



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 5, 2024

- Анализ процессов разделения редкоземельных элементов в каскаде смесительно-отстойных экстракторов методами жидкостно-жидкостной хроматографии
А. Е. Костанян, Д. В. Лобович, А. А. Вошкин 533
- Механохимическая технология переработки природных материалов для тампонирувания нефтяных скважин при производстве ремонтно-изоляционных работ
В. П. Мешалкин, А. А. Политов, Л. Е. Ленченкова, Р. Н. Якубов, А. В. Фахреева, Е. И. Гусарова, А. Г. Телин 547
- Золь-гель синтез порошков для получения керамических композитов на основе циркона в двухступенчатом микрореакторе
В. Л. Уголков, Ю. С. Кудряшова, А. В. Осипов, Л. П. Мезенцева, И. В. Макушева, Р. Ш. Абиев 557
- Термодинамический анализ фазового равновесия жидкость – пар в бинарных системах с одним ассоциирующим компонентом
В. А. Лотхов, С. Я. Квашинин, А. В. Полковниченко, Н. Н. Кулов 571
- Паровой риформинг природного газа в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах
В. Н. Бабак, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцева, Ю. П. Квурт 577
- Интенсификация вакуумной сублимационной сушки матриксов на основе альгинат-хитозана на различных этапах процесса
Е. К. Мохова, М. Г. Гордиенко, Н. В. Меньшутина 602
- Динамика двухстадийных каталитических реакций с кинетикой Марселина-Де Донде в открытой системе
Н. И. Кольцов 612
- Решение обратной коэффициентной задачи тепломассопереноса по результатам измерений температуры в стволе горизонтальной скважины
Е. Р. Бадертдинова, М. Х. Хайруллин, М. Н. Шамсиев, Р. М. (мл.) Хайруллин 620
- Политермическое исследование растворимости компонентов и фазовых равновесий тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин для экстракционной практики
М. П. Смотров, В. В. Данилина, К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов 627
- Компьютерное моделирование течения углеводородного флюида в химреакторе со слоем катализатора
С. В. Поляков, В. О. Подрыга, Н. И. Тарасов, К. Ф. Коледина 638

Оптимальная организация химико-технологических систем с несколькими уровнями агрегирования	
<i>В. А. Налетов, М. Б. Глебов, Л. В. Равичев, А. Ю. Налетов</i>	646
Сопоставительный анализ схем экстрактивной ректификации с различным фазовым состоянием бокового отбора из экстрактивной колонны	
<i>Е. А. Анохина, Д. А. Рамочников, А. В. Тимошенко</i>	655
Изучение смачиваемости поверхности в блочно-модульном контактном устройстве	
<i>Д. М. Бухаров, А. В. Степыкин, А. А. Сидягин, Т. В. Жарова, Л. А. Малыгин, Н. С. Горюнов, Е. М. Тутанина</i>	667
Сообщение об отзыве (ретракции) публикации	
<i>А. А. Вошкин</i>	674

УДК 622.795

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2024 г. А. Е. Костанян*, Д. В. Лобович, А. А. Вошкин

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

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

Поступила в редакцию 13.07.2024

После доработки 26.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Для разделения редкоземельных элементов в промышленном масштабе в настоящее время используются методы жидкостной экстракции, обычно реализуемые в сложных многостадийных системах, состоящих из множества смесительно-отстойных экстракторов. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу процессов разделения редкоземельных элементов в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме жидкостно-жидкостной хроматографии. Благодаря простоте реализуемой схемы и возможности проведения разделения в одной технологической операции, была показана перспективность применения методов жидкостно-жидкостной хроматографии для разделения и выделения из водных растворов концентрированных фракций редкоземельных элементов в каскаде смесительно-отстойных экстракторов.

Ключевые слова: математическое моделирование процессов жидкостно-жидкостной хроматографии, разделение редкоземельных элементов, каскад смесительно-отстойных экстракторов

DOI: 10.31857/S0040357124050015 **EDN:** WDQGTU

ВВЕДЕНИЕ

В производстве редкоземельных элементов (РЗЭ) одной из основных стадий технологии является стадия разделения. В промышленности в настоящее время для разделения редкоземельных элементов, как правило, применяются методы жидкостной экстракции [1–12] реализуемые в каскадах смесительно-отстойных экстракторов. При этом используются сложные многостадийные схемы, включающие сотни смесительно-отстойных экстракторов. В связи с этим разработка новых более простых и эффективных промышленных методов разделения РЗЭ, особенно для получения индивидуальных редкоземельных элементов высокой степени чистоты, представляет большой практический интерес.

Для получения в аналитических и препаративных масштабах индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты применяются различные хроматографические методы [13–22]. Из них наиболее перспективным являются сравнительно новые методы жидкостно-жидкостной хроматографии, в которых в отличие от классической

жидкостной хроматографии обе фазы находятся в свободном жидком состоянии, и стационарная (неподвижная) фаза обладает подвижностью в пределах аппарата [23–38].

В отличие от жидкостной экстракции, где процессы массообмена осуществляются в непрерывном стационарном режиме, процессы хроматографического разделения проводятся в нестационарном периодическом режиме. Это создает возможность разделения многокомпонентных смесей в одной технологической операции. Методами экстракции в одной технологической операции можно разделить только бинарные смеси. Кроме того, достоинством хроматографических методов является высокая степень чистоты (до 100%) получаемых продуктов, малый объем используемых органических растворителей и реагентов. Поэтому хроматографические процессы разделения менее материало- и энергоемки. Однако применяемые в настоящее время методы и аппаратура процессов жидкостно-жидкостной хроматографии малопродуктивны; они не могут быть использованы для реализации в промышленных масштабах, в частности в гидроме-

таллургии, где требуется переработка больших объемов технологических растворов. Достоинством экстракционных процессов и аппаратов является высокая производительность (производительность каскада смесительно-отстойных экстракторов на один-два порядка превышает производительность известных устройств жидкостно-жидкостной хроматографии).

