенствование химико-технологических процессов на основе системного анализа // Теор. основы хим. техн. 2014. Т. 48. № 2. С. 131–135.
12. *Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Лаптева Е.А.* Проблемы и решения масштабного перехода в химической технологии // Труды Академэнерго, 2019. № 4. С. 33–38.
13. *Розен А.М., Мартюшин Е.И., Олевский В.М. и др.* Масштабный переход в химической технологии: разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования. М.: Химия, 1980. 320 с.
14. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. 464 с.
15. *Холпанов Л.П., Шкадов В.Я.* Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела. М.: Наука, 1990. 271 с.
16. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во “Химия”, 1976. 656 с.
17. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтеперерабатывающей технологии. 3-е изд. М.: Химия. 1987. 496 с.
18. *Сокол Б.А., Чернышев А.К., Баранов Д.А., Беренгартен М.Г., Левин Б.В.* Насадки массообменных колонн. М., 2009. 358с.
19. *Каган А.М., Лаптев А.Г., Пушинов А.С., Фарахов М.И.* Контактные насадки промышленных тепломассообменных аппаратов. Казань: Отечество, 2013. 454 с.
20. *Лаптева Е.А., Лаптев А.Г.* Математическая модель и экспериментальные данные охлаждения воды в противоточных пленочных градирнях // Теор. основы хим. техн. — 2023. Т. 57. № 4. С. 399–407.

УДК 665.6.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОМ АППАРАТЕ

© 2024 г. Н. А. Марцулевич^{а,*}, А. В. Казаков^б, О. М. Флисюк^а

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

^б ООО «КИНЕФ» Ленинградская область, Кириши, Россия

* e-mail: tohm1950@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Получено соотношение для эффективного коэффициента перемешивания, позволяющего учесть масштабный эффект при моделировании массообменных процессов в аппаратах большого диаметра в рамках одномерной диффузионной модели. Соотношение явным образом учитывает зависимость величины указанного коэффициента от поперечной неравномерности гидродинамических и концентрационных полей. С использованием указанного соотношения проведено моделирование процесса флотационной очистки промышленных стоков от нефтесодержащих соединений. Сопоставление результатов расчета с показателями работы флотаторов на Киришском нефтеперерабатывающем заводе доказало адекватность предложенных модельных представлений реальному промышленному процессу.

Ключевые слова: флотационная очистка, промышленные аппараты, масштабный эффект, нефтепродукты

DOI: 10.31857/S0040357124010123, **EDN:** YXBDTX

ВВЕДЕНИЕ

Практическая ценность результатов, полученных при изучении технологических процессов в лабораторных условиях, определяется возможностью их использования при расчете промышленных процессов. Прямое перенесение результатов исследования от аппаратов лабораторного масштаба к промышленному осуществить, как известно [1–3], не удастся, поскольку при увеличении диаметра аппаратов в большинстве случаев наблюдается снижение их эффективности, несмотря на то, что элементы конструкции и геометрия рабочего объема остаются неизменными. При этом методы теории подобия также оказываются непригодными. Опыт промышленной реализации тепло-массообменных процессов показывает, что природа масштабного эффекта (снижение эффективности аппаратов при увеличении их диаметра) носит чисто гидродинамический характер [1, 4–7]. Другими словами, с увеличением диаметра аппарата физико-химическая сторона процесса, а также кинетика элементарного акта тепло-массообмена остаются неизменными, тогда как характер потоков в аппарате изменяется существенно. Это изменение

проявляется главным образом в виде резкого возрастания поперечной неравномерности потоков, обусловленной крупномасштабной турбулентностью, возникновением вихревых нерегулярных течений, а также неоднородностью профиля средней скорости движения рабочих сред. В свою очередь, поперечная неравномерность распределения гидродинамических величин, возникающая в промышленных аппаратах, приводит к частичному разделению потоков диспергированной и сплошной фаз и, следовательно, к уменьшению локального коэффициента тепло-массообмена. Последнее является непосредственной причиной масштабного эффекта.

Проблема масштабного перехода была в центре внимания, в том числе и в научной школе П. Г. Романкова, который был убежден, что необоснованный перенос результатов лабораторных исследований на промышленный масштаб во многом обесценивает методы моделирования и расчета технологических процессов. Ранее [8] было показано, что моделирование процессов в аппаратах большого диаметра может быть проведено в рамках одномерной математической модели, которая учитывает масштабный эффект путем использования в ней эффективного коэф-

фициента перемешивания. При этом величина этого коэффициента определяется степенью поперечной неравномерности параметров потоков в промышленном аппарате. Цель настоящей статьи состоит в использовании указанного подхода при моделировании процесса флотации в вертикальном цилиндрическом аппарате большого диаметра.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В промышленных условиях процесс флотации в большинстве случаев организуется следующим образом [9–16]. Исходная среда, содержащая дисперсные частицы (например, капли нефтепродуктов или мелкие твердые включения) подается в придонную часть аппарата, равномерно распределяясь по всему поперечному сечению. Сюда же направляется поток газа, который барботирует через слой рабочей среды в виде множества мелких пузырьков. Дисперсные частицы удерживаются на поверхности пузырьков и вместе с ними поднимаются в верхнюю часть аппарата, образуя слой флотопены. Здесь флотопена отделяется тем или иным способом от очищенной жидкости. При этом технологической целью процесса флотации может быть как очистка жидкости от загрязнений, так и выделение нужных компонентов твердой фазы (например, при обогащении руд). В любом случае процесс должен быть организован таким образом, чтобы удаление дисперсных частиц из жидкости было максимально полным.

Обозначим через $c(\tau, r, z)$ концентрацию частиц, которые необходимо удалить из жидкости. Для удобства изложения будем называть их целевым компонентом. Введем цилиндрическую систему координат, движущуюся со средней по сечению аппарата скоростью потока $\bar{W}$. В этой системе координат при осесимметричном движении уравнение переноса вещества целевого компонента имеет вид:

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial c}{\partial \tau} + [W(r) - \bar{W}] \frac{\partial c}{\partial z} = \\ & = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + q. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $W(r)$ – скорость среды в рассматриваемой точке, D_r, D_z – поперечный и продольный коэффициенты перемешивания, обусловленного, например, турбулентностью, вихреобразованием и т. п. Величина q характеризует кинетику процесса флотации. Она представляет собой количество вещества целевого компонента, которое в единицу времени в единице объема среды удерживается на поверхности пузырьков воздуха.

Введем среднюю по сечению аппарата концентрацию целевого компонента:

$$\bar{c}(\tau, z) = \frac{1}{\pi R^2} \iint c(\tau, r, z) ds, \quad (2)$$

где R – радиус аппарата, а интегрирование проводится по всему поперечному сечению S . Проинтегрируем каждый член уравнения (1) по всему сечению аппарата и разделим на площадь сечения. Получим:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi R^2} \iint \frac{\partial c}{\partial \tau} ds + \frac{1}{\pi R^2} \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds = \\ & = \frac{1}{\pi R^2} \iint D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} ds + \frac{1}{\pi R^2} \iint D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \times \\ & \times \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) ds + \frac{1}{\pi R^2} \iint q ds. \end{aligned} \quad (3)$$

Меняя порядок дифференцирования и интегрирования, для первого слагаемого левой части имеем:

$$\frac{1}{\pi R^2} \iint \frac{\partial c}{\partial \tau} ds = \frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau}. \quad (4)$$

Вычислим второй интеграл правой части (3). Переходя в нем к цилиндрическим координатам, получим:

$$\frac{1}{\pi R^2} \iint D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) ds = \frac{2}{R^2} \left(r D_r \frac{\partial c}{\partial r} \right)_0^R.$$

Двойная подстановка пределов интегрирования равна нулю, поскольку производная $\frac{\partial c}{\partial r}$ обращается в нуль при $r = R$ (в силу отсутствия потока вещества целевого компонента через боковую поверхность аппарата и остается ограниченной при $r = 0$). Следовательно,

$$\frac{1}{\pi R^2} \iint D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) ds = 0. \quad (5)$$

Последний член правой части (3) представляет собой среднюю по сечению аппарата интенсивность актов флотации $\bar{q}$:

$$\bar{q} = \frac{1}{\pi R^2} \iint q ds. \quad (6)$$

С учетом (4)–(6) уравнение (3) примет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = \frac{1}{\pi R^2} \iint D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} ds - \frac{1}{\pi R^2} \times \\ & \times \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds + \bar{q}. \end{aligned} \quad (7)$$

Определим теперь эффективный коэффициент перемешивания рабочей среды в промышленном аппарате $D_{эф}$ с помощью соотношения:

$$\frac{1}{\pi R^2} \iint D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} ds - \frac{1}{\pi R^2} \times \times \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{эф}} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right). \quad (8)$$

Тогда уравнение переноса вещества целевого компонента в промышленном колонном аппарате в стационарных условиях в неподвижной системе координат примет вид одномерного уравнения конвективной диффузии:

$$\bar{W} \frac{d\bar{c}}{dz} = \frac{d}{dz} \left(D_{\text{эф}} \frac{d\bar{c}}{dz} \right) + \bar{q}. \quad (9)$$

Чтобы уравнение (9) можно было использовать для описания массообменного процесса в аппарате промышленных размеров, необходимо найти выражение для эффективного коэффициента перемешивания, определяющего явный вид зависимости этого коэффициента от особенностей поперечной неоднородности потоков фаз в промышленном аппарате. Из (8) нетрудно получить уравнение, которому должен удовлетворять эффективный коэффициент перемешивания:

$$\frac{dD_{\text{эф}}}{dz} + \left(\frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} \right) D_{\text{эф}} = D_z \frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} - \frac{1}{\pi R^2} \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds / \frac{d\bar{c}}{dz}.$$

Решением этого уравнения является функция:

$$D_{\text{эф}}(z) = \exp \left[- \int_0^z P(z') dz' \right] \times \times \left[D_{\text{эф}}^0 + \int_0^z Q(z') \exp \left[\int_0^{z'} P(z'') dz'' \right] dz' \right], \quad (10)$$

где

$$P(z) = \frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} / \frac{d\bar{c}}{dz}; \quad (11)$$

$$Q(z) = D_z P(z) - \frac{1}{\pi R^2} \times \times \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds / \frac{d\bar{c}}{dz}. \quad (12)$$

Величина $D_{\text{эф}}^0$ в выражении (10) представляет собой значение коэффициента $D_{\text{эф}}(z)$ на входе в аппарат, т. е. при $z = 0$. Если допустить, что поперечная неравномерность на входном участке отсутствует, то естественно положить $D_{\text{эф}}^0 = D_z$.

Вычислим теперь правую часть равенства (10). Нетрудно видеть, что функция $P(z)$ может быть представлена следующим образом:

$$P(z) = \frac{d}{dz} \ln \frac{d\bar{c}}{dz}.$$

С учетом этого соотношения запишем выражение (10) в виде:

$$D_{\text{эф}}(z) = \frac{d\bar{c}(0)}{dz} / \frac{d\bar{c}(z)}{dz} \times \times \left[D_z + \int_0^z Q(z') \frac{d\bar{c}(z')}{dz'} / \frac{d\bar{c}(z, 0)}{dz} dz' \right].$$

Вместо функции $Q(z')$ подставим в подынтегральное выражение правую часть (12). После несложных преобразований получим:

$$D_{\text{эф}}(z) = D_z + \frac{1}{\pi R^2} \left[\frac{d\bar{c}(z, z)}{dz} \right]^{-1} \times \times \int_0^z \iint (W - \bar{W}) \frac{\partial c}{\partial z} ds dz'.$$

Поменяем порядок интегрирования по площади поперечного сечения аппарата и по координате z , а также воспользуемся формулой (2). Тогда, учитывая, что поперечная неравномерность распределения концентрации целевого компонента на входе в аппарат отсутствует, имеем:

$$D_{\text{эф}} = D_z \left[1 + \frac{\iint (W_c - \bar{W}_c) ds}{\iint D_z \frac{\partial c}{\partial z} ds} \right]. \quad (13)$$

Полученная формула позволяет вычислить эффективный коэффициент перемешивания в рамках диффузионного описания масштабного эффекта. Из (13) следует, что эффективный коэффициент перемешивания сплошной фазы в промышленном аппарате, в отличие от коэффициента продольного перемешивания, дополнительно учитывает зависимость от радиальной координаты скорости движения рабочей среды и концентрации целевого компонента. Величина, на которую отличаются коэффициенты $D_{\text{эф}}$ и D_z , представляет собой отношение двух интегралов. Интеграл, стоящий в числителе, равен разности полного конвективного потока целевого компонента через поперечное сечение аппарата и потока за счет скорости $\bar{W}$. Интеграл, стоящий в знаменателе, определяет величину потока целевого компонента через сечение аппарата, обусловленного только продольным перемешиванием. Из соотношения (13) следует также, что коэффициент эффективного перемешивания непостоянен по высоте аппарата. Этот факт должен учитываться в модельных представ-

лениях, претендующих на адекватность реальному промышленному процессу.

Изложенный подход к учету масштабного эффекта, обусловленного неоднородностью гидродинамических полей в поперечном сечении промышленного аппарата, был использован при моделировании процесса флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод Киришского нефтеперерабатывающего завода. Флотатор представляет собой цилиндрическую емкость диаметром 14,6 м. Сточные воды поступают по трубопроводу через днище флотатора в его центральную часть на водораспределитель и по возможности равномерно распределяются по сечению аппарата. В этот же трубопровод насосными агрегатами подается водо-воздушная смесь и раствор флокулянта. Производительность установки составляет около 1000 м³/ч по сточной воде, максимальная концентрация нефтепродуктов на входе – 0,25 кг/м³. Средняя скорость эмульсии во флотаторе не превышает 2 мм/с, что исключает наличие турбулентных пульсаций. Поэтому коэффициент турбулентной диффузии в (13) равен нулю, и величина коэффициента эффективного перемешивания зависит только от степени неоднородности полей скорости эмульсии и концентрации нефтепродуктов в поперечных сечениях. В этом случае соотношение (13) принимает простой вид:

$$D_{эф}(z) = \frac{\bar{W}\bar{c} - \bar{W} \cdot \bar{c}}{\frac{d\bar{c}}{dz}}, \quad (14)$$

где черта над символом означает среднюю по сечению флотатора величину.

Опыт показывает, что поперечное сечение флотатора делится на две зоны, в которых гидродинамика и массообмен существенно различны. В зоне массового всплытия пузырьков воздуха имеет место восходящее течение эмульсии за счет увлечения ее всплывающими пузырьками. В этой зоне происходит активное осаждение капель нефтепродуктов на поверхности пузырьков. Во второй зоне пузырьков воздуха практически нет. При определенном соотношении между площадями указанных зон здесь возможен нисходящий поток эмульсии, а массообмен между фазами отсутствует. Будем считать, что в пределах каждой из зон концентрация нефтепродуктов и скорость эмульсии не зависят от радиальной координаты. Обозначим через S_1 площадь зоны всплытия пузырей, через W_1 – скорость эмульсии в ней, через c_1 – концентрацию нефтепродуктов в сточной воде. Аналогичные величины для второй зоны обозначим через S_2 , W_2 и c_2 . Очевидно, что средние величины, входящие в соотношение (14), с помощью введенных обозначений могут быть выражены следующим образом:

$$\bar{c} = \varphi c_1 + (1 - \varphi) c_2,$$

$$\bar{W} = \varphi W_1 + (1 - \varphi) W_2, \quad (15)$$

$$\bar{W}\bar{c} = \varphi W_1 c_1 + (1 - \varphi) W_2 c_2,$$

где $\varphi = S_1/S$. Используя эти равенства, числитель соотношения (14) можно представить в виде:

$$\bar{W}\bar{c} - \bar{W} \cdot \bar{c} = (W_1 - \bar{W})(\bar{c} - c_2).$$

Скорость W_1 близка к скорости массового всплытия пузырьков воздуха, c_2 практически совпадает с концентрацией c_{ex} нефтепродуктов на входе во флотатор, а скорость $\bar{W}$ определяется по объемному расходу исходной сточной воды. Таким образом, соотношение (14) содержит только одну неизвестную – $\bar{c}(z)$, через которую коэффициент эффективного перемешивания $D_{эф}$ зависит от продольной координаты посредством соотношения:

$$D_{эф}(z) = \frac{(W_1 - \bar{W})(\bar{c} - c_{ex})}{\frac{d\bar{c}}{dz}}. \quad (16)$$

Нетрудно видеть, что в условиях процесса флотации величина коэффициента $D_{эф}$ всегда положительна. Следовательно, эффективное перемешивание, так же как и продольное перемешивание за счет турбулентности, является фактором, негативно влияющим на процесс через снижение локального значения движущей силы.

Подставив выражение для $D_{эф}$ в (9), получим уравнение для определения зависимости средней концентрации нефтепродуктов в сточной воде по высоте флотатора:

$$\bar{W} \frac{d\bar{c}}{dz} = (W_1 - \bar{W}) \frac{d(\bar{c} - c_{ex})}{dz} + \bar{q}.$$

Величина $\bar{q}$, зависящая от кинетики флотации, при малых концентрациях нефтепродуктов в сточной воде пропорциональна их концентрации: $\bar{q} = B\bar{c}$. Следовательно, средняя концентрация нефтепродуктов удовлетворяет уравнению:

$$(2\bar{W} - W_1) \frac{d\bar{c}}{dz} + B\bar{c} = 0, \quad (17)$$

решением которого, соответствующим граничному условию $c(0) = c_{ex}$, служит функция:

$$\bar{c}(z) = c_{ex} \exp\left(-\frac{Bz}{2\bar{W} - W_1}\right). \quad (18)$$

Из полученного решения видно, что для расчета промышленного процесса флотации в рамках принятых допущений необходимо располагать экспериментальными данными по кинетике флотации, а также по скорости массового всплытия пузырьков воздуха. Заметим, что в условиях

промышленной реализации процесса флотационной очистки показатель экспоненты в (18) всегда отрицателен, поскольку отношение площадей $\varphi = S_f / S$ на практике близко к единице, а разность $2\bar{W} - W_1$ может быть записана в виде:

$$2\bar{W} - W_1 = (2\varphi - 1)(W_1 - W_2) + W_2.$$

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для проверки адекватности предложенных модельных представлений и полученной на их основе зависимости (18) были привлечены данные многолетней эксплуатации установки напорной флотации фирмы OMC—Collareda марки DELTAFLOAT на Киришском нефтеперерабатывающем заводе. В состав установки входят напорный флотатор модели DF 163 со шламосборником для удаления флотопены, оборудование для приготовления раствора флокулянта POLYDOS412 и его дозирования в напорный трубопровод, реактор насыщения с винтовым компрессором GAS-10 TUR400 50TM CE и центробежным насосом ETANORM-G 100—250 SP/280M. В реактор насыщения поступает часть очищенных сточных вод и сжатый воздух с давлением 1,0 МПа. Затем водо-воздушная смесь подается в центральную часть флотатора, откуда в виде радиально направленных струй распределяется по его сечению. Как показывает практика, концентрация нефтепродуктов на выходе с флотационного узла очистных сооружений производственных сточных вод зависит от ряда параметров. К ним, в первую очередь, относятся объемный расход сточной воды,

количество вводимого флокулянта и расход воздуха. Последние два параметра влияют непосредственно на кинетику процесса. Анализ их влияния является предметом отдельного изучения. В настоящей работе для проверки адекватности математической модели и полученного решения рассмотрена зависимость эффективности очистки от расхода нефтесодержащих стоков. Данные получены при использовании флокулянта марки Seurvey FL-9, концентрация раствора которого составляла 0,5% (об.). Расход подаваемого воздуха не превышал 30 м³/ч. Высота слоя эмульсии во флотаторе составляла 1,1 м.