В ИОНХ им. Курнакова РАН с использованием классического экстракционного оборудования – тарельчатых экстракционных колонн [39–41] и каскада смесительно-отстойных экстракторов [42–45] разрабатываются высокопроизводительные и высокоэффективные экстракционные методы разделения на основе принципов хроматографии. Цель настоящей работы состоит в анализе возможности применения этих методов для разделения РЗЭ. Так как смесительно-отстойные экстракторы широко применяются в гидрометаллургии, в данной работе был проведен анализ процессов разделения и выделения из водных растворов концентрированных фракций РЗЭ в каскаде экстракторов, работающих в режиме жидкостно-жидкостной хроматографии. При работе в режиме хроматографии проточная (в терминах хроматографии – подвижная) водная фаза подается в первую ступень каскада и выводится из последней ступени. Удерживание непроточной (в терминах хроматографии – неподвижной) органической фазы в экстракторах происходит путем полной ее рециркуляции между отстойником и смесителем в каждой ступени каскада. В зависимости от решаемых задач возможны различные варианты организации процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов. Рассмотрим наиболее перспективные для промышленного применения схемы и режимы таких процессов.

Для анализа процессов разделения РЗЭ в каскаде экстракторов методами жидкостно-жидкостной хроматографии воспользуемся экспериментальными данными по коэффициентам равновесного распределения отдельных элементов, приведенными в работе [46], и полученными нами ранее теоретическими зависимостями [43; 47–50].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме элюентной хроматографии. В аналитических и препаративных процессах жидкостно-жидкостной хроматогра-

фии небольшой объем раствора компонентов импульсно загружается в хроматографическое устройство, что позволяет получать лишь разбавленные фракции разделенных компонентов. В промышленных технологиях необходимо получать как можно более концентрированные фракции РЗЭ. Для достижения высокой производительности и получения концентрированных фракций редкоземельных элементов процесс разделения РЗЭ в каскаде экстракторов в режиме хроматографии может быть реализован следующим образом. Установка имеет два резервуара для водной фазы – один с раствором РЗЭ, другой – с “чистой” водной фазой. Потоки водной фазы подаются в каскад экстракторов в чередующейся последовательности с одинаковым расходом из обоих резервуаров. Водный раствор РЗЭ в течение заданного промежутка времени τ_s непрерывно подается в первую ступень установки. Фракции редкоземельных элементов отбираются на выходе из последнего экстрактора.

На рис. 1 и рис. 2 приведены результаты моделирования периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскадах из 100 и 50 смесительно-отстойных экстракторов при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = \tau_s F/V_c = 0.2$ и 0.3 и задержке (доле объема) органической фазы в экстракторах $S = 0.8$ и 0.5 . Заметим, что при $t_s = 0.2$ и $t_s = 0.3$ 20 и 30% объема каскада заполняется исходным раствором РЗЭ. Выходные профили концентраций рассчитаны по зависимостям, полученным при решении уравнений модели каскада равновесных ячеек:

$$X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_s)} \sum_1^N \left\{ \frac{[aN(t-t_s)]^{N-i+1}}{(N-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (1)$$

$$X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_s)} \times \sum_1^N \left\{ \frac{e^{(N-i+1)}}{\sqrt{2\pi(N-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_s)}{N-i+1} \right]^{N-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{ie^i}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\}. \quad (2)$$

$$a = \frac{1}{1 - S + SK_D}, \quad (3)$$

где $X = x / \bar{x}$, $\bar{x} = x_s F \tau_s / V_c$ – средняя концен-

трация элемента, $K_D = y/x = \text{const}$ – равновесный коэффициент распределения (x – концентрация в водной фазе, y – концентрация в органической фазе); N – число равновесных ячеек (принято равным числу экстракторов в каскаде); x_s – концентрация в исходном растворе; $t = \tau F/V_c$ – нормированное (безразмерное) время; $t_s = \tau_s F/V_c$ – безразмерное время (нормированная длительность) загрузки раствора РЗЭ; F – объемный расход “чистой” водной фазы и раствора РЗЭ; V_c – объем каскада экстракто-

ров; τ_s – время (длительность) загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов; τ – время.

Зависимость (1) можно использовать, когда $N \leq 100$; когда $N \geq 100$ при расчете по зависимости (1) могут возникнуть проблемы с большими числами, поэтому в таких случаях рекомендуется пользоваться зависимостью (2). При $N > 50$ и $t_s \leq 0.2$ расчеты можно проводить по более простому уравнению (4), полученному на основе распределения Гаусса.