Рисунок иллюстрирует зависимость эффективности очистки от объемного расхода сточной воды, а также сходимость расчетных и экспериментальных значений. Из полученной зависимости видно, что с увеличением производительности флотатора эффективность очистки падает, что объясняется, по-видимому, возрастанием поперечной неоднородности профиля скорости эмульсии. Расчетные значения степени очистки хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно в области умеренных расходов. Это дает основание утверждать, что промышленный процесс флотационной очистки сточных вод достаточно точно описывается одномерным уравнением конвективной диффузии, в котором неоднородность гидродинамических полей в аппарате большого диаметра учитывается с помощью эффективного коэффициента перемешивания $D_{эф}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка инженерных методов расчета промышленных технологических процессов и оборудования для их реализации в большинстве случаев начинается с изучения и моделирования этих процессов в лабораторных условиях. Затем с учетом полученных результатов процессы отрабатываются на пилотных и полупромышленных установках. При этом всякий раз наиболее сложной для решения оказывается проблема масштабного перехода, т. е. обоснование возможности переноса полученных в лаборатории результатов на промышленный масштаб. Неизбежное снижение эффективности процессов с увеличением габаритов оборудования порой полностью обесценивает выводы лабораторных исследований [4].

Как показано в настоящей работе, при определенных условиях расчет промышленных процессов может быть основан на моделировании этих процессов непосредственно в аппаратах большого диаметра, минуя стадии лабораторных и пилотных испытаний. Это возможно в тех случаях, когда характер движения рабочих сред в промышленном аппарате в основном известен. Опыт эксплуата-

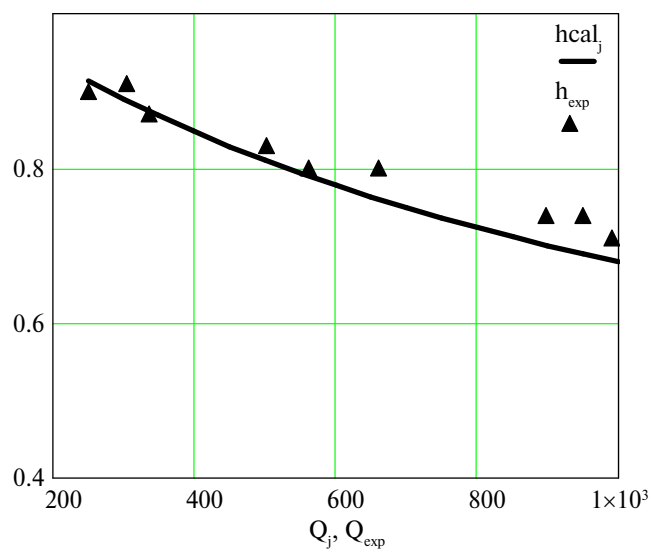


Рис. 1. Зависимость степени флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод $(1 - c_{\text{вых}}/c_{\text{вх}})$ от их объемного расхода (Q , м³/ч) — сплошная линия — расчет; — опытные данные.

ции технологических аппаратов различных конструкций позволяет судить о величине застойных зон в них, наличии байпасных потоков, структуре крупномасштабной турбулентности. Приведенные в статье результаты убедительно доказывают, что в этих случаях масштабный эффект можно учесть с помощью эффективного коэффициента перемешивания $D_{эф}$, явным образом зависящего от поперечной неоднородности распределения гидродинамических величин (13). При этом математическая модель процесса может быть сведена к одномерному уравнению конвективной диффузии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 21–79–30029).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация частиц, м^{-3}
W	скорость среды, м/с
D_r, D_z	поперечный и продольный коэффициенты перемешивания, $\text{м}^2/\text{с}$
q	локальная интенсивность флотации, $\text{с}^{-1} \text{м}^{-3}$
R	радиус флотатора, м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крылов В.С. Проблемы масштабного перехода при разработке массообменной аппаратуры // Теор. основы хим. техн. 1967. Т. 1. № 3, С. 297 [Rosen A.M., Krylov V.S. Problems of large-scale transition in the development of mass transfer equipment // Theor. fundamentals of chemical technology. 1967. V. 1. № 3. P. 297].
2. Розен А.М., Лапавок Л.И., Елатомцев Б.В. К вопросу о гидравлическом моделировании противоточных аппаратов большого диаметра // Хим. и нефт. машиностроение. 1964. № 4. С. 14 [Rosen A.M., Lapavok L.I., Elatomtsev B.V. On the issue of hydraulic modeling of large-diameter countercurrent apparatuses // Chem. Neft. Mechanic. Engin. 1964. № 4. P. 14].
3. Боресков Г.К. Моделирование химических процессов // Вестн. АН СССР. 1964. № 5. С. 47 [Boriskov G.K. Modeling of chemical processes // Vestn. USSR Academy of Sciences. 1964. No. 5. P. 47].
4. Масштабный переход в химической технологии / Под ред. А.М. Розена. М.: Химия, 1980. 320 с.
5. Лантев А.Г., Лантева Е.А. Определение эффективности насадочных газосепараторов капельных аэрозолей с учетом неравномерности профиля скорости газа // Теор. основы хим. техн. 2021. Т. 55. № 2. С. 235–241 [Laptev A.G., Lapteva E.A. Determination of the effectiveness of nozzle gas separators of droplet aerosols, taking into account the unevenness of the gas velocity profile // Theor. Fund. Chem. Technol. 2021. Vol. 55. № 2. P. 235–241].
6. Сокольский А.И., Гусев Е.В., Колибаба О.Б. Условия и конструктивные меры масштабного перехода от лабораторных установок к промышленным агрегатам при проектировании сушильных агрегатов вихревого типа // Вестник ИГЭУ. 2020. Вып. 2. С. 2–29 [Sokolsky A.I., Gusev E.V., Kolibaba O.B. Conditions and constructive measures of a large-scale transition from laboratory installations to industrial samples in the design of vortex-type drying units // Bulletin of IGEU. 2020. Is. 2. P. 2–29].
7. Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. Пер. с англ. М.: Химия. 1974. 208 с.
8. Марцулевич Н.А., Протодяконов И.О., Романков П.Г. Масштабный переход при моделировании массообменных процессов в аппаратах с идеальным перемешиванием диспергированной фазы // Теор. основы хим. техн. 1984. Т. 1. № 1. С. 3–7 [Martsulevich N.A., Protodiakonov I.O., Romankov P.G. Large-scale transition in modeling mass transfer processes in devices with ideal mixing of the dispersed phase // Theor. Fund. Chem. Technol. 1984. Vol. 1. № 1. P. 3–7].
9. Алексеев Е.В. Основы технологии очистки сточных вод флотацией. Монография, научное издание. М.: Ассоциация строительных вузов (АСВ). 2014. 786 с.
10. Смирнов А.М., Смирнов М.Н., Аким Э.Л. Применение методов напорной флотации в системах локальной и общезаводской очистки стоков // Целлюлоза, бумага, картон. 2004. № 10. С. 74–80 [Smirnov A.M., Smirnov M.N., Akim E.L. Application of pressure flotation methods in local and general plant wastewater treatment systems // Cellulose, paper, cardboard. 2004. № 10. P. 74–80].
11. Степанов С.В., Стрелков А.К., Сташок Ю.Е., Дубман И.С., Беляков А.В. Опыт проектирования очистных сооружений нефтеперерабатывающих заводов // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 8. С. 34–44 [Stepanov S.V., Strelkov A.K., Stashok Yu.E., Dubman I.S., Belyakov A.V. Experience in designing treatment facilities of oil refineries // Water supply and sanitary engineering. 2013. № 8. P. 34–44].
12. Воробьева Е.В., Кувшинников И.М. Физико-химические и технологические основы глубокой очистки природной воды и промышленных стоков от примесей нефтепродуктов и других органических соединений // Энергосбережение и водоподготовка. 2013. № 1 (81). С. 2–6 [Vorobyeva E.V. Kuvshinnikov I.M. Physico-chemical and technological bases of deep purification of natural water and industrial wastewater from impurities of petroleum products and other organic compounds // Energy Sav. Water Treat. 2013. № 1 (81). P. 2–6].
13. Зубарева Г.И., Черникова М.Н. Применение метода напорной флотации для очистки нефтесодержащих сточных вод // Водоочистка. 2013. № 6. С. 64–67 [Zubareva G.I., Chernikova M.N. Application of the pressure flotation method for purification of oily wastewater // Water Treat. 2013. № 6. P. 64–67].
14. Ильин В.И. Технологические процессы и способы очистки производственных сточных вод. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 103 с.
15. Ильин В.И. Совершенствование и интенсификация технологических процессов физико-химической очистки сточных и природных вод. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. 79 с.
16. Пономарев В.Г. Процессы разделения суспензий сточных вод. Конструкции сооружений. М.: Союз-Дизайн. 2014. 228 с.

УДК: 544.774.2665.613 544.032.76 544.723.5 544.722.132 546.284–31

НОВЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ НЕФТЕСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

© 2024 г. Л. А. Полевой^а, Д. А. Санджиева^{б, с, *}, А. Е. Баранчиков^а, А. Д. Гайзуллин^б,
Б. В. Убушаева^{б, с}, В. К. Иванов^а, В. М. Бузник^{а, б}, А. Г. Дедов^{б, с}

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

^б Российский государственный университет нефти и газа, Москва, Россия

^с Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

* e-mail: delya_sand@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В ходе двухстадийного золь-гель процесса были синтезированы усовершенствованные гидрофобные кремнийоксидные аэрогели для сорбции нефти. Структура и состав полученных аэрогелей были изучены методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, термического анализа. Функциональные свойства были оценены путем исследования кинетики сорбции сырой тяжелой нефти, а также путем измерения нефтеемкости, влагоемкости и контактного угла смачивания. Показано, что использование различных соотношений алкоксидов в ходе синтеза дает возможность варьировать текстурные и сорбционные характеристики кремнийоксидных аэрогелей, обладающих низкой влагоемкостью (0–1 г/г) и высокой скоростью сорбции (максимальная сорбционная нефтеемкость 11,5 г/г достигается за 10 мин).

Ключевые слова: аэрогель метилтриметоксисилан сорбенты нефти гидрофобность

DOI: 10.31857/S0040357124010137, **EDN:** YWKWAR

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сорбентов для эффективной борьбы с нефтяными разливами обращает наше внимание на особый класс материалов с высокими пористостью, удельной поверхностью и низкой плотностью – аэрогелям [1, 2]. Среди таких материалов аэрогели на основе диоксида кремния являются наиболее изученными [3–8]. Для них разработаны разнообразные и достаточно простые методы получения, а также существует широкий выбор коммерчески доступных реагентов. Сорбенты должны удовлетворять ряду требований, в том числе обладать высокой пористостью (> 90%), гидрофобностью ($\theta > 90^\circ$). Гидрофобность обеспечивают различные функциональные группы, как для успешного поглощения нефти, так и для того, чтобы их было легко собирать с поверхности и утилизировать. Кроме того, сорбенты должны обладать как можно меньшей влагоемкостью (< 1 г/г) [9].

Основным методом получения аэрогелей на основе диоксида кремния является гидролиз алкоксисиланов, в частности тетраэтоксисилана (ТЭОС) [8, 10, 11]. Использование различных алкоксисиланов [12, 13], а также варьирование

их концентраций в реакционной смеси позволяет настраивать свойства получаемых аэрогелей [14, 15]. Так, гидрофобность аэрогелей возможно повысить, если ввести в исходную реакционную смесь метилтриметоксисилан (МТМС) [16–18]. Молекула этого соединения содержит метильную группу, связанную непосредственно с атомом кремния и обеспечивающую гидрофобность будущего материала [14].

Среди многочисленных факторов, влияющих на структуру и свойства аэрогелей, таких как тип прекурсора, его концентрация, отношение алкоксисилан / вода, растворитель, температура, природа катализатора, одним из важнейших является соотношение различных алкоксисиланов в реакционной смеси, поскольку они вступают в реакции гидролиза и конденсации с разной скоростью при прочих равных условиях [14, 19]. В свою очередь, относительные скорости гидролиза и конденсации определяют состав поверхности и параметры пористой структуры, от которых напрямую зависит сорбционная емкость. Соотношение алкоксисиланов в реакционной смеси легко варьировать, в связи с чем представляет как фундаментальный, так и при-

кладной интерес изучение влияния соотношения алкоксидов кремния на структуру аэрогеля и его нефтеемкость.

В литературе встречается лишь небольшое число статей, в которых аэрогель, приготовленный с использованием метилтриметоксисилана, был применен для сорбции нефтепродуктов. Так, в работе [17] были получены сетчатые композиты на основе аэрогеля и полипропиленовых фильтров. Сорбционная емкость по дизельному топливу достигала 0,1 г/см², или 8 г/г. В работе [20] были синтезированы супергидрофобные аэрогели с использованием МТМС темплатным способом. Полученные аэрогели имели высокую удельную поверхность от 300 до 500 м²/г. Эти аэрогели были использованы для сорбции дизельного топлива. Сорбционная емкость составила 3,5 г/г. Путем варьирования мольных соотношений МТМС и ТЭОС получен аэрогель с удельной поверхностью 913 м²·г⁻¹ и пористостью 96%. Сорбционная емкость этого аэрогеля по гексану составила 6,48 г/г [21]. Приведенные величины сорбционной емкости низки, несмотря на высокие значения удельной поверхности, и сравнимы с сорбционной емкостью сорбентов на основе полимерных пен [22]. Вместе с тем сорбционная емкость сорбентов по отношению к нефти и нефтепродуктам существенно различается в связи с разным химическим составом нефти и нефтепродуктов [22] и, соответственно, отличающимися реологическими свойствами. Различия проявляются как в величине сорбционной емкости, так и в кинетике сорбции и природе лимитирующей стадии процесса сорбции.

Анализ литературных данных показывает, что работ, в которых аэрогель, полученный на основе МТМС, использовали бы для сорбции не нефтепродуктов, а сырой тяжелой нефти, практически нет. Большинство сорбентов малоэффективны в поглощении высоковязких жидкостей, поэтому особенно важна способность аэрогеля поглощать тяжелую нефть [9, 23, 24], представляющую повышенную опасность для окружающей среды [23]. Наконец, интерес представляют не только предельная сорбционная емкость, но и кинетика процесса сорбции нефти. Крайне важно провести ликвидацию аварийного разлива нефти (ЛАРН) в максимально короткие сроки, что требует от сорбента высокой начальной скорости сорбции и низкой скорости десорбции.

В данной работе был проведен поиск эффективных сорбентов нефти на основе гидрофобных ($\theta > 135^\circ$) аэрогелей, полученных с использованием МТМС, а также исследование влияния соотношения МТМС/ТЭОС в реакционной смеси на структуру аэрогелей и их сорбционную емкость.

Кроме того, была изучена кинетика сорбции с помощью различных моделей. Впервые гидрофобные аэрогели, полученные с использованием МТМС, были использованы для исследования сорбции сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез аэрогелей. В пластиковом стакане смешивали МТМС, ТЭОС, изопропиловый спирт, дистиллированную воду и HF в мольном отношении $x:1-x$: 6.2:3.09:0.056 соответственно, где $x = 1, 0.9, 0.8, 0.5, 0.2$. Полученные смеси перемешивали 60 мин на магнитной мешалке при 600 об/мин для предварительного гидролиза алкоксидов кремния и получения золя SiO₂. После этого доводили pH реакционных смесей до 11 добавлением 1.1 М водного раствора карбоната аммония. Полученный золь переносили в контейнер из полипропилена и выдерживали в течение 24 ч для остаривания гелей. Далее гели промывали изопропиловым спиртом 1 раз в день в течение 5 суток. Образцы были названы AX, где X = 100, 90, 80, 50, 20 — мольная доля МТМС в смеси алкоксидов кремния.

Для получения аэрогелей использовали сверхкритическую сушку в CO₂, которую проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления для CO₂ Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, USA). Лиогели промывали жидким CO₂ в течение 2 ч при температуре 20 °С и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50 °С и промывали образец сверхкритическим CO₂ (15 МПа) в течение 2–2.5 ч. Затем постепенно (в течение 30–40 мин) снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного.

Методы анализа. Анализ текстурных характеристик аэрогелей проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Сорбтометр-М. Перед измерениями проводили дегазацию образцов исходных аэрогелей при 150 °С в течение 2 ч. Определение удельной поверхности образцов ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.05–0.25. Удельный объем пор определяли при парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.97$. Расчет распределения пор по размерам проводили анализом десорбционных ветвей полных изотерм адсорбции-десорбции в диапазоне парциальных давлений азота 0.05–0.97 с использованием модели Доллимора-Хила в предположении о цилиндрической форме пор. Общий объем пор и объем макропор были рассчитаны по следующим формулам:

$$V_{tot} = \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_s}, V_{macro} = V_{tot} - V_{meso} - V_{micro},$$

V_{meso} находили из данных адсорбции азота,
 V_{micro} находили по t-кривым.