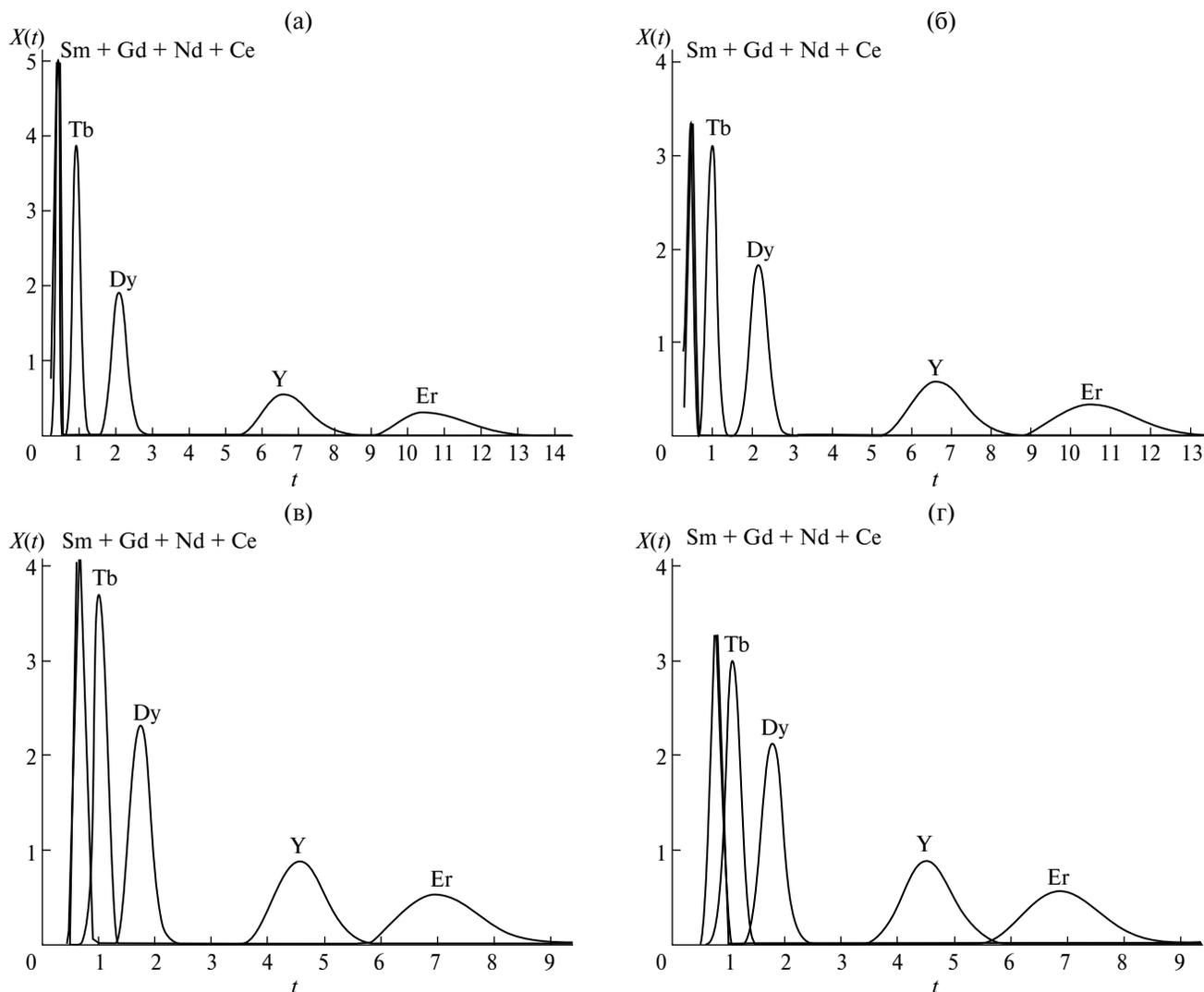


Рис. 1. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов: а – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; б – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; в – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$; г – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (2).

Таблица 1. Величины коэффициентов распределения РЗЭ, используемых в работе

Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Y
0.190	0.160	0.048	0.150	0.790	2.24	12.6	7.82