Морфологию поверхности полученных аэрогелей оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Скелетную плотность измеряли при помощи гелиевого пикнометра. Геометрическую плотность рассчитывали, измерив объем цилиндрического образца и массу образца.

Инфракрасные спектры порошков материалов получали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-2202 с помощью приставки диффузного отражения в смеси с KBr.

Термический анализ материалов проводили с помощью термоанализатора Derivatograph Q1500-D на воздухе в диапазоне 25–1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. В качестве образца сравнения для ДТА использовали оксид алюминия, отожженный предварительно при 1200°C.

Гидрофобность аэрогелей оценивали путем измерения контактного угла смачивания водой и водопоглощения (ГОСТ 33627–2015). Угол смачивания измеряли при помощи установки для измерения краевого угла Lonroy SDC-350 при нормальных условиях. Объем капли воды составлял 5 мкл. Обработку изображения проводили с помощью программы Contact angle measurement по 4 точкам.

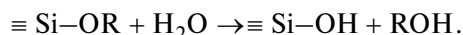
Нефтеемкость в статических и динамических условиях определяли по ГОСТ 33627–2015 (ASTM D726). Динамическую нефтеемкость оценивали визуально в баллах: 1 балл – нефть не сорбируется; 2 балла – нефть сорбируется в малом количестве; 3 балла – остаются капельки нефти в воде; 4 балла – остается радужная оболочка нефти; 5 баллов – радужная оболочка нефти отсутствует. Для проведения исследования использовали тяжелую нефть со следующими характеристиками: массовая доля воды – 0.1 мг/л, массовая доля хлористых солей – 22 мг/л, плотность при 15°C – 0.878 г/см³, плотность при 20°C – 0.874 г/см³, содержание парафинов – 5.0 мас.%, содержание серы – 1.54 мас.%. Нефть предоставлена АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Для моделирования кинетики адсорбции нефти на аэрогелях использовали часто применяемые [25, 26] модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и экспоненциальную хемосорбционную модель. Пригодность использования кинетических моделей определяли путем

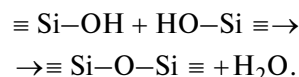
нелинейного регрессионного анализа и статистического анализа с определением коэффициентов Пирсона χ^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе аэрогели были получены в ходе двухстадийного золь-гель процесса. На первом этапе происходит гидролиз по схеме:



На втором этапе идет конденсация по схеме



Использование фтороводородной кислоты сильно ускоряет гидролиз по сравнению с другими кислотами [27], благодаря чему сокращается общее время получения аэрогеля.

В известной методике [28] получали аэрогели из МТМС, растворенного в изопропиловом спирте, при этом концентрация МТМС в реакционной смеси довольно велика (2.33 моль/л). Аэрогель, полученный по данной методике, сорбировал незначительное количество нефти (2 г/г). Мы предположили, что причиной низкой нефтеемкости является небольшой объем пор. Самым простым способом увеличить объем пор является увеличение объема растворителя, т. е. уменьшение концентрации гелирующегося вещества (МТМС). Чтобы увеличить сорбционную емкость аэрогелей, мы провели поисковую работу для определения минимальной концентрации МТМС в реакционной смеси, при которой можно получить гель. В результате нашли, что таковой является концентрация 1.05 моль/л МТМС. Полученный при этой концентрации аэрогель показал в 3 раза большую нефтеемкость, чем полученный нами ранее (6 г/г). После определения необходимой концентрации алкоксида варьировали соотношение МТМС/ТЭОС. Применение ТЭОС, в отличие от МТМС, позволяет получать частицы большего размера, так как образующиеся олигомеры содержат на поверхности Si-OH- и Si-OC₂H₅-группы, в отличие от Si-CH₃, способные участвовать в реакции конденсации и дальнейшем росте частиц. В свою очередь, частицы большего размера образуют и большего размера поры, подходящие для сорбции длинноцепочечных молекул углеводородов и асфальтенов.

На рис. 1 представлено влияние содержания МТМС в реакционной смеси на продолжительность гелеобразования. Наблюдается увеличение времени гелеобразования с 1 мин для лиогелей А20 до более чем 6 ч для лиогелей, приготовленных с использованием только МТМС (А100).

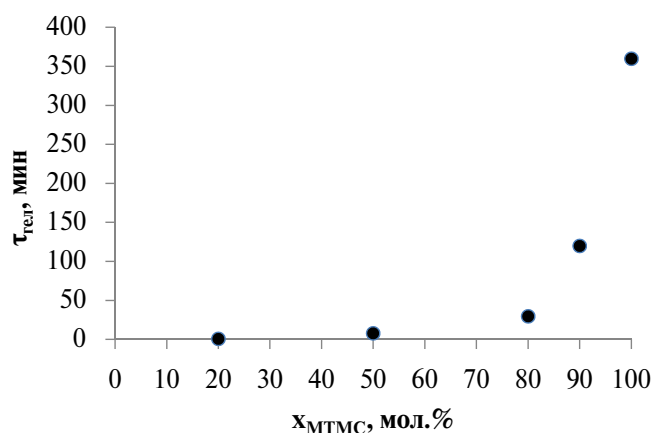


Рис. 1. Зависимость продолжительности гелирования от содержания МТМС в смеси алкоксисиланов.

Увеличение продолжительности гелирования характерно для лиогелей подобного состава [3] и объясняется тем, что скорость гидролиза ТЭОС выше, чем у МТМС (до 30 раз) [19].

Для определения состава полученных аэрогелей был проведен термический анализ и анализ методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) для образцов А100 (а) и А50 (б). Потеря массы, наблюдаемая до температуры 200°C, обусловлена удалением физически адсорбированной воды и остатков растворителя. Образец А100 потерял лишь 2% массы, в то время как образец А50 – 4% массы, что связано с большим содержанием силанольных групп, с которыми могут связываться полярные молекулы воды и спирта. Присутствие таких групп характерно для кремнийоксидных аэрогелей [29]. Потеря массы в обоих образцах, наблюдаемая при температуре около 300, 400 и 500°C, сопровождается выраженными экзотермическими эффектами, соответствует разложению поверхностных органических групп, таких как группы Si-OCH_3 , $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ и Si-CH_3 соответственно [29]. Таким образом, полученные нами материалы содержат небольшое количество воды и большое количество алкокси- и метильных групп на поверхности. Присутствие алкокси-групп связано с неполнотой протекания процесса гидролиза, вызванного особенностями его механизма [19].

Для определения наличия функциональных групп Si-CH_3 (а также Si-OCH_3), обуславливающих гидрофобные свойства аэрогелей [24], был проведен анализ методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры полученных аэрогелей практически идентичны (рис. 3).

Полосы поглощения при 1100, 800 и 470 см^{-1} обусловлены колебаниями Si-O в сетке Si-O-Si и характерны для аэрогелей на основе диоксида

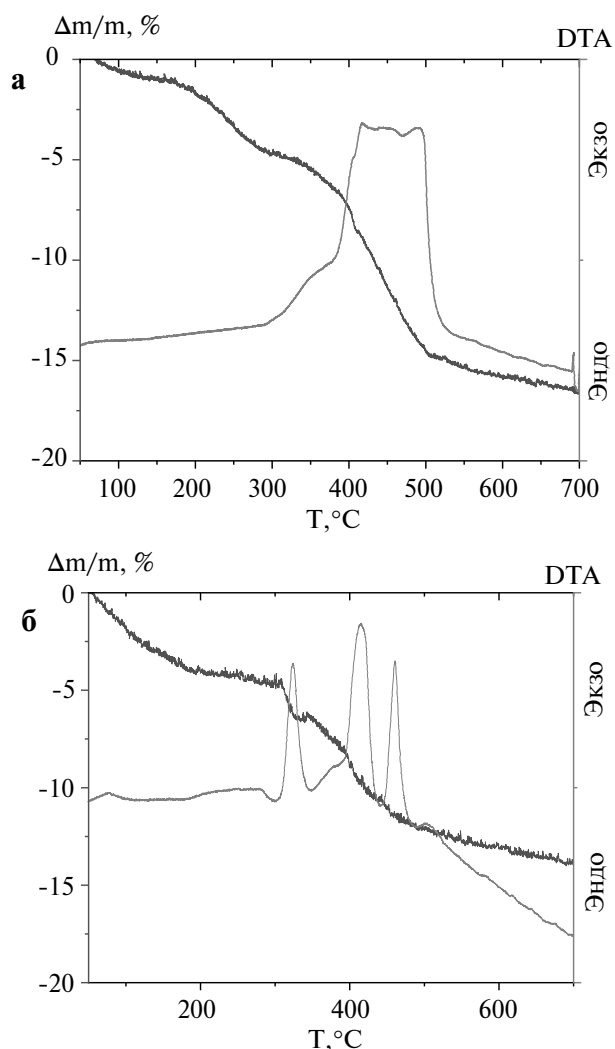


Рис. 2. Данные термического анализа для образцов: а – А100, б – А50.

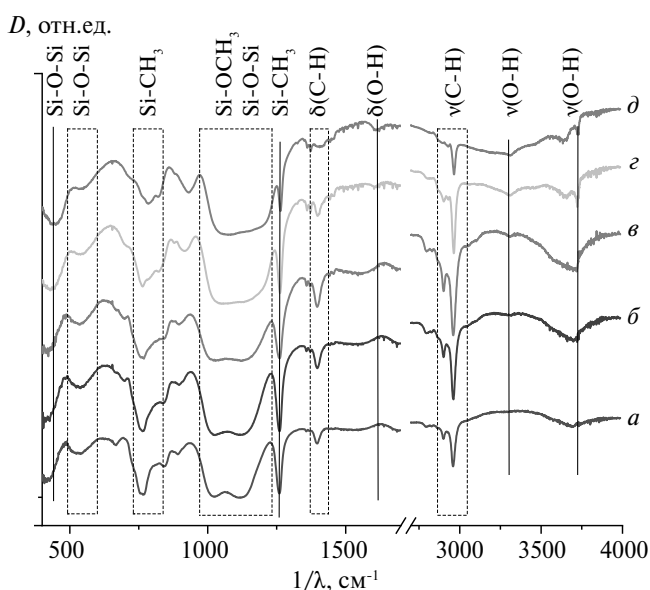


Рис. 3. ИК-спектры аэрогелей а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

кремния [29]. Широкие полосы при 3450 и при 1630 см^{-1} обусловлены валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп и связаны, в том числе с наличием адсорбированной воды на поверхности аэрогелей. В области 1050 и 1150 см^{-1} присутствуют полосы как Si-O, так и Si-O-C, разделить которые затруднительно. Полосы в спектрах всех образцов около 1260 и 790 см^{-1} относятся к поглощению групп Si-CH₃ [30]. Поглощение в области валентных (2850–2980 см^{-1}) и деформационных (1400 см^{-1}) колебаний C-H также характерно для всех образцов. Для образца A20, в отличие от других, наблюдается незначительное поглощение при 3450 и 1630 см^{-1} , означающее более высокое содержание OH-групп в этом образце, что может способствовать адсорбции воды этим материалом. Увеличение содержания МТМС в реакционной смеси приводит к увеличению интенсивности полос поглощения в спектрах при 2977, 2849 (C-H), 1400 (C-H), 1260 и 790 (Si-CH₃) см^{-1} , характерному для аэрогелей, полученных на основе МТМС [29]. Таким образом, полученные аэрогели содержат метильные и метокси-группы, незначительное количество силанольных групп.

Гидрофобность поверхности материала оценивали путем измерения угла смачивания водой θ_p . Все изученные аэрогели являются гидрофобными с $\theta_p > 90^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1. Величина контактного угла смачивания водой аэрогелей и их влагоемкость

Аэрогель	θ_p	W, г/г
A100	$137 \pm 1^\circ$	0
A90	$135 \pm 1^\circ$	0
A80	$134 \pm 1^\circ$	0.005 ± 0.001
A50	$135 \pm 1^\circ$	0.008 ± 0.001
A20	$132 \pm 1^\circ$	1.185 ± 0.001

Величина контактного угла смачивания практически постоянна и не зависит от содержания МТМС. Ранее сообщали [3], что гидрофобные аэрогели, полученные из ТЭОС и триметилэтоксисилана, при низком содержании триметилэтоксисилана показывают величину контактного угла в 112° , при высоком содержании — 136° ; в другой работе угол смачивания пленки, полученной из МТМС и ТМОС, увеличивался от 135 до 155° при увеличении доли МТМС с 25 до 100% [29]. Такое несоответствие литературных данных и полученных нами, вероятно, связано с наличием иных факторов, определяющих гидрофобность, помимо химического состава поверхности материала.

Гидрофобность твердых поверхностей зависит от двух факторов — химического состава и микроструктуры [31]. Чтобы оценить вклад второго фактора (пористости f), уместно использование модели, описывающей гетерогенное смачивание [32]:

$$\cos\theta_p = f\cos\theta_0 + f - 1.$$

Принимая, что на гидрофобной гладкой поверхности полиметилсилоксанов угол смачивания θ_0 составляет около 111° [33], а f около 0,95 (среднее значение из табл. 2) (типичное значение для аэрогелей на основе МТМС [29]), можно рассчитать значение угла смачивания θ_p — 167° , что значительно отличается от измеренного — 135° . Следовательно, обычная модель гетерогенного смачивания не подходит и следует использовать обобщенную модель гетерогенного смачивания:

$$\cos\theta_p = f r \cos\theta_0 + f - 1,$$

в которой есть еще один параметр — фактор шероховатости r [34]. Подставляя экспериментально найденные f и θ_p , находим $r > 2.2$ для всех синтезированных нами аэрогелей. Поскольку r намного выше 1, значит, шероховатость поверхности — обязательный для рассмотрения фактор, определяющий показанную выше высокую гидрофобность аэрогелей с малым содержанием групп Si-CH₃ (A20 и A50). Таким образом, большой вклад в гидрофобность поверхности синтезированных нами аэрогелей вносит шероховатость поверхности [32]. Шероховатость же определяется микроструктурой или морфологией, а она приблизительно одна и та же для всех синтезированных аэрогелей (рис. 4).

Интересно отметить, что образец A20 имеет высокое значение θ_0 (табл. 1), но при этом заметно впитывает воду. Для кремнийоксидных аэрогелей, гидрофобизированных методом силилирования, измерение гидрофобных свойств может показать разные результаты для поверхности (методом контактного угла) и для объемного материала (измерение водопоглощения) [29]. Материалы с высокой величиной угла смачивания могут характеризоваться высокой влагоемкостью [35–37]. Как видно из табл. 1, все аэрогели, синтезированные нами, за исключением A20, проявляют гидрофобные свойства как в объеме, так и на поверхности вещества.

Как было указано выше, решающим фактором, влияющим на гидрофобность, является микроструктура твердофазного материала, поэтому необходимо изучить пористую структуру аэрогелей. Основным методом для этого является низкотемпературная адсорбция азота.

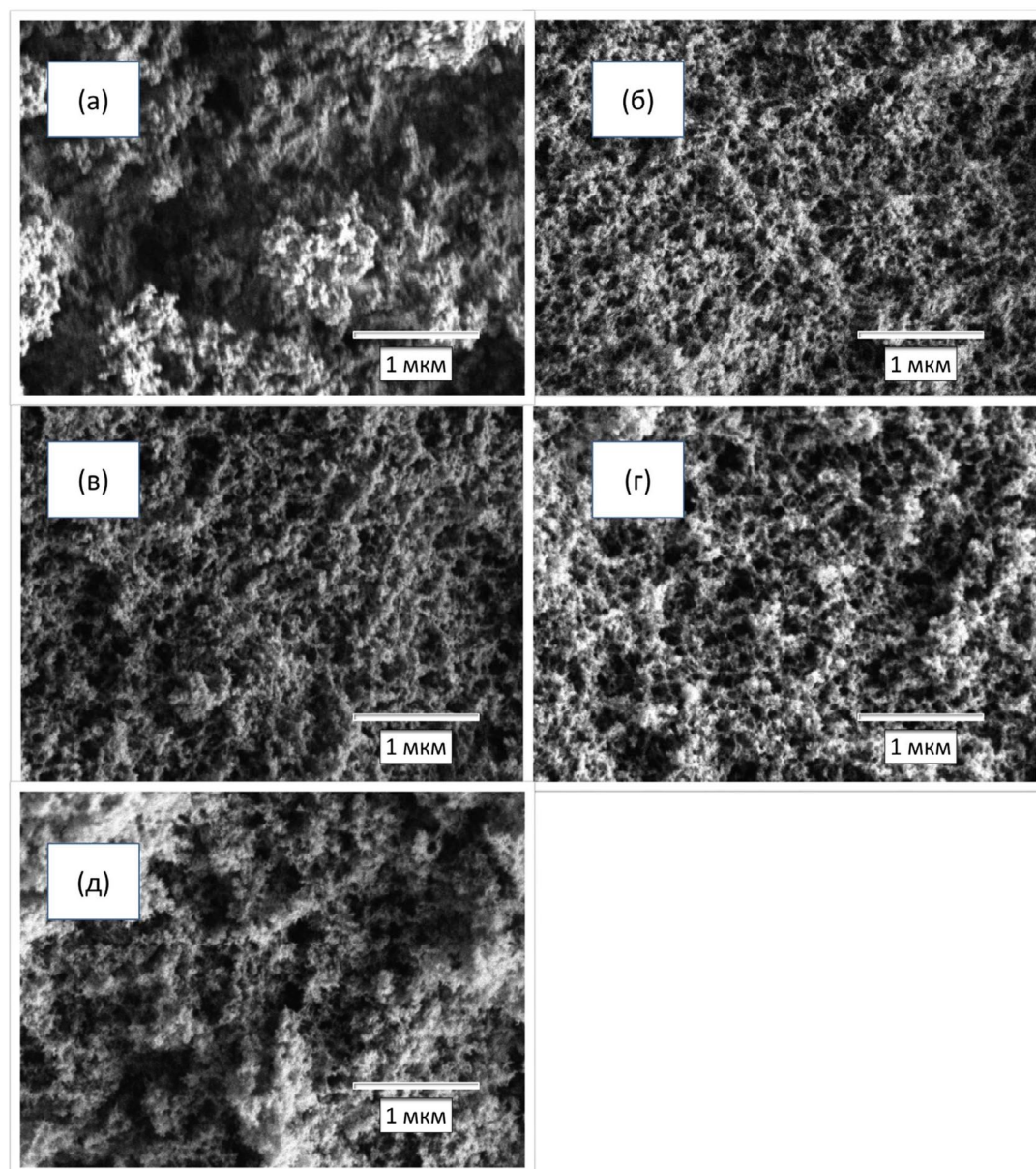


Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

На рис. 5 и 6 приведены результаты анализа синтезированных аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых материалов. Ранее полученные по похожей методике аэрогели демонстрировали изотерму адсорбции азота того же типа [28, 38]. Отметим, что парциальное давление азота, при котором смыкаются адсорбционная и десорбционная ветви гистерезиса, превышает 0.5 для каждого образца, что указывает на присутствие в образцах мезопор достаточно большого размера. Форма гистерезиса характерна для материалов с щелевидными мезопорами, поэтому уместно использовать модель Доллимора-Хилла. Она

позволила построить для полученных аэрогелей распределения пор по размерам (рис. 6). Из рис. 6 следует, что для всех образцов (кроме, разве что А100) распределения являются бимодальными, на них присутствуют максимум в области малых размеров (< 5 нм), а также широкий максимум в области 10–15 нм, относящейся к мезопорам. Бимодальность распределения в кремнийоксидных материалах способствует большей сорбционной емкости в отношении, например бензола и толуола, так как в небольших порах (2 нм) существует большой адсорбционный потенциал, а довольно широкие (15 нм) мезопоры обеспечивают доступ к ним [39]. Результаты расчета некоторых текстурных параметров аэрогелей представлены в табл. 2.