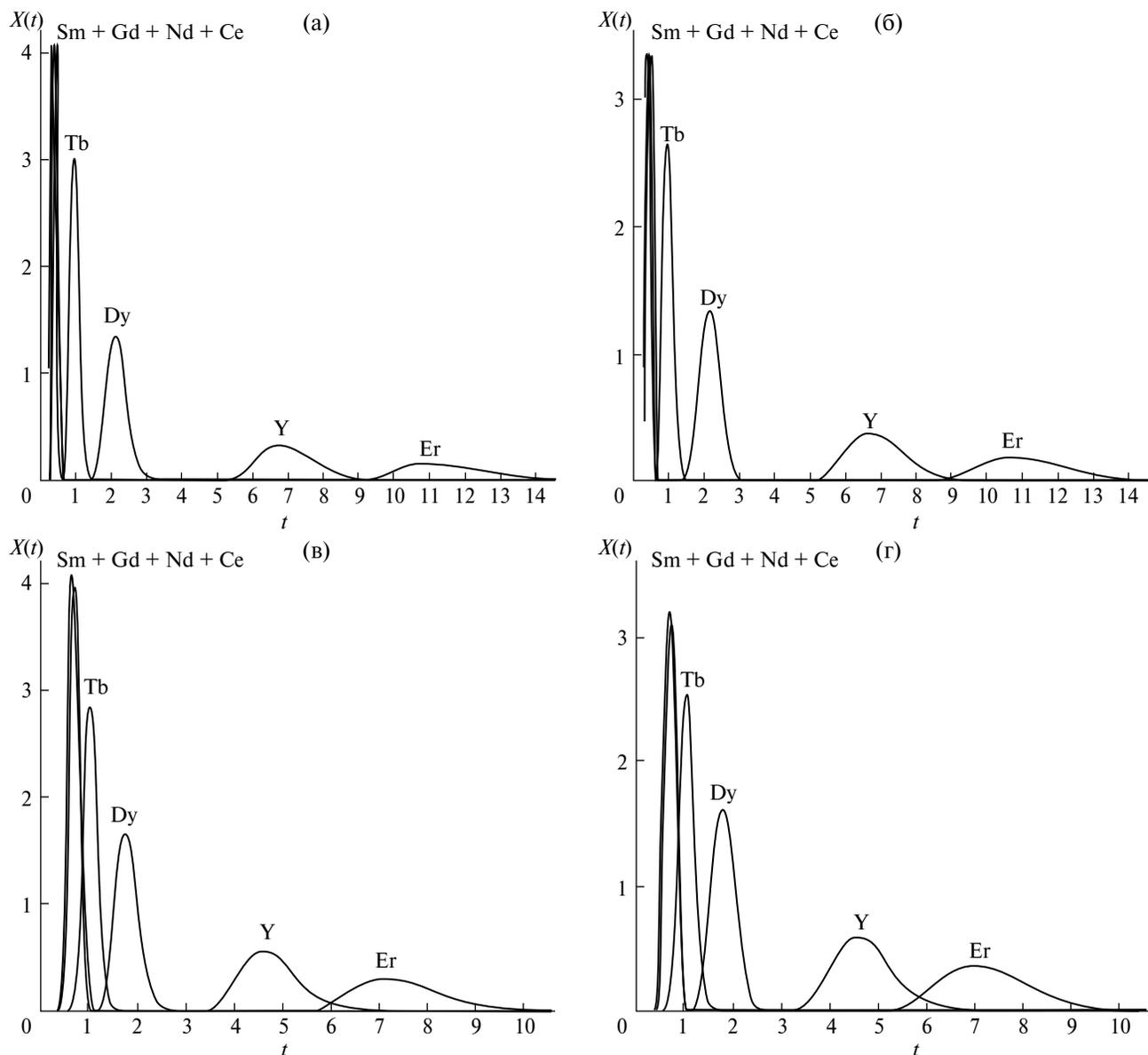


Рис. 2. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения РЗЭ в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов: а – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; б – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$; в – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$; г – при длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.3$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.5$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (1).

$$X(t) = \frac{a\sqrt{6N}}{\sqrt{\pi(Na^2t_s^2 + 12)}} \exp\left[-\frac{3N(2 + at_s - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12)}\right]. \quad (4)$$

Для расчета выходных профилей концентраций были взяты следующие величины коэффициентов распределения отдельных элементов, полученные в работе [46] при экстракции РЗЭ раствором Суапех 272 + Р507 с концентрацией 0,6 моль/л (молярном соотношении экстрагент-

тов 1 : 1) из хлоридного раствора после выщелачивания карбонатных концентратов (суммарное содержание РЗЭ = 0.05 моль/л). Состав исходного раствора РЗЭ представлен в табл. 1.

Как видно из рис. 1 и рис. 2, в зависимости от числа экстракторов в каскаде и параметров проведения процесса можно получить фракции отдельных элементов и группы элементов различной степени чистоты. Однако при всех рассмотренных условиях проведения процесса достигается

разделение 3–4 элементов и группы элементов в течение одной технологической стадии в одном каскаде из 50–100 экстракторов. Как следует из работы [46], похожий результат может быть достигнут методом противоточной экстракции и промывки в течение ряда технологических стадий в пяти каскадах с общим количеством экстракторов $N > 200$.

Для моделирования непрерывных процессов хроматографического разделения РЗЭ, когда раствор РЗЭ подается в каскад через определенные интервалы t_{in} в чередующейся последовательности с “чистой” водной фазой в течение времени t_s (τ_s), можно использовать уравнения (1)–(4) и (5)–(7), которые описывают выходные профили концентраций после первой и второй загрузок раствора РЗЭ.

$$\begin{aligned}
 & t > t_{in} + t_s, \\
 & X(t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_{in}-t_s)} \times \\
 & \times \sum_1^N \left\{ \frac{[aN(t-t_{in}-t_s)]^{N-i+1}}{(N-i+1)!} \right. \\
 & \left. \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\} \quad (5) \\
 & X(t) = \frac{e^{-aN(t-t_{in}-t_s)}}{t_s} \times
 \end{aligned}$$

$$\times \sum_1^N \left\{ \frac{e^{(N-i+1)}}{\sqrt{2\pi(N-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_{in}-t_s)}{N-i+1} \right]^{N-i+1} \right. \\
 \left. \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{ie^i}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 & X(t) = \frac{a\sqrt{6N}}{\sqrt{\pi(Na^2t_s^2 + 12)}} \times \\
 & \times \exp \left[-\frac{3N(2 + at_s + 2at_{in} - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12)} \right] \quad (7)
 \end{aligned}$$

Минимальный интервал между загрузками раствора РЗЭ в каскад определяется величиной параметра a для элементов с минимальным (в рассматриваемом примере – Sm) и максимальным (Er) коэффициентом распределения. Его можно рассчитать по уравнению (8):

$$\begin{aligned}
 & t_{in} = \frac{3}{\sqrt{12N}} \times \\
 & \times \left(\frac{1}{a_{Sm}} \sqrt{12 + Na_{Sm}^2 t_s^2} + \frac{1}{a_{Er}} \sqrt{12 + Na_{Er}^2 t_s^2} \right) - \\
 & - 1/a_{Sm} + 1/a_{Er}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

На рис. 3 приведены профили концентраций после двух загрузок раствора РЗЭ в каскадах из 100 смесительно-отстойных экстракторов при

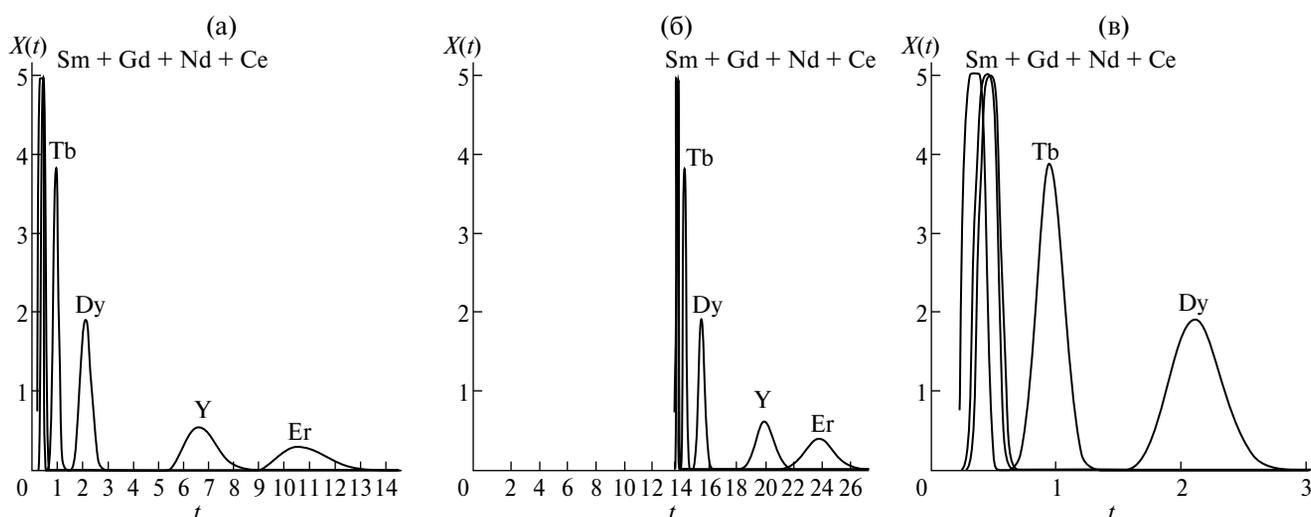


Рис. 3. Профили выходных концентраций после двух последовательных загрузок раствора РЗЭ в каскадах из 100 смесительно-отстойных экстракторов при длительности каждой загрузки $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$. а – загрузка 1; б – загрузка 2; в – загрузка 3; рассчитанные по уравнениям (2), (6) и (8). Интервал между загрузками $t_{in} = 13.3$.

длительности загрузки раствора РЗЭ $t_s = 0.2$ и задержке органической фазы в экстракторах $S = 0.8$, рассчитанные по уравнениям (2), (6) и (8). Результаты расчета свидетельствуют о возможности выделения из исходного раствора 5 фракций элементов: группы Sm+Gd+Nd+Ce и сверхчистые фракции Tb, Dy, Y и Er.

Производительность и эффективность хроматографического процесса разделения в каскаде экстракторов определяется длительностью периодов подачи раствора РЗЭ в каскад, числом аппаратов в каскаде и величиной задержки органической фазы в экстракторах (параметра S). С помощью зависимостей (1)–(8) можно провести моделирование процессов разделения РЗЭ методом элюентной хроматографии в каскаде смесительно-отстойных экстракторов и определить условия проведения этих процессов, которые обеспечивают разумный компромисс между производительностью и чистотой получаемых продуктов.

Разделение РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Для уменьшения числа аппаратов, повышения качества получаемых продуктов и сокращения расхода реагентов процесс разделения РЗЭ можно проводить в замкнутом циркуляционном контуре, включающем каскад смесительно-отстойных экстракторов и систему рецикла потока водной фазы, состоящую из насоса, соединительных трубопрово-

дов, детектора и других контрольно-измерительных приборов. На рис. 4 приведены два варианта схемы соединения ступеней каскада экстракторов при работе в режиме рециркуляционной хроматографии: без трубопровода рецикла (а) и с трубопроводом рецикла (б), когда выходящий из системы поток водной фазы через длинный трубопровод рецикла подается на ее вход. Процесс разделения РЗЭ проводится следующим образом: через определенные интервалы времени контур размыкается, и в первый экстрактор каскада с расходом, равным скорости циркуляции проточной фазы в контуре, подается раствор РЗЭ. После завершения загрузки раствора РЗЭ контур замыкается, и в течение определенного числа циклов рециркуляции происходит разделение элементов, затем контур размыкается, и в установку подается водная фаза, с которой выводятся фракции отдельных элементов или группы элементов. При многократном прохождении раствора РЗЭ через каскад повышается степень разделения элементов вследствие увеличения числа теоретических ступеней в процессе разделения. Однако при этом одновременно происходит сближение хроматограмм соседних циклов, что ограничивает количество циклов разделения.

Следует отметить, что загрузка в каскад раствора РЗЭ и вывод из него фракций элементов может производиться в различные периоды времени.