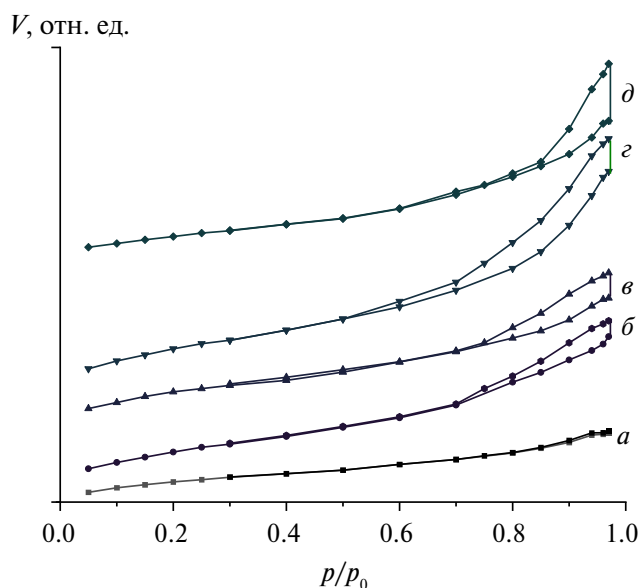


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

Из данных низкотемпературной адсорбции азота следует, что зависимость удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, пористости f и других параметров от X содержания МТМС проходят через экстремум. Наибольшая пористость, удельная поверхность, объем мезопор, макропор, характерны для аэрогеля А50. Аналогичные зависимости обнаружили Ваг и др. [29]. В их работе аэрогели, полученные из МТМС и ТМОС, имели максимальную удельную поверхность ($1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористость (96%) при соотношении МТМС: ТМОС 1:1. Возможная причина такой зависимости в следующем. Гидролиз и конденсация МТМС приводит к образованию частиц, чья поверхность покрыта неполярными CH_3 -группами [27]. Это замедляет дальнейший рост таких частиц. Соответственно, использование МТМС приводит к преобладанию в растворе частиц меньшего размера, а значит, большей удельной поверхности. С другой стороны, при гидролизе МТМС образует три, а не четыре силоксановые связи. Это приводит к образованию менее разветвленных полимеров, из-за чего структура геля становится менее развитой, удельная поверхность уменьшается [10] (табл. 2). Сумма этих противоположно направленных трендов приводит к экстремальной зависимости удельной поверхности, пористости и объема пор от соотношения МТМС/ТЭОС.

Дополнительную качественную информацию о микроструктуре дает растровая электронная микроскопия аэрогелей. Результаты РЭМ (рис. 4) в целом соответствуют данным низкотемпературной адсорбции азота и указывают на мезопористую структуру полученных материалов. Аэрогели, приготовленные в присутствии ТЭОС, содержат заметное количество мезопор. Все пред-

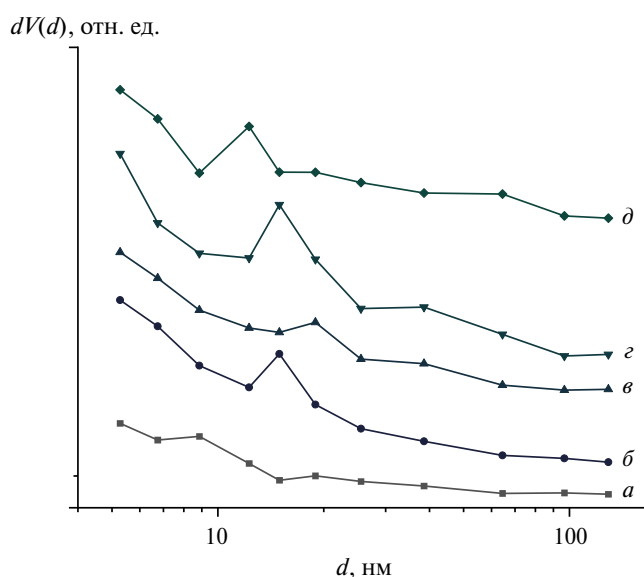


Рис. 6. Распределения по размерам пор аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

ставленные образцы характеризуются наличием макропор размером $0.1\text{--}1 \text{ мкм}$.

Таблица 2. Текстульные характеристики аэрогелей и их нефтеемкость

	A100	A90	A80	A50	A20
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	533	710	725	890	512
$V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0.52	1.0	0.88	1.45	0.98
$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0.09	0.06	0.01	0	0
$V_{\text{macro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	7.97	8.41	9.70	12.33	10.97
$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3/\text{г}$	8.58	9.47	10.59	13.78	11.95
$d_a, \text{ нм}$	8.0	10.8	8.2	13.9	12.8
$\rho_s, \text{ г}/\text{см}^3$	1.95	1.89	1.93	1.99	1.83
$\rho_b, \text{ г}/\text{см}^3$	0.11	0.1	0.09	0.07	0.08
$f, \%$	94	95	95	96	95
$q_{\text{max}}, \text{ г}/\text{г}$	5.6	5.8	5.4	11.5	9.1
$Y, \text{ балл}$	2	3	3	4	3

Судя по данным из табл. 2, кандидатом на лучшие сорбционные свойства является аэрогель А50, имеющий самые высокие значения общего объема пор и удельной поверхности.

Чтобы проверить это предположение, мы изучили сорбцию нефти приготовленными аэрогелями. Величины предельной нефтеемкости приведены в табл. 2. Действительно, именно А50 показывает наибольшую нефтеемкость. Для определения причин, обусловивших наибольшую нефтеемкость данного материала, были построены зависимости величины сорбционной емкости от объема разных видов пор. Эти данные

представлены на рис. 7. Видно, что существует сильная корреляция ($R^2 > 0.9$) между нефтеемкостью и макропористостью, слабая корреляция ($R^2 > 0.6$) между объемом мезопор и нефтеемкостью и отсутствие корреляции ($R^2 < 0.05$) между микропористостью и нефтеемкостью. Аналогичные результаты получили Кацуноори и соавт. при изучении влияния пористой структуры на сорбцию бензола и толуола на микро- и мезопористых кремнийоксидных сорбентах [39]. Таким образом, наибольшее значение среди всех разновидностей пор в сорбенте имеют макропоры, которые позволяют сорбироваться высоковязким жидкостям типа нефти и моторного масла. Причина большого объема макропор в полученных нами образцах — большой объем растворителя в полученных лиогелях.

Наибольшую нефтеемкость показали образцы A20 и A50. Образец A20 заметно впитывал воду (табл. 1) и, следовательно, не удовлетворял требованиям, предъявляемым к сорбентам для ЛАРН (см. введение). Поэтому для дальнейших экспериментов был выбран аэрогель A50.

Для ликвидации разливов нефти важна не только величина сорбционной емкости, но и другие сорбционные свойства, в особенности начальная скорость сорбции, поэтому мы изучили кинетику сорбции нефти. Результаты приведены на рис. 8. Кроме экспериментальных данных (а) на рис. 8 изображены аппроксимация полученной зависимости тремя моделями: моделями псевдо-первого (б), псевдо-второго порядка (в) и хемосорбционной экспоненциальной модели (г).

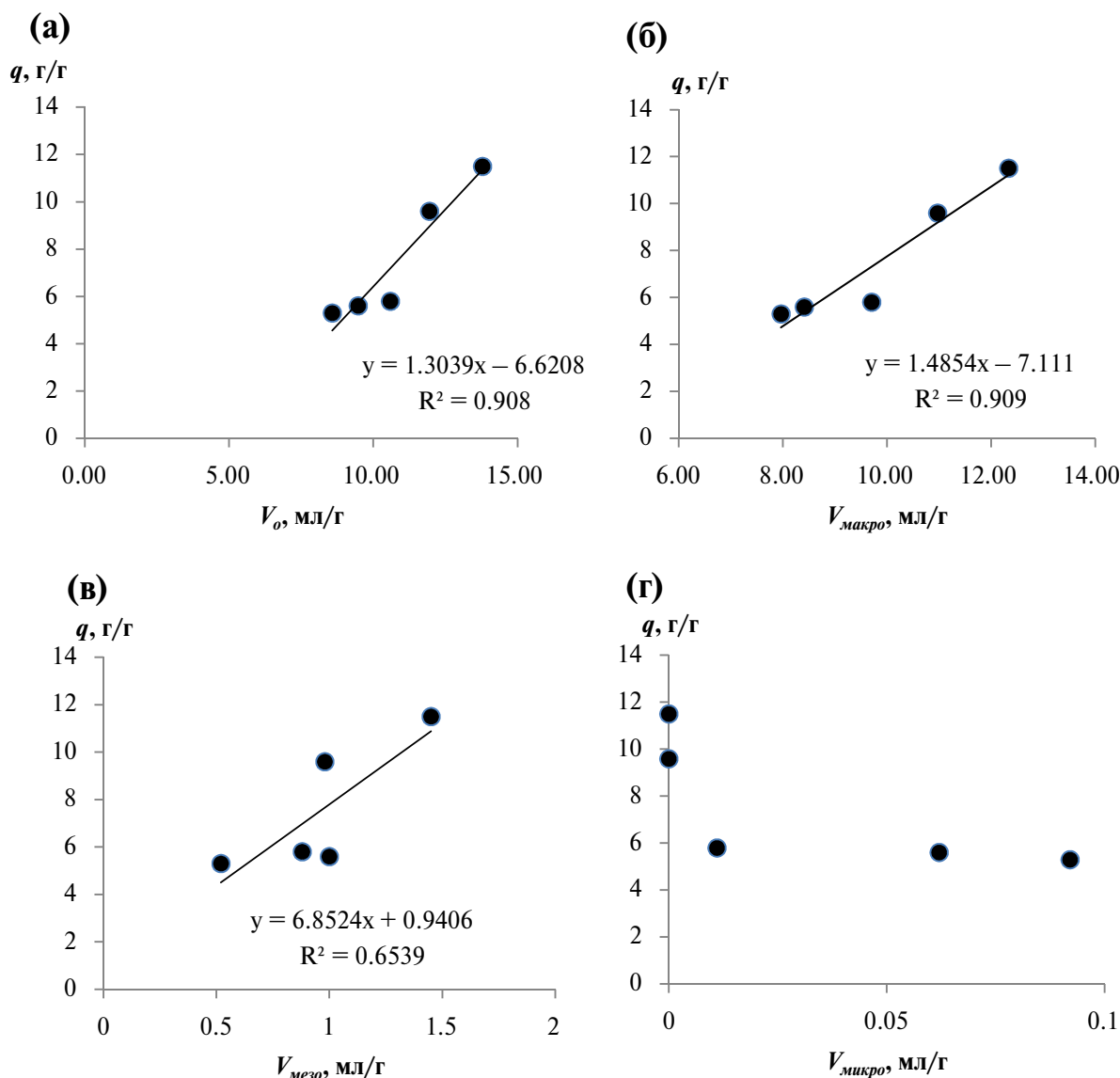


Рис. 7. Корреляция между нефтеемкостью и а — общим объемом пор, б — объемом макропор, в — объемом мезопор, г — объемом микропор аэрогелей.

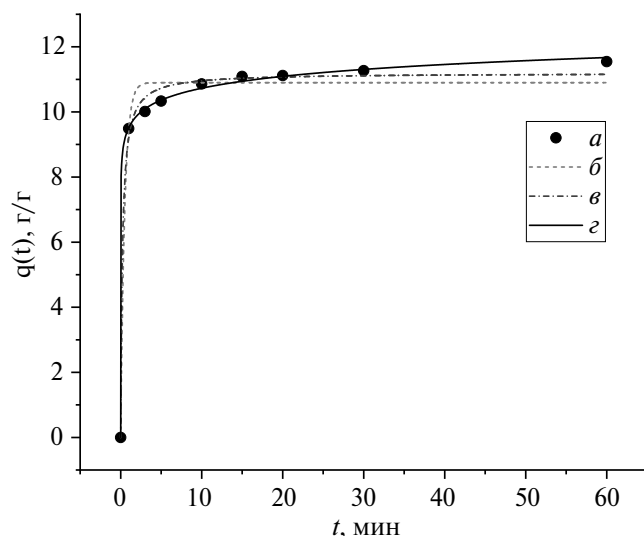


Рис. 8. Кинетика сорбции нефти аэрогелем A50.

Как легко видеть, образец A50 отличается очень высокой скоростью адсорбции сырой нефти: уже через 1 мин сорбируется примерно 9.5 г/г нефти. Обычно используемые сорбенты поглощают сопоставимое количество нефти лишь через 30–60 мин [22, 24, 40]. Это значение примерно в 10 раз выше значения, полученного на схожем по составу материале — макропористых силиконовых пенах с углеродными нанотрубками [41]. А уже через 10 мин нефтеемкость почти достигает максимального значения q_e 11.5 г/г, что превышает предельную величину сорбции нефти в супергидрофобных аэрогелях SiO_2 , армированных полиакрилонитриловым волокном (9.6 г/г) [42], в макропористых силиконовых пенах (1.6 г/г) [41]. Из этого следует, что полученные нами аэрогели могут успешно применяться для ЛАРН.

Как легко видеть, наилучшим образом сорбция тяжелой сырой нефти аэрогелем A50 описывается хемосорбционной экспоненциальной моделью ($\chi^2 = 0.009$). Этот результат показывает, что наиболее вероятной лимитирующей стадией про-

цесса сорбции нефти является ее хемосорбция, что типично для многих сорбентов в отношении сырой нефти. В обзоре [40] обобщены результаты изучения сорбции сырой нефти с поверхности воды различными сорбентами и сказано, что большинство сорбентов демонстрируют кинетику сорбции псевдо-второго порядка, в основе которой лежит предположение о хемосорбции как лимитирующей стадии процесса [43]. Из литературных данных известно, что большую роль в хемосорбции нефти играют асфальтены [44], которые всегда присутствуют в тяжелой сырой нефти. Химическая сорбция нефти, по литературным данным, происходит за счет неван-дер-ваальсовых взаимодействий: главным образом между асфальтенами и силанольными группами за счет водородных связей [45], водородной связи между π -системой аренов и силанольными группами [39], а также специфического взаимодействия между алканами и кислотными центрами Льюиса [46].

Обращает на себя внимание очень высокая начальная скорость сорбции нефти на полученном нами аэрогеле (табл. 3) в 3.75×10^7 г/г мин⁻¹; в работах [41, 47] эта величина составила 300–500 г/г мин⁻¹, то есть на 5 порядков меньше. Константа скорости псевдovторого порядка k_2 также превышает константу скорости сорбции сырой нефти для похожего по структуре материала (силиконовая пена) на 4 порядка [41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы усовершенствованные гидрофобные кремнийоксидные аэрогели для сорбции сырой тяжелой нефти. Наиболее перспективным оказался образец с мольным соотношением МТМС/ТЭОС 1:1 (образец A50), обладающий открытой пористой структурой и показавший нефтеемкость в статических условиях 11,5 г/г.

Таким образом, улучшение текстурных и сорбционных характеристик кремнийоксид-

Таблица 3. Параметры кинетических моделей

Модель	Параметры	Уравнение
Псевдо-первого порядка	$k_1 = 2.01 \text{ мин}^{-1}$ $q_e = 10.90 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.244$	$q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Псевдо-второго порядка	$k_2 = 0.14 \text{ г/г мин}^{-1}$ $q_e = 11.19 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.088$	$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
Хемосорбционная	$\alpha = 3.75 \times 10^7 \text{ г/г мин}^{-1}$ $\beta = 1.90 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.009$	$q = \frac{\ln(\alpha \beta t + 1)}{\beta}$

ных аэрогелей путем варьирования мольных соотношений МТМС и ТЭОС дает возможность получить новые сорбционные материалы с потенциалом применения в очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00410, <https://rscf.ru/project/22-13-00410/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, а также Голиковой М. В. за помощь в синтезе материалов и подготовке рукописи.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d	диаметр поры, нм
D	коэффициент поглощения, отн. ед.
DTA	сигнал ДТА
dV(d)	доля объема пор данного диаметра, отн. ед.
f	пористость, %
k	константа скорости сорбции, мин ⁻¹ или г/г мин ⁻¹
P/P ₀	парциальное давление азота
q	количество сорбированной нефти, г/г
г	безразмерный фактор шероховатости
S	удельная поверхность, м ² /г
t	время, мин
T	температура, °C
V	объем пор, см ³ /г
W	влагоемкость, г/г
X	содержание метилтриметоксисилана в смеси алкоксисиланов реакционной смеси, мол. %
Y	динамическая нефтеемкость, балл
α	начальная скорость сорбции в хемосорбционной модели, г/г
β	константа скорости десорбции, г/г
Δm/m	потеря массы, %
θ	угол смачивания, °
λ	длина волны, см
ρ	плотность, г/см ³

ИНДЕКСЫ

0	на плоской поверхности
1	псевдо-первого порядка
2	псевдо-второго порядка
a	среднее значение
b	объемная или кажущаяся
BET	по модели Брунауэра-Эммета-Теллера
e	вычисленное равновесное значение
macro	макропор

max	максимальное значение
meso	мезопор
micro	микропор
p	на шероховатой пористой поверхности
s	скелетная или истинная
tot	суммарное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pirzada T., Ashrafi Z., Xie W. et al. Cellulose silica hybrid nanofiber aerogels: from sol–gel electrospun nanofibers to multifunctional aerogels. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 5.
2. Babiarczyk B., Lewandowski D., Kierzek K. et al. Mechanical Properties of Silica Aerogels Controlled by Synthesis Parameters // *J. Non. Cryst. Solids* 2023. V. 606. P. 122171.
3. Venkateswara Rao A., Kalesh R.R., Amalnerkar D.P. et al. Synthesis and characterization of hydrophobic TMES/TEOS based silica aerogels // *J. Porous Mater.* 2003. V. 10. № 1. P. 23.
4. Błaszczyszński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of Silica Aerogel by supercritical drying method // *Procedia Eng.* 2013. V. 57. P. 200.
5. Hüsing N., Schwertfeger F., Tappert W. et al. Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels // *J. Non. Cryst. Solids* 1995. V. 186. P. 37.
6. Maleki H., Durães L., Portugal A. An Overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *J. Non. Cryst. Solids* 2014. V. 385. P. 55.
7. Yu H., Liang X., Wang J. et al. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogel sphere products by co-precursor method // *Solid State Sci.* 2015. V. 48. P. 155.
8. Hüsing N., Schubert U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. № 1–2. P. 22.
9. Negreiros A.C.S.V. de, Lins I.D., Maior C.B.S. et al. Oil spills characteristics, detection, and recovery methods: a systematic risk-based view // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2022. V. 80. P. 104912.
10. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 11. P. 4243.
11. Ahmad S., Ahmad S., Sheikh J.N. Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: a review // *J. Non. Cryst. Solids* 2023. V. 611. P.
12. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Kinetics of alkoxy silanes hydrolysis: an empirical approach // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 17624.
13. Issa A.A., Luyt A.S. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: a review // *Polymers (Basel)*. 2019. V. 11. № 3.
14. Sinkó K. Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels // *Materials (Basel)*. 2010. V. 3. № 1. P. 704.
15. Harreld J.H., Ebina T., Tsubo N. et al. Manipulation of pore size distributions in silica and ormosil gels dried under ambient pressure conditions // *J. Non. Cryst. Solids* 2002. V. 298. № 2–3. P. 241.

16. Sert Çok S., Koç F., Dudás Z. et al. The methyl functionality of monolithic silica xerogels synthesized via the co-gelation approach combined with surface silylation // *Gels* 2022. V. 9. № 1. P. 33.
17. Nowak B., Bonora M., Gac J.M. Modification of polypropylene fibrous filters with MTMS-based aerogel for improvement of oil mist separation properties – experimental and theoretical study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 3. P. 107852.
18. Li Z., Cheng X., He S. et al. Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH_4OH concentration // *Mater. Lett.* 2014. V. 129. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.024>
19. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science*. Elsevier, 1990.
20. Lin Y.-F., Hsu S.-H. Solvent-resistant CTAB-modified polymethylsilsesquioxane aerogels for organic solvent and oil adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 485. P. 152.
21. Yao C., Dong X., Gao G. et al. Microstructure and adsorption properties of MTMS/TEOS co-precursor silica aerogels dried at ambient pressure // *J. Non. Cryst. Solids* 2021. V. 562. P. 120778.
22. Martins L.S., Zanini N.C., Maia L.S. et al. Crude oil and S500 diesel removal from seawater by polyurethane composites reinforced with palm fiber residues // *Chemosphere*. 2021. V. 267. 129288.
23. Wang Z., An C., Lee K. et al. Factors influencing the fate of oil spilled on shorelines: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2021. V. 19. № 2. P. 1611.
24. Zamparas M., Tzivrás D., Dracopoulos V. et al. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: a review // *Molecules* 2020. V. 25. № 19. P. 4522.
25. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Sep. Purif. Methods* 2000. V. 29. № 2. P. 189
26. Крижановская О. О., Синяева Л.А., Карпов С.И. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы* 2014. Т. 5. № 15. С. 784.
27. Brinker C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure // *J. Non. Cryst. Solids* 1988. V. 100. № 1–3. P. 31.
28. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. Elastic aerogels based on methyltrimethoxysilane: the effect of a supercritical medium on structurally sensitive properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 549 [Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. et al. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства // *Журнал неорг. химии* 2015. Т. 60. № 4. С. 549.]
29. Wagh P.B., Ingale S.V., Gupta S.C. Comparison of hydrophobicity studies of silica aerogels using contact angle measurements with water drop method and adsorbed water content measurements made by Karl Fischer's titration method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. V. 55. № 1. P. 73.
30. Tanaka T. The infrared spectra of methoxy-, methylmethoxy- and methoxy endblocked dimethyl-poly-siloxanes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1958. V. 31. № 6. P. 762.
31. Lathe S.S., Hirashima H., Rao A.V. TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol-gel method // *Smart Mater. Struct.* 2009. V. 18. № 9. P. 095017.
32. Yorov K.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E. et al. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminium // *Microp. Mesop. Mater.* 2020. V. 293. P. 109804.
33. Bryk P., Korzeniewski E., Szymański G.S. et al. // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. № 7. P. 1554. <https://doi.org/10.3390/ma13071554>
34. Prorokova N.P., Kumeeva T.Y., Kholodkov I.V. et al. Control of the Hydrophobic Properties of Polyester Fabric Coatings Deposited Using Polytetrafluoroethylene Telomers and Silica Nanoparticles // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 872. [Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Холодков И.В. и др. Управление гидрофобными свойствами покрытий из полиэфирной ткани, нанесенных с использованием политетрафторэтиленовых теломеров и наночастиц оксида кремния // *Теорет. основы хим. техн.* 2022. Т. 56. № 5. С. 872.]
35. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta* 1997. V. 202. № 1. P. 1.
36. Zhang J., Kwok D.Y. Contact line and contact angle dynamics in superhydrophobic channels // *Langmuir* 2006. V. 22. № 11. P. 4998.
37. Bartolo D., Bouamrine F., Verneuil É. et al. Bouncing or sticky droplets: impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces // *Europhys. Lett.* 2006. V. 74. № 2. P. 299.
38. Yorov, K.E., Sipyagina, N.A., Malkova, A.N. et al. Methyl-tert-butyl ether as a new solvent for the preparation of SiO_2 – TiO_2 binary aerogels. *Inorg Mater* 2016. V. 52. № 2. P. 197 [Ёров Х.Э., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. et al. Метил-трет-бутиловый эфир как новый растворитель для получения бинарных аэрогелей SiO_2 – TiO_2 // *Неорганические материалы* 2016. Т. 52. № 2. С. 197.]
39. Kosuge K., Kubo S., Kikukawa N. et al. Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance // *Langmuir* 2007. V. 23. № 6. P. 3095.
40. Emenike E.C., Adeleke J., Iwuozor K.O. et al. Adsorption of crude oil from aqueous solution: a review // *J. Water Process Eng.* 2022. V. 50. № November. P. 103330.
41. Piperopoulos E., Calabrese L., Mastronardo E. et al. Assessment of sorption kinetics of carbon nanotube-based composite foams for oil recovery application // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 14. P. 1.
42. Shi M., Tang C., Yang X. et al. Superhydrophobic silica aerogels reinforced with polyacrylonitrile fibers for adsorbing oil from water and oil mixtures // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 7. P. 4039.
43. Mishra L., Paul K.K., Jena S. Adsorption isotherm, kinetics and optimization study by box behnken design on

- removal of phenol from coke wastewater using banana peel (*Musa* sp.) biosorbent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 6. P. 1189. [Мишра Л., Пол К.К., Джена С. Исследование изотермы адсорбции, кинетики и оптимизации с помощью конструкции Бокса-Бенкена для удаления фенола из сточных вод коксохимического производства с использованием биосорбента из банановой кожуры (*Musa* sp.) // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. № 6. С. 1189].
44. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M. et al. Asphaltenes in heavy crude oil: designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 147. P. 211.
45. Yang Z., Fang S., Duan M. et al. Chemisorption mechanism of crude oil on soil surface // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. P. 121991.
46. Chrétien S., Metiu H. Acid–base interaction and its role in alkane dissociative chemisorption on oxide surfaces // *J. Phys. Chem. C* 2014. V. 118. № 47. P. 27336.
47. Blaquera A.L.M., Herrera M.U., Manalo R.D. et al. Oil adsorption kinetics of calcium stearate-coated kapok fibers // *Polymers (Basel)*. 2023. V. 15. № 2. P. 452.

УДК 519.6:004.942

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Э. М. Кольцова*, М. А. Бабкин, Н. А. Попова, А. В. Женса

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

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

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

На основе знания термодинамических потоков и движущих сил процесса дробления и применения принципа минимума производства энтропии получена зависимость для определения размера частиц, устойчивых к дроблению, проверенная на экспериментальных результатах по измельчению корунда в планетарной мельнице. Для моделирования кинетики измельчения получено интегро-дифференциальное уравнение баланса числа частиц по линейным размерам, где вероятность дробления частиц определена из физико-химической сущности термодинамических потоков дробления. Приведены результаты расчета плотности функции распределения числа частиц и изменения среднего размера частиц корунда при измельчении во времени, хорошо совпадающие с экспериментальными данными. Найдены оптимальные режимы проведения процесса измельчения корунда в планетарной мельнице для получения частиц заданного размера.

Ключевые слова: дробление частиц, математическое моделирование, плотность распределения по размерам, разностная схема, размер частиц устойчивых к дроблению

DOI: 10.31857/S0040357124010141, **EDN:** YVTKPL

ВВЕДЕНИЕ

При измельчении происходит разрушение частиц за счет достижения критических напряжений, вызванных воздействием на частицу внешних сил. Такими воздействиями могут быть температурные воздействия, ультразвуковые или механические. Последние встречаются наиболее часто в химических производствах. Классификация оборудования и видов измельчения, в зависимости от размера получаемых частиц, представлена в работах Романкова П.Г. [1, 2]. В [1] указаны шаровые мельницы для тонкого измельчения. Среди шаровых мельниц планетарная мельница является простым и универсальным устройством для эффективного измельчения. В работе будет рассматриваться процесс измельчения корунда в планетарной мельнице.

Для исследования кинетики измельчения в мировой практике рассматривают балансовые уравнения в виде интегродифференциальных уравнений для плотности распределения частиц по объемам (размерам) [3–12], где в левой части находится производная от плотности распределения во времени, а в правой части – слагаемые, ответственные за приход и уход частиц при их измельчении. Эти работы, по сути, отличаются тем,

что различными зависимостями описываются соотношения для вероятности дробления частиц “А” и для условной вероятности “В” (которая характеризует, что при дроблении частицы возникает частица, попадающая в группу размеров, для которой в данный момент рассчитывается плотность распределения). Наиболее часто встречаемые зависимости для вероятности “А” дробления частиц и условной вероятности “В” (характеризующей распределение дочерних частиц), соответственно, имеют вид [4, 5, 11]:

$$A = a \left(\frac{l}{l_0} \right)^{\alpha_1} Q(l)$$

$$Q(l) = \frac{1}{1 + \left(\frac{l}{\mu} \right)^{\lambda}}, \quad (1)$$

и

$$B = \psi \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^{\alpha_2} + (1 - \psi) \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^{\alpha_3}, \quad 0 < \psi < 1. \quad (2)$$

По результатам сопоставления экспериментальных и расчетных данных находились неизвестные параметры функций A и B . Такие зависимости для определения вероятности дробления A носят скорее эмпирический характер

и не отражают в целом физико-химическую сущность явлений дробления.

С другой стороны, имеется большое количество работ, посвященных изучению собственно механизмов измельчения [13–20]. Так, в работе [19] был получен безразмерный критерий Вебера We , характеризующий скорость разрушения частиц:

$$We = \frac{\rho D V^2}{\Sigma},$$

$$\Sigma = 2\Sigma_1 - \Sigma_{12}, \quad (3)$$

и проанализировано влияние прочности связи в агломерате на скорость разрушения агломерата.

В [20] было скорректировано соотношение для критерия Вебера с учетом предельного значения скорости удара V_0 , меньше которого не нарушается связь в агрегате:

$$We = \frac{\rho D (V - V_0)^2}{\Sigma}, \quad (4)$$

Понимание механизма измельчения должно привести к тому, чтобы увидеть связь между вероятностью дробления частицы А с критерием Вебера We .

Так, в работах [21–22] была получена взаимосвязь вероятности дробления частицы А с критерием дробления частицы We в виде:

$$A \approx LWe, \quad (5)$$

и, таким образом, зависимость для вероятности дробления стала отражать физико-механическую сущность процесса дробления.

В данной работе ставилась задача проверки соотношения (5). Для этой цели записывалось уравнение баланса числа частиц по размерам с учетом дробления частиц, проводились экспериментальные исследования по кинетике измельчения частиц корунда в планетарной мельнице. Также в данной работе ставилась задача получения зависимости для диаметра, устойчивого к дроблению, для нахождения предельного размера частицы при измельчении при приложенных усилиях и заданных режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс дробления оксида алюминия (с средним начальным размером $d \sim 32$ мкм) происходил в планетарной мельнице рис. 1 (при скорости вращения барабанов 200 об/мин) в среде этанола, влияющим на уменьшение поверхностной энергии частиц. В барабаны планетарной мельницы загружались мелющие шары, состоящие из диоксида циркония, размер которых, в зависимости от эксперимента, был равен либо 2 мм, либо 5 мм. После помещения в барабан мелющих тел опре-

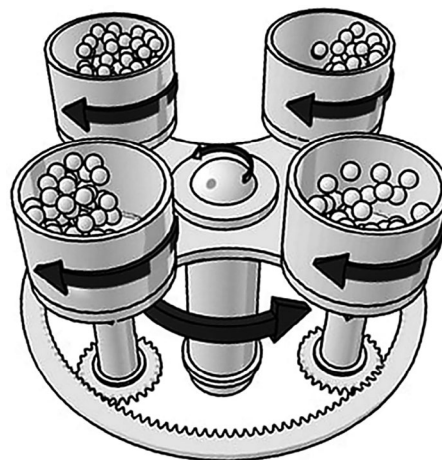


Рис. 1. Устройство планетарной мельницы.

деленной массы, засыпался порошок Al_2O_3 . Масса порошка Al_2O_3 рассматривалась на основе массы мелющих тел.

Распределение частиц по размерам определялось с использованием лазерного дифракционного микроанализатора.

В экспериментальных исследованиях варьировали значениями параметров:

$$z_1 = \frac{m_{ball}}{m_p} \in [3 : 1; 5 : 1],$$

$$z_2 = \frac{d_0}{d_{ball}} \in [2 \text{ мм}; 5 \text{ мм}],$$

где m_{ball} – масса мелющих шаров, m_p – масса порошка, d_{ball} – диаметр мелющего шара, $d_0 = 1$ мм.

Для каждого эксперимента из серии (выбирался определенный размер мелющего шара и соотношение масс мелющих шаров к массе порошка, время измельчения) измерялось распределение частиц по размерам и средний размер частиц. Время измельчения соответствовало 5, 15, 30, 45,

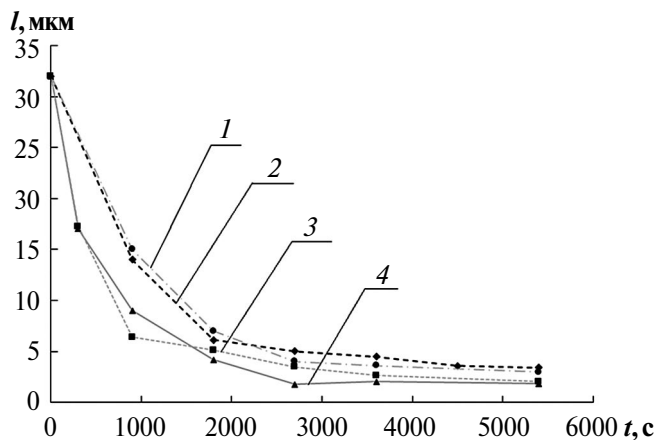


Рис. 2. Экспериментальная зависимость среднего размера частиц от времени для различных условий проведения эксперимента: 1 – $d_{ball} = 5$ мм, $z_1 = 5:1$; 2 – $d_{ball} = 5$ мм, $z_1 = 3:1$; 3 – $d_{ball} = 2$ мм, $z_1 = 3:1$; 4 – $d_{ball} = 2$ мм, $z_1 = 5:1$.

60, 75, 90 мин. В эти моменты времени проводился отбор проб для анализа распределения частиц по размерам на лазерном дифракционном микроанализаторе. При достижении времени измельчения в 90 мин средний размер частиц не менялся.

Процесс измельчения вели до тех пор, пока средний размер частиц не становился постоянным во времени.

На рис. 2 представлены кривые изменения среднего размера частиц оксида алюминия от времени для различных условий проведения процесса измельчения.

Из рис. 2 видно, что при времени измельчения 90 мин средний размер частиц не меняется и система выходит на стационарное состояние.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В [21–23] на основе аппарата механики гетерогенных сред были получены уравнения сохранения массы, импульса и энергии с учетом дробления частиц для сплошной и гетерогенной полидисперсной среды.

В [21, 22] на основе применения методов термодинамики необратимых процессов были получены термодинамические движущие силы и термодинамические потоки дробления в виде:

$$X = \frac{-\pi d^2 (2\Sigma_1 - \Sigma_{12})}{2} + \frac{\pi \rho d^3 v^2}{12}, \quad (6)$$

$$J = \rho r A(r) f(r) dr, \quad (7)$$

где $f(r)dr$ – число частиц, принадлежащих интервалу $[r, r + dr]$.

В турбулентном режиме смешения скорость движения можно представить в виде [24]:

$$v^2 = (\varepsilon d)^{2/3},$$

тогда движущая сила дробления преобразуется к виду:

$$X = \frac{-\pi d^2 (2\Sigma_1 - \Sigma_{12})}{2} + \frac{\pi \rho d^3 (\varepsilon d)^{2/3}}{12}. \quad (8)$$

Процесс дробления идет до тех пор, пока размер включений не становится постоянным. То есть рассматриваемая система будет находиться в стационарном состоянии. Тогда, согласно принципу минимума для стационарного состояния [25, 26], производство энтропии минимально ($\min \sigma$).