Математическую модель процесса разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии при однократной загрузке раствора РЗЭ можно представить следующими уравнениями:

$$t \geq (n-1)b + t_s,$$

$$X(n, t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-(n-1)b-t_s)} \times \sum_{i=1}^{nN} \left\{ \frac{[aN(t-(n-1)b-t_s)]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{j=1}^i \frac{(aNt_s)^{j-1}}{(j-1)!} \right] \right\} \quad (9)$$

$$X(n, t) = \frac{e^{-aN(t-(n-1)b-t_s)}}{t_s} \times \quad (10)$$

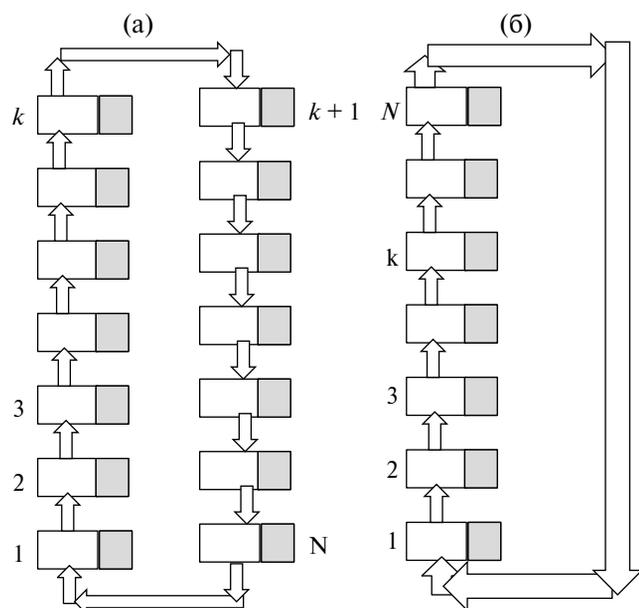


Рис. 4. Схемы соединения ступеней каскада экстракторов при работе в режиме рециркуляционной хроматографии: а – без трубопровода рецикла; б – с трубопроводом рецикла.

$$\times \sum_1^{nN} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\exp(nN - i + 1)}{\sqrt{2\pi(nN - i + 1)}} \\ \left[\frac{aN(t - (n-1)b - t_s)}{nN - i + 1} \right]^{nN - i + 1} \\ \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{i \exp(i)}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \end{array} \right\} \times$$

$$X(n, t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12n)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2n + at_s + 2ab(n-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12n)} \right], \quad (11)$$

где n – номер цикла и количество циклов циркуляции элемента через установку; $b = V_r/V_c$ – отношение объемов системы рецикла V_r и каскада экстракторов V_c .

Уравнения (9)–(11) являются аналогами уравнений (1), (2) и (4) применительно к режиму рециркуляционной хроматографии. При выводе этих уравнений принято, что при использовании в системе рецикла трубопровода малого диамет-

ра поток через него движется в режиме идеального вытеснения.

В расчетах по уравнению (9) при величине параметра $N \geq 20 - 50$ и числе циклов $n > 2 - 5$, как и в случае уравнения (1), могут возникнуть проблемы, связанные с вычислением факториалов, поэтому в таких случаях следует пользоваться уравнением (10). При $N > 50$ и $t_s < 0.2$ расчеты можно проводить по более простому уравнению (11), полученному на основе распределения Гаусса.

Уравнения (9)–(11) описывают профили концентраций в отдельных циклах циркуляции без учета влияния (сближения) концентрационных профилей соседних циклов. Для учета этого явления и описания изменения концентрационного профиля в течение всего времени циркуляции необходимо суммировать профили концентраций отдельных циклов. Уравнения (9)–(11) при этом преобразуются к виду:

$$X_n(t) = \frac{e^{-aN(t-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{aN(t - (j-1)b - t_s)}{(jN - i + 1)!} \right]^{jN - i + 1} \\ \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \end{array} \right\}. \quad (12)$$

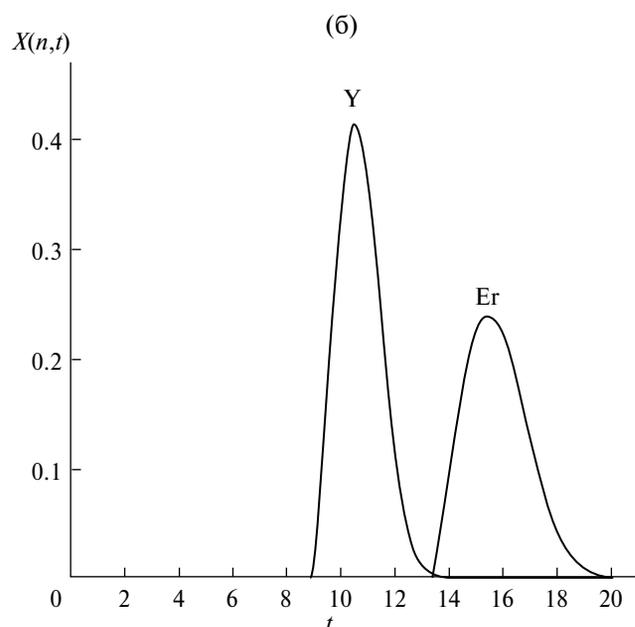
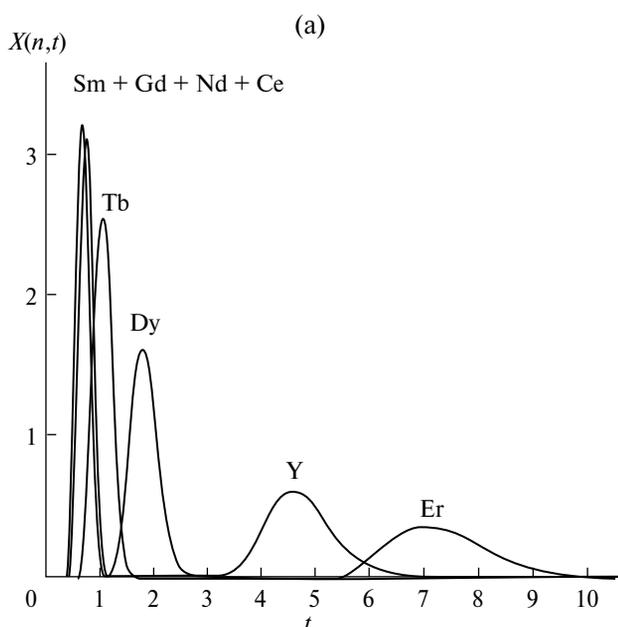