Производство энтропии σ гетерогенной системы, в которой происходит процесс дробления, будет иметь вид:

$$\sigma = JX. \quad (9)$$

Поток и сила дробления связаны между собой соотношением Онзагера [25, 26]:

$$J = LX. \quad (10)$$

Необходимым условием минимума производства энтропии является условие экстремума σ , т. е.:

$$\frac{d\sigma}{dd} = 0. \quad (11)$$

С учетом соотношений (9, 10) условие экстремума σ приобретает вид:

$$2J \frac{dX}{dd} = 0, \quad (12)$$

где поток дробления для частиц имеет вид:

$$J = L \left[\frac{-\pi d^2 (2\Sigma_1 - \Sigma_{12})}{2} + \frac{\pi \rho d^3 (\varepsilon d)^{2/3}}{12} \right]. \quad (13)$$

Необходимое условие $\min \sigma$ (11) реализуется при выполнении условий:

$$J = 0, \frac{dX}{dd} \neq 0, \quad (14)$$

$$J > 0, \frac{dX}{dd} = 0, \quad (15)$$

$$J = 0, \frac{dX}{dd} = 0. \quad (16)$$

Критерий Вебера для частицы имеет вид:

$$We = \frac{\rho d v^2}{2\Sigma_1 - \Sigma_{12}}, \quad (17)$$

или

$$We = \frac{\rho d^{5/3} \varepsilon^{2/3}}{2\Sigma_1 - \Sigma_{12}}. \quad (18)$$

Из условия (14) имеем: $We \neq 3.27$, $We = 6$. Из условия (15) имеем: $We = 3.27$, $We > 6$ (это условие не имеет физического смысла). Из условия (16) имеем: $We = 3.27$, $We = 6$ (это условие тоже не имеет физического смысла). Таким образом, соотношение

$$We = 6 \quad (19)$$

удовлетворяет необходимому признаку $\min \sigma$ (минимума производства энтропии).

Из соотношения (19) определим зависимость для размеров включений, устойчивых к дроблению (к предельным размерам включений):

$$d = \frac{[6(2\Sigma_1 - \Sigma_{12})]^{3/5}}{\rho^{3/5} \varepsilon^{2/5}}. \quad (20)$$

Предельный размер частиц пропорционален поверхностной энергии в степени $3/5$, обратно пропорционален удельной мощности на перемешивание в степени $2/5$.

Соотношение (20) использовали для поиска оптимальных условий процесса измельчения при приведении экспериментальных исследований достижения размера частицы не более 1.5 мкм.

Для рассмотрения кинетики процесса дробления частиц запишем уравнение изменения плотности распределения числа частиц по их объемам:

$$\frac{df}{dt} = -f(r)A(r) + \int_r^{r_{\max}} f(\gamma)A(\gamma)B(r, \gamma)d\gamma. \quad (21)$$

Распределение дочерних частиц было взято из статьи [27].

$$B(r, \gamma) \approx \frac{P}{\gamma^{1/3}} \left(\frac{r}{\gamma} \right)^2 \left(1 - \frac{r}{\gamma} \right)^m, \quad (22)$$

где P и m подбираются из эксперимента.

Перейдем от плотности распределения частиц по объемам к плотности распределения частиц по линейным размерам, учитывая, что $f(r)dr = \varphi(l)dl$. Введение плотности распределения частиц по линейным размерам связано с уменьшением размерности задачи:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dt} &= -\varphi(l)A(l) + 4\pi l^2 \times \\ &\times \int_{l\sqrt{D(t)}}^{l_{\max}} \varphi(l_\gamma)A(l_\gamma)B(l, l_\gamma)dl_\gamma, \\ B(l, l_\gamma) &= \frac{P}{l_\gamma} \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^6 \left(1 - \left(\frac{l}{l_\gamma} \right)^3 \right)^m. \end{aligned} \quad (23)$$

Учитывая выражение (7) для термодинамического потока и соотношение Онзагера, связывающего линейно термодинамический поток с термодинамической движущей силой, определим вероятность дробления частиц соотношением:

$$A(l) = LWe. \quad (24)$$

Параметр $D(t)$ характеризует число дочерних частиц, образующихся из родительской частицы размером l_γ .

Для решения уравнения (23) нами разработана разностная схема расщепления, состоящая из 2 подсхем:

Первая подсхема:

$$\frac{\varphi_j^{n+1/2} - \varphi_j^n}{\Delta t} = 4\pi l_j^2 \sum_{k=j}^{Nr} \varphi_k^n A_k^n B_{jk}^n \Delta l, \quad (25)$$

где для k происходит подбор специального индекса, соответствующего $l\sqrt{D(t)}$

Вторая подсхема:

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^{n+1/2}}{\Delta t} = -\varphi_j^{n+1/2} A_j^n, \quad (26)$$

где из подсхемы (25) определяется $\varphi_j^{n+1/2}$ по следующему соотношению:

$$\varphi_j^{n+1/2} = \varphi_j^n + 4\pi l_j^2 \Delta t \sum_{k=j}^{Nr} \varphi_k^n A_k^n B_{ik}^n \Delta l. \quad (27)$$

Найденные значения $\varphi_j^{n+1/2}$ (27) подставляются во вторую подсхему (26) и определяется значение φ_j^{n+1} :

$$\varphi_j^{n+1} = \frac{\varphi_j^{n+1/2}}{1 + \Delta t A_j^n}, \quad (28)$$

где n – n -й шаг по времени, $n+1/2$ – дробный шаг по времени, $n+1$ – $n+1$ -й шаг по времени, Δt – интервал времени, индекс j относится к размеру частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для определения размера частиц, устойчивого к дроблению, пользовались соотношением (20). Где неизвестным является мощность на дробление частиц. В произведенных экспериментах по измельчению корунда варьировали соотношением массы мелющих шаров к массе дробящегося материала. $z_1 = m_{\text{ball}} / m_p$, а также размером мелющих шаров.

Вторым параметром был $z_2 = d_0/d_{\text{ball}}$, где $d_0 = 1$ мм. Мощность, затрачиваемую на дробление частиц, представили в виде регрессионной зависимости:

$$\varepsilon = a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + a_{12} z_1 z_2. \quad (29)$$

Коэффициенты регрессии a_0 , a_1 , a_2 и a_{12} подбирались из минимума функционала:

$$\min \sum_{i=1}^W \left(\frac{d_{\text{exp}}^i - d_{\text{calc}}^i}{d_{\text{exp}}^i} \right)^2.$$

При этом d_{calc} определяется из соотношения (20).

В качестве значения d_{exp} брали размер частиц, когда при данных условиях (соотношение мелющих шаров к порошку материала, выбранного размера шара) размер частицы уже не менялся во времени, т. е. был предельным, что соответствовало времени дробления около 90 мин. В табл. 1 представлен результат сравнения экспериментальных и расчетных данных по значению диаметра частиц, устойчивых к дроблению.

Таблица 1. Сравнение результатов расчетных и экспериментальных данных

Размер мелющего шара, мм	Соотношение масс мелющих шаров к порошку	Моделируемый размер частиц, мкм	Размер частиц в результате эксперимента, мкм	Относительная ошибка, %
5	3:1	3.25	3.42	4.8
5	5:1	2.83	2.97	4.5
2	3:1	2.05	2.04	0.53
2	5:1	1.86	1.83	3.4

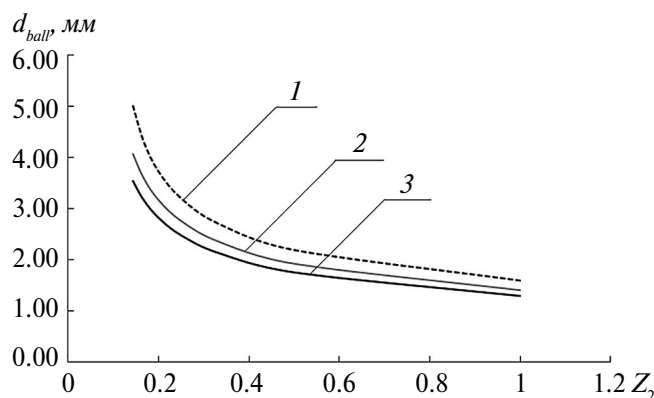


Рис. 3. Размер частиц устойчивых к дроблению при изменении диаметра шаров и соотношений масс мелющих шаров к порошку: 1 – $z_1 = 2$; 2 – $z_1 = 4$; 3 – $z_1 = 6$.

На рис. 3 представлен график, по которому хорошо просматривается зависимость того, что чем меньше диаметр мелющего шара и чем сильнее превосходит общая масса шаров массу дробящегося материала, тем интенсивнее идет дробление и, следовательно, размер частиц, устойчивых к дроблению, меньше.

Таким образом, выбирая для планетарной мельницы определенный режим, можно получать частицы заданных размеров, используя соотношения (20), (29). Так, размер частиц ~ 1.5 мкм можно получить при режимах: а) соотношение масс – 3, размер мелющего шара 1 мм; б) соотношение масс – 6, размер мелющего шара 2 мм.

Учитывая найденные параметры для мощности на дробление в регрессионной зависимости (29), запишем выражение для вероятности дробления частиц:

$$A = L \frac{\rho d^{5/3} (a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + a_{12} z_1 z_2)^{2/3}}{\Sigma}. \quad (30)$$

У измельчаемых частиц, чем размер частицы больше, тем вероятность дробления выше. Также вероятность дробления частиц в планетарной мельнице зависела от соотношения масс мелющих шаров к измельчаемому порошку. Чем это соотношение выше, тем вероятность дробления больше. Зависимость от размера мелющих шаров, чем меньше размер шара при постоянном соотношении мелющих шаров к измельчаемому материалу, тем выше вероятность их дробления. То есть для данной конкретной планетарной мельницы вероятность дробления частиц стала отражать реальную физико-химическую сущность протекаемых явлений.

Неизвестными параметрами кинетической модели являлись: феноменологический коэффициент L в зависимости (24), связывающий поток с термодинамической движущей силой, коэффициент P в распределении дочерних частиц (22) и число дочерних частиц $D(t)$, на которые может разбиться родительская частица. Эти параметры

подбирались из двух условий: а) совпадения расчетных и экспериментальных данных в ходе процесса измельчения (сравнивались средние размеры

$$\text{частиц } l = \frac{\int_{l_0}^{l_{\max}} l \varphi(l) dl}{\int_{l_0}^{l_{\max}} \varphi(l) dl}; \text{ б) соблюдения закона}$$

сохранения массы при дроблении частиц.

На рис. 4 приведена плотность функции распределения частиц по размерам в различные моменты времени. Кривая 1 характеризует начальное распределение частиц по размерам при условии: соотношение масс 5:1, размер мелющего шара 5 мм. Кривая 2 характеризует распределение частиц по размерам по истечении 25 мин. И кривая 3 описывает распределение частиц по размерам в момент времени 90 мин с начала дробления. Средний размер частиц в этих условиях $\sim 2,8$ мкм.

На рис. 5 представлены расчетные значения среднего размера частиц во времени при режиме: соотношения масс 3:1, размер мелющего шара 2 мм. Из рис. 4 и 5 видно, что с увеличением времени дробления средние размеры частиц уменьшаются и максимумы плотности распределения частиц сдвигаются в стороны меньших размеров. Также из рис. 5 следует, что наиболее быстро измельчение происходит на ~ 17 мин, а при достижении части-

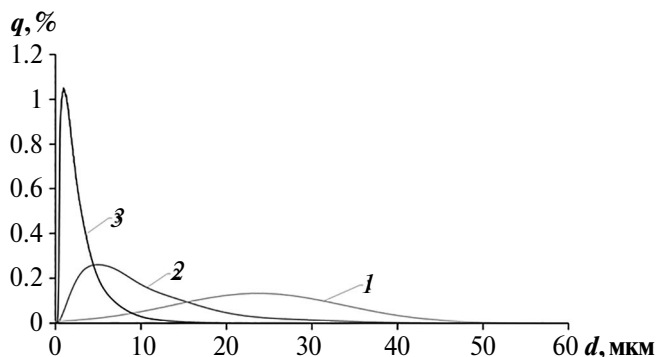


Рис. 4. Расчетная плотность распределения частиц по размерам во времени для эксперимента $d_{\text{ball}} = 5$ мм, соотношение масс 5:1: 1 – 0 мин; 2 – 25 мин.; 3 – 90 мин.

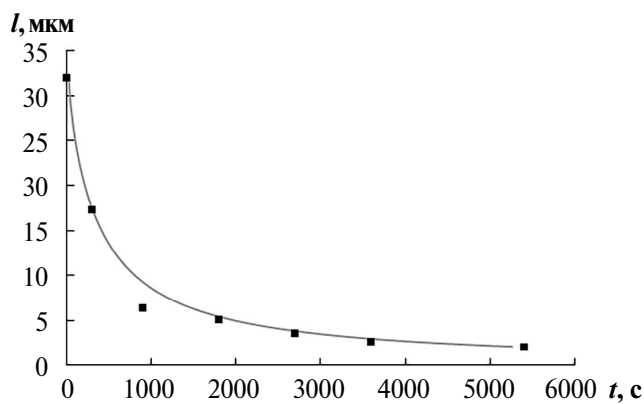


Рис. 5. Изменение среднего размера частиц во времени, для эксперимента $d_{\text{ball}} = 2$ мм и соотношением масс 3:1. Точки – эксперимент, линия – расчет.

цами ~ 5 мкм скорость измельчения замедляется. Это следует и из анализа зависимости для вероятности дробления. В формуле (18) для критерия Вебера и формуле (30) для вероятности дробления наблюдается зависимость от размера в степени $5/3$.

То есть скорость дробления сильно нелинейно зависит от размера частицы. При подборе параметров кинетической модели измельчения (23) получили значения параметров P и m равными: $P = 0.9$; $m = 2$ для всех режимов экспериментальных исследований. Оказалось, что феноменологический коэффициент L и параметр D не зависят от соотношения масс мелющих тел к массе порошка, но чувствительны к размерам мелющих тел.

Так, для режимов $z_2 = 5:1, 3:1$; $d_{\text{ball}} = 5$ мм параметры равны $L = 6.4$; $Dt = 4$.

Для режимов $z_2 = 5:1, 3:1$; $d_{\text{ball}} = 2$ мм параметры равны $L = 7.1$; $Dt = 5$.

Если проанализировать вклад в формулу для вероятности дробления частиц с учетом регрессионной зависимости, отражающей влияние соотношений масс, размеров частиц, их синергетического воздействия (в виде корреляции), то можно отметить, что наибольший вклад в увеличение скорости дробления частиц вносит размер мелющего тела при постоянном соотношении масс.

Следует отметить, что одним из важных факторов, влияющих на мощность дробления частиц, является скорость вращения. В данной работе в связи с тем, что экспериментальные исследования проводились при одинаковой скорости вращения (что было связано с особенностями именно этой планетарной мельницы), данный фактор не учитывался.

Также следует отметить, что при проведении экспериментальных исследований по измельчению карбида кремния на другой планетарной мельнице с возможностью менять скорость вращения от 200 до 500 об/мин, рассматривали мощность на дробление в виде регрессионной зависимости от трех факторов: соотношений мелющих тел к порошку карбида кремния, размера шара, скорости вращения. В этом исследовании меняли поверхностную энергию частиц путем введения различных ПАВ. И вели процессы измельчения при различных условиях до тех пор, пока размеры частиц переставали уменьшаться, то есть также выходили на стационарный режим. Для карбида кремния были проведены расчеты по определению размера частицы, устойчивой к дроблению по соотношению (20), которые хорошо согласовались с экспериментальными значениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе отражается, что проведены экспериментальные исследования по измельчению корунда в планетарной мельнице с целью,

чтобы полученные экспериментальные результаты использовались для верификации математической модели.

На основе методов механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов (с использованием вариационного принципа минимума производства энтропии) получена зависимость для определения диаметра частицы, устойчивой к дроблению. Мощность на дробление частиц, входящая в данную зависимость, была представлена в виде регрессии от факторов, влияющих на процесс дробления (соотношение мелющих тел к измельчаемому материалу, размер мелющих шаров). Расчетные и экспериментальные значения размеров частиц, устойчивых к дроблению, хорошо согласуются.

Получено уравнение для плотности распределения частиц по линейным размерам с учетом явлений дробления (что позволило сократить расчетное время для решения этого уравнения).

Разработана разностная схема для решения уравнения плотности распределения частиц по размерам с учетом явлений дробления.

Получена зависимость для вероятности дробления частиц в уравнении баланса числа частиц, отражающая физико-химическую сущность явлений, протекающих при дроблении (нелинейное влияние размера измельчаемой частицы, влияние режимных параметров планетарной мельницы).