Рис. 5. Результаты моделирования периодического процесса разделения РЗЭ в каскаде из 50 смешительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Параметры процесса: $t_s = 0.3$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

$$X_n(t) = \frac{e^{-aN(t-t_s)}}{t_s} \times \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left. \begin{aligned} & e^{jN-i+1} \\ & \sqrt{2\pi(jN-i+1)} \\ & \left[\frac{aN(t-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \\ & \left[1 - \sum_{i=1}^i \frac{ie^{i-aNt_s}}{aNt_s\sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$X_n(t) = \sum_{i=1}^n \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12i)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2i + at_s + 2ab(i-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12i)} \right] \quad (14)$$

Для расчета концентрационных профилей по приведенным уравнениям целесообразно использовать стандартные компьютерные программы, например “Mathcad”. Заметим, что для проведения таких расчетов уравнения (9)–(11) более удобны, чем уравнения (12)–(14).

На рис. 5 приведены результаты моделирования периодического процесса разделения РЗЭ

в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии для условий процесса, представленного на рис. 2г ($t_s = 0.3$, $S = 0.5$). Процесс проводится следующим образом: после завершения загрузки раствора РЗЭ контур замыкается; после первого цикла контур размыкается, и в установку подается водная фаза, с которой выводятся фракции всех элементов кроме Y и Er. Затем контур вновь замыкается и после второго цикла из каскада выводятся разделенные фракции Y и Er. Для предотвращения наложения хроматограмм этих элементов первого и второго циклов используется длинный трубопровод рецикла ($b = 1.5$).

Выходные профили концентраций на рис. 5 рассчитаны по уравнению (10), при этом используются значения $n = 1$ и $n = 2$.

На рис. 6 приведены результаты моделирования процесса разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов для условий длительного периода загрузки исходного раствора ($t_s = 0.6$). Процесс разделения проводится, как описано выше. Как следует из рис. 6, применение режима рециркуляции позволяет проводить процесс разделения при загрузке большого объема раствора РЗЭ.

Как и в случае рассмотренного выше элюентного режима хроматографии, для моделирования непрерывного процесса разделения РЗЭ в каскаде экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии достаточно рассчитать выходные

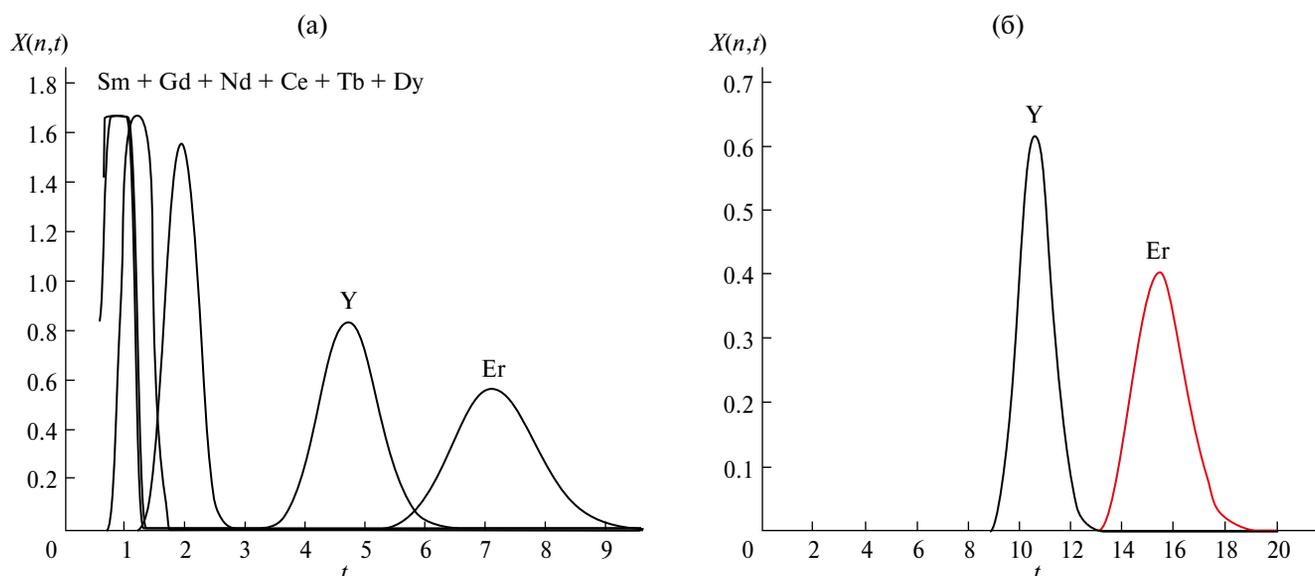


Рис. 6. Моделирование периодического процесса разделения РЗЭ в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов в режиме рециркуляционной хроматографии. Параметры процесса: $t_s = 0.6$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