Проведены расчеты по кинетике процесса измельчения корунда. Результаты изменений среднего размера частицы во времени хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	вероятность разрушения частицы
a_1, a_2, a_{12}, a_0	коэффициенты регрессионной зависимости для мощности на перемешивании
B	вероятность получения частицы за счет разрушения родительской частицы
D	диаметр измельчаемой частицы
$D(t)$	корректирующий параметр интегрирования
d	диаметр частиц, м
d_0	характеристический размер, мм
d_{ball}	диаметр мелющих шаров, мм
J	термодинамический поток дробления
L	феноменологический коэффициент
l	размер частицы, мкм
m	масса, кг
m_{ball}	масса мелющих шаров, кг
m_p	масса порошка, кг
P	корректирующий эмпирический коэффициент порождения дочерних частиц

Q	корректирующий коэффициент для дробления на низких скоростях
t	время, с
V	предельное значение скорости удара, м/с
V_0	предельное значение скорости удара, м/с
z_1	величина, характеризующая во сколько раз масса шаров превосходит массу измельчаемого материала
z_2	отнесенный к характеристическому размеру диаметр мелющего тела
X	термодинамическая сила дробления
$\varphi(l)$	распределение частиц по размерам (линейным)
γ	размер, характеризующий родительскую частицу, м
σ	производство энтропии
Σ	поверхностная энергия взаимодействия, Дж/м ²
ρ	истинная плотность дисперсной фазы
Σ_1	поверхностная энергии частицы, Дж/м ²
Σ_{12}	поверхностная энергия при взаимодействии частиц при разрушении, Дж/м ²
We	критерий Вебера

ИНДЕКСЫ

ball	мелющие шары
exp	экспериментальные данные
calc	расчетные данные
p	порошок

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.Я. Процессы и аппараты химической промышленности. Л.: Химия, 1989.
2. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009.
3. Müller L., Klar A., Schneider F. A numerical comparison of the method of moments for the population balance equation // Mathem. Comp. Simul. 2019. V. 165. P. 26.
4. Rosales-Marín G., Andrade J., Alvarado G., Delgadillo J.A., Tuzcu E.T. Study of lifter wear and breakage rates for different lifter geometries in tumbling mill: Experimental and simulation analysis using population balance model // Miner. Eng. 2019. V. 141. P. 110.
5. Bhattacharyya A., Tuzcu E.T., Rajamani R. Experimental study on nonlinear behavior of breakage rates due to fines generation in wet batch milling // Miner. Eng. 2016. V. 99. P. 19.
6. Liné A., Frances Ch. Discussion on DQMOM to solve a bivariate population balance equation applied to a grinding process // Powder Technol. 2016. V. 295. P. 234.
7. Frances C., Liné A. Comminution process modeling based on the monovariate and bivariate direct quadrature method of moments // AIChE. 2014. V. 60. P. 1621.
8. Bazin Cl. Data reconciliation for the calibration of a model for batch grinding // Miner. Eng. 2005. V. 18. P. 1052.
9. Pieper M., Kutelova Z., Aman S., Tomas J. Modeling of baryte batch grinding in a vibratory disc mill // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. P. 229.
10. Hasan M., Palaniandy S., Hilden M., Powell M. Simulating product size distribution of an industrial scale VertiMill® using a time-based population balance model // Miner. Eng. 2018. V. 127. P. 312.
11. Xiaoli W., Weihua G., Chunhua Y., Yalin W. Wet grindability of an industrial ore and its breakage parameters estimation using population balances // Int. J. Miner. Proc. 2011. V. 98. P. 113.
12. Xiaoli W., Yalin W., Chunhua Y., Degang X., Weihua G. Hybrid modeling of an industrial grinding-classification process // Powder Technol. 2015. V. 279. P. 75.
13. Hutchings I.M. Mechanisms of wear in powder technology: A review // Powder Technol. 1993. V. 76(1). P. 3.
14. Ghadiri M., Yuregir K.R. Impact attrition of NaCl particles. // In B.J. Briscoe, M.J. Adams (Eds.) Tribology in particulate technology. 1987. P. 439.
15. Lawn B.R., Wilshaw R. Review – indentation fracture: Principles and applications // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. P. 1049–1060.
16. Rumpf H. The strength of granules and agglomerates // In: Knepper, W.A. (Ed.), Agglomeration-Proceedings of the first international symposium on Agglomeration Philadelphia. 1962. P. 379.
17. Moreno R., Ghadiri M. Computer simulation analysis of the effect of bond strength on the breakage pattern of agglomerates // PARTEC. 2004. V.3. P. 5.
18. Subero J. Impact breakage of agglomerates. Ph.D. Dissertation. Surrey University. Guildford. UK. 2001.
19. Thornton C., Yin K.K., Adams M.J. Numerical simulation of the impact fracture and fragmentation of agglomerates // J. Phys. D – Applied Phys. 1996. V. 29. P. 425.
20. Kafui K.D., Thornton C. Computer simulated impact of agglomerate // Powders & Grains. 1993. V. 93. P. 401.
21. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропия и вариационные методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988.
22. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики: монография / Под ред. Н.М. Жаворонкова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2021.
23. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: массовая кристаллизация: монография / Отв. ред. Н.М. Жаворонков. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2023.
24. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 3-е, испр. М.: ИКИ. 2016.
25. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Прогресс. 2014.
26. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Синергетика в химии и химической технологии. М.: Юрайт. 2023.
27. Laakkonen M., Alopaeus V., Aittamaa J. Validation of bubble breakage, coalescence and mass transfer models for gas-liquid dispersion in agitated vessel // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 1. P. 218.

УДК 66.048.623

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ БУТИЛПРОПИОНАТ–ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА– БУТИЛБУТИРАТ–МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

© 2024 г. Т. В. Челюскина*, Ф. Н. Бедретдинов, С. А. Потемин

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

* e-mail: chelyuskina@mirea.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Разработана принципиальная технологическая схема разделения на индивидуальные компоненты смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота, содержащая колонну фракционирования и комплексы экстрактивной ректификации биазеотропных составляющих бутилпропионат–пропионовая кислота и бутилбутират–масляная кислота с применением сульфолана в качестве разделяющего агента. Проведено исследование взаимного хода различных изомногообразий в производных разделительных системах бутилпропионат–пропионовая кислота–сульфолан и бутилбутират–масляная кислота–сульфолан и установлено, что их расположение является благоприятным для проведения процесса экстрактивной ректификации. На основе анализа диаграмм относительной летучести компонентов биазеотропных смесей в присутствии сульфолана выбрано соотношение количеств разделяющего агента и исходной смеси, необходимое для реализации разделения. Определены параметры работы колонн схемы, обеспечивающие чистоту индивидуальных компонентов не менее 0.9950 мол. д. с минимальными энергетическими затратами в кипятильниках колонн.

Ключевые слова: математическое моделирование, парожидкостное равновесие, биазеотропная составляющая, фракционирование, относительная летучесть компонентов, экстрактивная ректификация, сульфолан

DOI: 10.31857/S0040357124010155, EDN: YVNSPE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в технологии основного органического и нефтехимического синтеза самым распространенным и наиболее энергоемким методом разделения жидких многокомпонентных смесей является ректификация. Важным является выбор наименее энергоемкого варианта разделения смеси, основанного на ректификации. В случае гомогенных зеотропных смесей с числом компонентов от трех и более, возникает поливариантность в организации последовательности выделения веществ из n-компонентной смеси. С.В. Львовым предложена формула для определения числа возможных вариантов разделения таких смесей [1]:

$$N = \frac{[2(n-1)]!}{n!(n-1)!} \quad (1)$$

Очевидно, что в зависимости от физико-химической природы разделяемой смеси, на-

пример, при наличии азеотропов различной компонентности и/или гетерогенных областей, количество вариантов разделения, по сравнению с зеотропной гомогенной смесью той же компонентности, увеличится.

При ректификации многокомпонентных смесей возможно несколько вариантов организации процесса: первое, второе и промежуточные заданные разделения [1, 2]. В результате получают фракции, которые содержат меньшее количество компонентов, по сравнению с исходной смесью, что снижает размерность задачи их дальнейшего разделения. Согласно [3], такой подход позволяет задействовать больший объем накопленной информации о закономерностях разделения получаемых, например, бинарных и трехкомпонентных составляющих [4]. Таким образом, в случае многокомпонентных смесей применение различных способов фракционирования играет важную роль при синтезе схем разделения.

В работах [5, 6] проведено исследование промежуточного заданного разделения при ректификации неидеальных четырехкомпонентных смесей (без рассмотрения биазеотропии в том или ином виде) на примере ряда промышленных объектов. В указанных работах отмечены как преимущества, так и недостатки реализации промежуточного заданного разделения при сравнении различных вариантов организации процесса ректификации по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильнике колонн.

На сегодняшний день известен ряд бинарных биазеотропных смесей, имеющих промышленное значение. Такие смеси, в частности, встречаются в производстве высших жирных спиртов гидрированием синтетических жирных кислот и их эфиров [7]. На одном из этапов данного производства, а именно: на стадии этерификации, в силу обратимости реакции, не удастся получить чистые эфиры без примесей карбоновых кислот. Поэтому сырые эфиры нейтрализуют раствором щелочи для удаления непрореагировавших органических кислот, а получившийся в результате нейтрализации щелочной раствор обрабатывают серной кислотой, благодаря чему регенерируются свободные кислоты, которые после промывки водой и очистки возвращаются в производство. Оставшиеся эфиры также промывают водой. В итоге после полного цикла промывок реакционной массы образуется большое количество сточных вод [7]. Данный способ получения высших жирных спиртов был [8] и остается распространенным и на сегодняшний день [9–12].

Целью данной работы является разработка и расчет принципиальной технологической схемы разделения (ПТСР) на индивидуальные компоненты смеси бутилпропионат (БП)—пропионовая кислота (ПК)—бутилбутират (ББ)—масляная кислота (МК) с применением фракционирования и экстрактивной ректификации (ЭР).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве метода исследования в данной работе выступает вычислительный эксперимент, включающий математическое моделирование фазового равновесия жидкость—пар и расчет принципиальной технологической схемы разделения, с использованием программного комплекса Aspen Plus® v. 10.0. Отклонения от идеального поведения жидкой фазы учтены с помощью уравнения Non-Random Two Liquid (NRTL) [13], рекомендованного для биазеотропных систем [14, 15], которое в программном комплексе Aspen Plus® имеет вид:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (2)$$

где $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$; $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$; $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15 \text{ K})$; $\tau_{ii} = 0$; $G_{ii} = 1$; a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , f_{ij} — коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL. Отклонения от идеального поведения паровой фазы учтены с помощью уравнения Hayden—O'Connell (НОС) [16].

Расчет различных режимов работы колонн ПТСР реализован с помощью модуля Sensitivity Analysis программного комплекса Aspen Plus®. Для ректификационных колонн варьировали общее число тарелок в колонне N (использовали теоретические тарелки (т. т.)), положение тарелки подачи питания N_F и флегмовое число R . Для колонн экстрактивной ректификации, помимо перечисленных параметров, также варьировали положение тарелки подачи разделяющего агента N_{PA} . Нумерация тарелок ведется с верха колонны. Процесс разделения был ориентирован на содержание примесей в продуктовых потоках не более 0.0050 мол. д. и минимальные энергетические затраты в кипятильниках колонн Q_{reb} при закреплённой высоте колонны. По указанным критериям проведено сравнение режимов работы колонн с одинаковым качеством продуктивных потоков для каждого набора рабочих параметров колонн.

РАСЧЕТНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Впервые на возможность применения фракционирования при давлении 300 мм рт. ст. для разделения смеси БП—ПК—ББ—МК, содержащей биазеотропные бинарные составляющие и имеющей концентрационный симплекс, включающий 4 области дистилляции (рис. 1) [17], указали авторы [18].

Нужно отметить, что взаимное расположение сепаратрических поверхностей в концентрационном симплексе позволяет реализовать промежуточное заданное разделение исходной смеси эквимольного состава на фракции, представляющие собой биазеотропные составляющие бутилпропионат—пропионовая кислота (в дистилляте колонны) и бутилбутират—масляная кислота (в кубовом потоке колонны). Дальнейшее разделение названных фракций обычной ректификацией, в виду термодинамических ограничений,

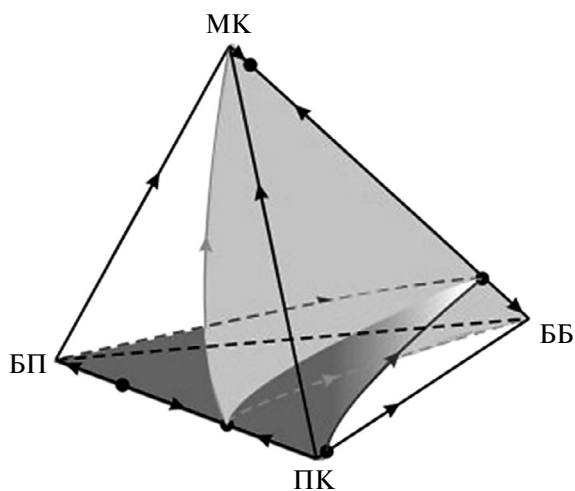


Рис. 1. Концентрационный симплекс системы бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота с разделяющими поверхностями [17].

исключено, поэтому необходимо использовать специальные методы разделения [1, 2, 4].

Ранее авторами [19, 20] показана возможность разделения указанных бинарных биазеотропных смесей экстрактивной ректификацией с использованием сульфолана (СФ) [21] в качестве разделяющего агента (РА). В обоих случаях в дистилляте колонны экстрактивной ректификации наблюдалось выделение эфира (бутилпропионата или бутилбутирата), а в дистилляте колонны регенерации разделяющего агента – кислоты (пропионовой или масляной). Таким образом, сульфолан зарекомендовал себя как селективный разделяющий агент для реализации процесса экстрактивной ректификации биазеотропных смесей БП–ПК и ББ–МК.

Для математического моделирования фазового равновесия жидкость–пар и расчета ПТСР смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота с применением фракционирования и экстрактивной ректификации необходим набор параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС для всех бинарных составляющих базовой четырехкомпонентной смеси и производных систем, образованных разделяемыми компонентами и сульфоланом. Для смеси БП–ПК–ББ–МК набор параметров приведен в работе [17]. В связи с тем, что экспериментальные данные о фазовом равновесии в бинарных составляющих БП–СФ, ПК–СФ, ББ–СФ и МК–СФ отсутствуют, ранее нами в программном комплексе Aspen Plus v. 8.0, согласно [15, 22], получены данные о ПЖР в этих системах по модели UNIFAC-НОС и проведена собственная оценка параметров модели NRTL-НОС (табл. 1). Применение указанной модели группового взаимодействия для прогнозирования

фазового равновесия в некоторых системах, содержащих сульфолан, убедительно продемонстрировано в [23].

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС

Компонент i	БП	ПК	ББ	МК
Компонент j	СФ	СФ	СФ	СФ
a_{ij}	40.9496	-2.0183	16.6823	2.26649
a_{ji}	-19.6218	3.68511	-9.0829	4.05547
b_{ij}	-2037.95	363.386	-678.638	123.986
b_{ji}	1151.59	-374.899	695.624	-396.896
c_{ij}	0.3	0.3	0.3	0.3
e_{ij}	-5.90304	0.295492	-2.41817	-0.339851
e_{ji}	2.98068	-0.51482	1.46223	-0.515545

Таким образом, проведенные исследования [17–20] являются основой разработанной нами принципиальной технологической схемы разделения на индивидуальные компоненты смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота (рис. 2). Колонны 1, 2 и 4 функционируют при давлении 300 мм рт. ст., колонны 3 и 5 – при давлении 100 мм рт. ст., поскольку, во избежание возможного термического разложения сульфолана [21], необходимо снижение температуры в колоннах его регенерации.

Исходная смесь БП–ПК–ББ–МК эквимолярного состава (100 кмоль/ч) при температуре $T_F = 121^\circ\text{C}$ и давлении $P_F = 300$ мм рт. ст. поступает в колонну 1, где происходит фракционирование. Соотношение компонентов БП и ПК

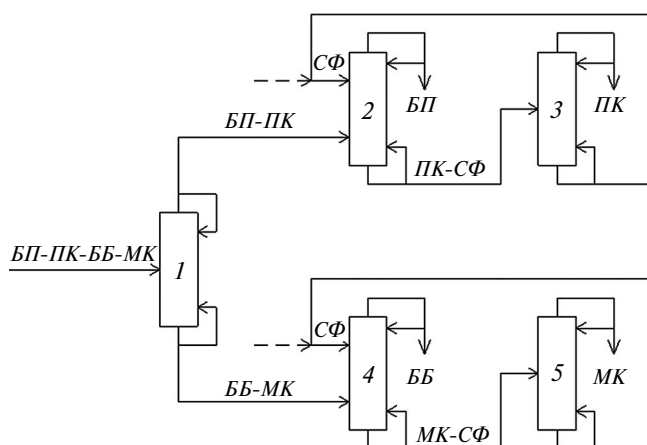


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема разделения на индивидуальные компоненты смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота: 1 – колонна фракционирования, работающая в режиме промежуточного заданного разделения; 2, 4 – колонны ЭР; 3, 5 – колонны регенерации РА.

в дистилляте, а также ББ и МК в кубовом потоке составляет практически 1 : 1 для всех полученных нами режимов работы колонны. Аналогично работам [24–27] нами построена графическая зависимость энергетических затрат в кипятильнике колонны Q_{reb} от числа тарелок N в ней (рис. 3). При анализе наблюдаемой зависимости сделан вывод о наличии режима работы колонны, характеризующегося оптимальным соотношением Q_{reb} и N , которое достигается при общем числе тарелок в колонне, равном 52. Результаты расчета колонны фракционирования представлены в табл. 2.

Согласно [4, 15] начальным этапом исследования фазового поведения бинарных биазеотропных систем в присутствии разделяющего агента является анализ взаимного расположения ряда изомногообразий (единичных α -линий, псевдоидеальных линий и изотермо-изобар Банкроф-

та) в производных трехкомпонентных системах, образованных компонентами разделяемой (базовой) смеси и РА. С использованием параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС, приведенных в работе [17] и в табл. 1, нами проведено математическое моделирование фазового равновесия жидкость–пар при 300 мм рт. ст. в системах бутилпропионат–пропионовая кислота–сульфолан и бутилбутират–масляная кислота–сульфолан. По результатам моделирования в концентрационных симплексах этих систем построено взаимное расположение перечисленных выше изомногообразий (рис. 4, 5), которое соответствует всем установленным ранее закономерностям, описанным в литературе [4, 15], и указывает на то, что производные системы БП–ПК–СФ и ББ–МК–СФ являются благоприятными для проведения процесса ЭР с использованием сульфолана.

Таблица 2. Параметры работы ПТСР смеси БП–ПК–ББ–МК

№ колонны	P , мм рт. ст.	$F : PA$	N , т. т.	N_{PA} , т. т.	N_F , т. т.	R	x_D , мол. д.		T_D , °C	x_W , мол. д.		T_W , °C	Q_{reb} , кВт
1	300	—	52	—	41	10.6	БП	0.4986	114.40	БП	0.0014	133.20	6227.26
							ПК	0.4999		ПК	0.0001		
							ББ	0.0015		ББ	0.4985		
							МК	0.0000		МК	0.5000		
							СФ	0.0000		СФ	0.0000		
2	300	1 : 3	35	7	15	0.3	БП	0.9950	114.95	БП	0.0003	180.32	1091.57
							ПК	0.0019		ПК	0.1426		
							ББ	0.0031		ББ	0.0000		
							МК	0.0000		МК	0.0000		
							СФ	0.0000		СФ	0.8571		
3	100	—	15	—	7	0.9	БП	0.0021	86.33	БП	0.0000	207.17	929.93
							ПК	0.9979		ПК	0.0001		
							ББ	0.0000		ББ	0.0000		
							МК	0.0000		МК	0.0000		
							СФ	0.0000		СФ	0.9999		
4	300	1 : 3	50	9	19	0.4	БП	0.0029	132.77	БП	0.0000	190.46	1068.13
							ПК	0.0000		ПК	0.0000		
							ББ	0.9950		ББ	0.0003		
							МК	0.0021		МК	0.1426		
							СФ	0.0000		СФ	0.8571		
5	100	—	15	—	7	0.8	БП	0.0000	106.49	БП	0.0000	207.17	888.65
							ПК	0.0002		ПК	0.0000		
							ББ	0.0019		ББ	0.0000		
							МК	0.9979		МК	0.0001		
							СФ	0.0000		СФ	0.9999		

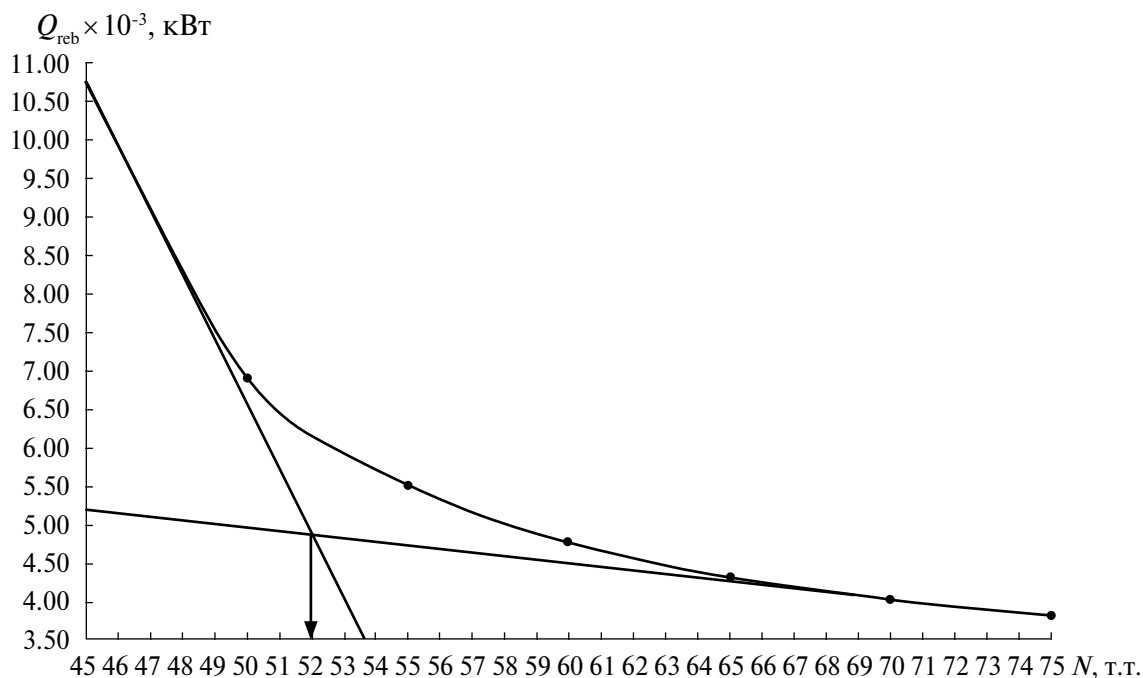


Рис. 3. Зависимость энергетических затрат в кипятильнике Q_{reb} от числа тарелок N в колонне фракционирования.

На следующем этапе исследования проведен анализ хода линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов (α) биазеотропных смесей бутилпропионат–пропионовая кислота и бутилбутират–масляная кислота в присутствии сульфолана (рис. 6, 7).

Как видно из рис. 6 и 7, для смесей БП–ПК и ББ–МК эквимолярного состава с увеличением концентрации СФ наблюдается заметный рост летучести эфира относительно кислоты. Следова-

тельно, возможно получение практически чистых эфиров в дистилляте колонн ЭР 2 и 4 (рис. 2).

На основании значений α для обеих пар компонентов БП–ПК и ББ–МК (рис. 6 и 7) было выбрано соотношение количеств разделяемой смеси и РА, равное 1:3. Подача сульфолана в колонны ЭР осуществлялась при давлении 300 мм рт. ст. и температуре 110°C (в случае колонны 2) и 130°C (в случае колонны 4).

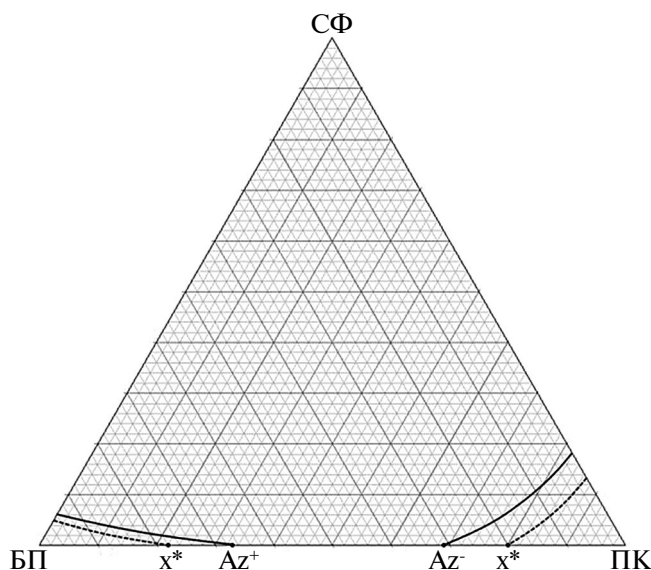


Рис. 4. Взаимное расположение различных изомногообразий (единичных $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -линий – сплошная полужирная линия, псевдоидеальных линий – штриховая линия) в концентрационном треугольнике системы БП–ПК–СФ при давлении 300 мм рт. ст.

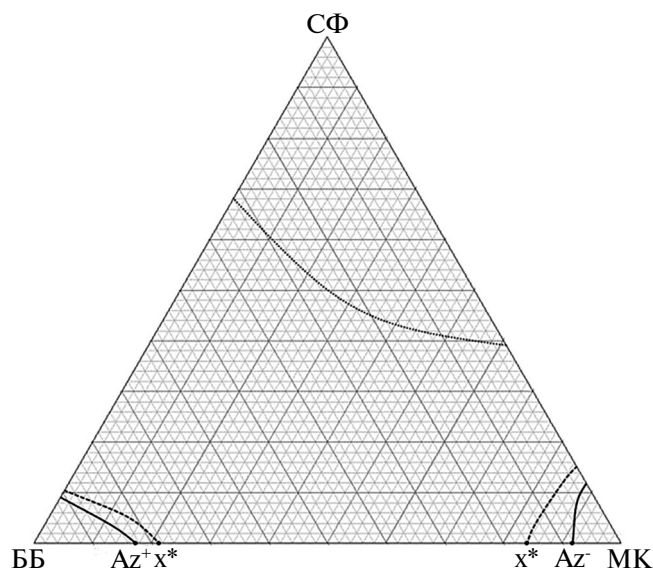


Рис. 5. Взаимное расположение различных изомногообразий (единичных $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -линий – сплошная полужирная линия, псевдоидеальных линий – штриховая линия, изотермо-изобары Банкрофта – пунктирная линия) в концентрационном треугольнике системы ББ–МК–СФ при давлении 300 мм рт. ст.

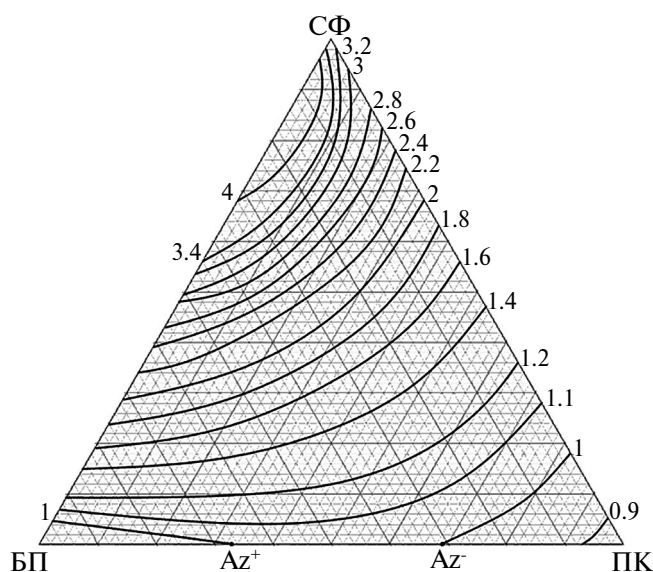


Рис. 6. Ход $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -линий в присутствии СФ при давлении 300 мм рт. ст.

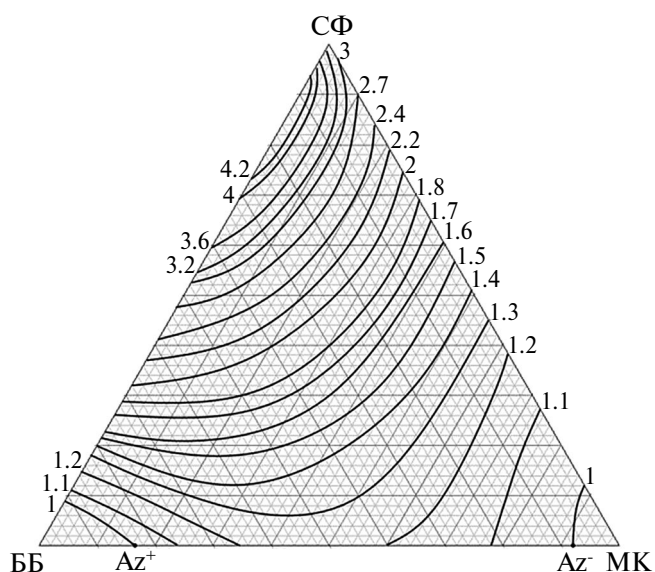


Рис. 7. Ход $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -линий в присутствии СФ при давлении 300 мм рт. ст.

Результаты расчетов комплексов экстрактивной ректификации биазеотропных смесей бутилпропионат–пропионовая кислота и бутилбутират–масляная кислота с применением сульфолана, включающих колонны ЭР 2, 4 и колонны регенерации РА 3, 5 (рис. 2) также представлены в табл. 2. Из приведенных в таблице данных следует, что нам удалось разделить смесь бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота с получением индивидуальных компонентов заданного качества. Суммарные затраты энергии на разделение смеси БП–ПК–ББ–МК в предложенной нами схеме составили 10 205.54 кВт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разделения на индивидуальные компоненты смеси бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота, имеющей промышленное значение и содержащей биазеотропные составляющие БП–ПК и ББ–МК, предложена принципиальная технологическая схема, основанная на процессах фракционирования и экстрактивной ректификации.

На основе анализа взаимного расположения в концентрационных симплексах производных систем ряда изомногообразий, а также хода изолиний относительной летучести компонентов смесей БП–ПК и ББ–МК в присутствии сульфолана спрогнозирована и подтверждена расчетом эффективность применения экстрактивной ректификации для разделения указанных биазеотропных составляющих.

Определены параметры работы ПТСР смеси БП–ПК–ББ–МК, обеспечивающие получение

индивидуальных компонентов чистотой не менее 0.9950 мол. д. при минимальных энергетических затратах в кипятильниках колонн.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}	коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL
d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}	
Az ⁺	положительный азеотроп
Az ⁻	отрицательный азеотроп
N	общее число тарелок в колонне, т. т.
N_F	номер тарелки подачи потока питания, т. т.
N_{PA}	номер тарелки подачи разделяющего агента, т. т.
P	давление, мм рт. ст.
$Q_{\text{теб}}$	энергетические затраты в кипятильниках колонн, кВт
R	флегмовое число
T	температура, °C
x	концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.
x^*	псевдоидеальная точка
α	коэффициент относительной летучести компонентов
γ	коэффициент активности

ИНДЕКСЫ

D	дистиллят
F	исходная смесь
i, j	номер компонента
W	кубовый продукт

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.
3. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 87.
4. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: ВЛАДОС, 2010.
5. Фролкова А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 41.
6. Пешехонцева М.Е., Маевский М.А., Гаганов И.С., Фролкова А.В. Области энергетического преимущества схем разделения смесей, содержащих компоненты с близкими летучестями // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 3. С. 7.
7. Заббаров Р.Р., Гончарова И.Н., Рахматуллин Р.Р. Основные продукты нефтехимического синтеза для получения поверхностно-активных веществ. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2017.
8. Волгодонский историко-экологический музей. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. URL: http://veimmuseum.ru/construction_vhz.php (дата обращения: 29.09.2023).
9. Официальный сайт компании Beijing Amethyst Fine Chemical Technology Co., Ltd. [Электронный ресурс]. URL: www.zijingshi.com.cn (дата обращения: 29.09.2023).
10. Официальный сайт компании Zhengzhou Yizhiyuan Chemical Products Co., Ltd. [Электронный ресурс]. URL: www.sinochemmaterial.com (дата обращения: 29.09.2023).
11. Официальный сайт компании Polystar Engineering Plastics(Shanghai) CO., LTD. [Электронный ресурс]. URL: www.polystar-china.com/cnaboutpolystar.asp (дата обращения: 29.09.2023).
12. Официальный сайт компании Shandong Xingshi Chemical Sales Co., Ltd. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xshgchem.com> (дата обращения: 29.09.2023).
13. Renon H., Prausnitz J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // AIChE J. 1968. V. 14. № 1. P. 135.
14. Митюшкина И.А. Разделение бинарных биазеотропных смесей с использованием дополнительных веществ различной летучести. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011.
15. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011.
16. Hayden J.G., O'Connell J.P. A generalized method for predicting second virial coefficients // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1975. V. 14. № 3. P. 209.
17. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н., Пронина Д.С. Исследование структуры фазовой диаграммы жидкость–пар системы бутилпропионат–пропионовая кислота–бутилбутират–масляная кислота // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 657.
18. Chelyuskina T., Bedretdinov F., Pronina D. Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium of industrial mixture butyl propionate–propionic acid–butyl butyrate–butyric acid // Proceed. of the 43rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. Tatranske Matliare, 2016. P. 129.
19. Бедретдинов Ф.Н., Прудников С.А., Челюскина Т.В. Математическое моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси бутилпропионат–пропионовая кислота // Химия и технология органических веществ. 2021. Т. 4. № 20. С. 32.
20. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н. Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират–масляная кислота // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 516.
21. Гайде А.А., Сомов В.Е. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014.
22. Wittig R., Lohmann J., Gmehling J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. № 1. P. 183.
23. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Ректификационное разделение промышленной смеси изобутилацетат–уксусная кислота–изоамилацетат // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 433.
24. Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю., Тимошенко А.В. Разделение смеси ацетон–хлороформ–н-бутанол с применением экстрактивной ректификации в схемах из двухотборных колонн // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 34.
25. Preißinger U., Ränger L.-M., Grützner T. Design considerations of a simplified multiple dividing wall column pilot plant // ChemEngineering. 2019. V. 3. № 2. P. 34.
26. Ränger L.-M., von Kurnatowski M., Bortz M., Grützner T. Multi-objective optimization of dividing wall columns and visualization of the high-dimensional results // Comput. ChemEngineering. 2020. V. 142. 107059.
27. Ränger L.-M., Grützner T. Shortcut method for initialization of dividing wall columns and estimating Pareto optimal NQ curves // ChemEngineering. Technol. 2021. V. 44. № 10. P. 1919.

ПАМЯТИ НИКОЛАЯ НИКОЛАЕВИЧА КУЛОВА



8 ноября 2023 г. после долгой и продолжительной болезни ушел из жизни заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, доктор технических наук, профессор Николай Николаевич Кулов. С первых выпусков он — постоянный автор и научный редактор журнала “Теоретические основы химической технологии”, с 1989 г. — заместитель главного редактора, с 2012 г. — главный редактор, с 2023 г. — почетный главный редактор.

Свою научную деятельность Н. Н. Кулов начал в студенческие годы во время учебы в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева на кафедре разделения изотопов. После получения диплома инженера в 1960 г. он был направлен для работы в лабораторию разделения смесей Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. В 1964 г. переведен в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, с которым неразрывно была связана вся его дальнейшая жизнь. Здесь Н. Н. Кулов прошел путь от младшего научного сотрудника до заместителя директора по научной работе. В течении 28 лет (1985–2013) он возглавлял лабораторию теоретических основ химической технологии, в которой

по настоящее время работал в должности главного научного сотрудника.

Н. Н. Кулов — автор более 280 научных публикаций и 20 патентов. В последние годы Н. Н. Куловым, совместно с сотрудниками лаборатории, были разработаны научные основы ряда гибридных процессов разделения, в том числе кристаллизационного плавления и дистилляции под вакуумом, кристаллизационно-мембранных процессов, выполнен цикл работ по каталитической дистилляции.

Продуктивную научную деятельность Н. Н. Кулов успешно сочетал с педагогической работой в высшей школе. В 1992 г. по его инициативе в РХТУ им. Д. И. Менделеева был создан Высший инженерно-химический колледж на правах факультета, который Н. Н. Кулов в качестве декана возглавлял более пяти лет. В 2012 г. Н. Н. Кулову присвоено звание “Почетный профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева”. Долгие годы Николай Николаевич сотрудничал с МИТХТ им. М. В. Ломоносова и внес значительный вклад в развитие научной школы процессов разделения, созданной в университете.

Много лет Н. Н. Кулов вел большую научно-организационную работу. Он являлся вице-президентом РХО им. Д. И. Менделеева, заместителем председателя Научного совета РАН по химической технологии, действительным членом Российской и Международной инженерных академий.

Значительный вклад внес Н. Н. Кулов в установление и развитие научных связей с зарубежными организациями и учеными. В 1973–1974 гг. по приглашению члена Королевского общества профессора П. В. Данквертса Н. Н. Кулов работал в Англии на кафедре инженерной химии Кембриджского университета. В течение многих лет он состоял членом оргкомитетов всемирных конгрессов и европейских конференций по инженерной химии: Научного консультативного комитета Европейской федерации инженерной химии и Генеральной ассамблеи этой федерации, конгресса ХИСА, выставки конгресса АХЕМА, возглавлял Международные комитеты Менделеевских съездов.

Плодотворная научная, педагогическая и научно-организационная деятельность Н. Н. Кулова получила заслуженное признание: он награжден орденом Трудового Красного Знамени (1986), медалью “За трудовое отличие” (1981), является лауреатом премии Совета Министров СССР (1990).