профили концентраций после первой и второй загрузок раствора компонентов. Профили концентраций после первой загрузки раствора РЗЭ можно рассчитать по уравнениям (9)–(14). Профили концентраций после второй загрузки описываются уравнениями (15)–(17):

$$t \geq (n - 1)b + t_s + t_{in},$$

$$X(n, t) = \frac{1}{t_s} e^{-aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)} \times \sum_1^{nN} \left\{ \frac{[aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (15)$$

$$X(n, t) = \frac{e^{-aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)}}{t_s} \times \sum_1^{nN} \left\{ \frac{\exp(nN-i+1)}{\sqrt{2\pi(nN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_{in}-(n-1)b-t_s)}{nN-i+1} \right]^{nN-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{i \exp(i)}{aNt_s \sqrt{2\pi i}} \left(\frac{aNt_s}{i} \right)^i \right] \right\}. \quad (16)$$

$$X(n, t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^2t_s^2 + 12n)}} \times \exp \left[-\frac{3N(2n + 2at_{in} + at_s + 2ab(n-1) - 2at)^2}{2(Na^2t_s^2 + 12n)} \right]. \quad (17)$$

Выделение из водных растворов концентрированных фракций РЗЭ. С увеличением длительности загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов t_s повышается концентрация металлов в отбираемых фракциях. Однако при этом снижается эффективность процесса разделения. Рассмотрим другие возможности повышения концентрации элементов во фракциях.

Для выделения концентрированной фракции элемента K_{Dr} повторной загрузкой раствора РЗЭ время второй загрузки должно совпадать со временем, когда первая хроматограмма этого эле-

мента будет находиться на входе в установку. Это означает, что вторая и последующие загрузки должны осуществляться через интервалы, определяемые уравнением (18):

$$t_{Rt} = \frac{1}{a_t} + \frac{t_s}{2} + b. \quad (18)$$

При этом если для расчета концентрационного профиля целевого элемента K_{Dr} от первой загрузки использовать уравнения (12), (13), профили концентраций после повторных загрузок во втором и третьем циклах можно описать уравнениями (19)–(22):

$$t \geq t_r + (n - 1)b + t_s,$$

$$X_{n2}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_r-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{[aN(t-t_r-(j-1)b-t_s)]^{jN-i+1}}{(jN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (19)$$

$$X_{n2}(t) = \frac{e^{-aN(t-t_r-t_s)}}{t_s} \times \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \left\{ \frac{\exp(jN-i+1)}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \left[\frac{aN(t-t_r-(j-1)b-t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{i (aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}. \quad (20)$$

$$t \geq 2t_r + (n - 1)b + t_s, \quad (21)$$

$$X_{n3}(t) = \frac{e^{-aN(t-2t_r-t_s)}}{t_s} \sum_{j=1}^{n-2} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \times \left\{ \frac{[aN(t-2t_r-(j-1)b-t_s)]^{jN-i+1}}{(jN-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_1^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}.$$

$$X_{n3}(t) = \frac{e^{-aN(t-2t_r-t_s)}}{t_s} \times \quad (22)$$

$$\times \sum_{j=1}^{n-2} \sum_{i=1}^{jN} e^{aN(j-1)b} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\exp(jN-i+1)}{\sqrt{2\pi(jN-i+1)}} \\ \left[\frac{aN(t-2t_r - (j-1)b - t_s)}{jN-i+1} \right]^{jN-i+1} \\ \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{i=1}^i \frac{(aNt_s)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \end{array} \right\}. \quad (22)$$

Выделение концентрированных фракций целевого элемента из растворов РЗЭ методом рециркуляционной хроматографии с многократной загрузкой раствора в каскад проводилось следующим образом. В более общем виде профиль концентраций после загрузки в произвольном цикле m можно описать уравнением (23), полученным на основе распределения Гаусса:

$$X_n(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^{n-m} \frac{1}{\sigma(i)} \exp \left[-\frac{(t_R(i) + t_{Rt} - t)^2}{2\sigma^2(i)} \right]. \quad (23)$$

$$t_R(i) = \frac{i}{a} + \frac{t_s}{2} + b(i-1). \quad (24)$$

$$\sigma(i) = \sqrt{\frac{i}{a^2 N} + \frac{t_s^2}{12}}. \quad (25)$$

$$t_{Rt} = \left(\frac{1}{a_t} + \frac{t_s}{2} + b \right) m. \quad (26)$$

$$a_t = \frac{1}{1 - S + SK_{D_t}}, \quad (27)$$

где число циклов n соответствует числу проходов целевого компонента K_{D_t} через установку. Счет времени и числа циклов ведется с момента первой загрузки.

Уравнение (23) описывает изменение выходного профиля концентрации элемента K_{D_t} в течение n циклов при одной загрузке исходного раствора в цикле m . Результирующий профиль концентраций после всех загрузок можно рассчитать по формуле (28):

$$X_{rc}(t) = X_{n,1}(t) + X_{n,2}(t) + \dots + X_{n,m}(t), \quad (28)$$

где $X_{n,1}(t)$, $X_{n,2}(t)$, $X_{n,m}(t)$ рассчитываются по уравнению (23); индексы 1, 2, m обозначают номера загрузок.

На рис. 7 в качестве примера приведены результаты моделирования процесса выделения из раствора РЗЭ концентрированной фракции иттрия после двух последовательных загрузок в

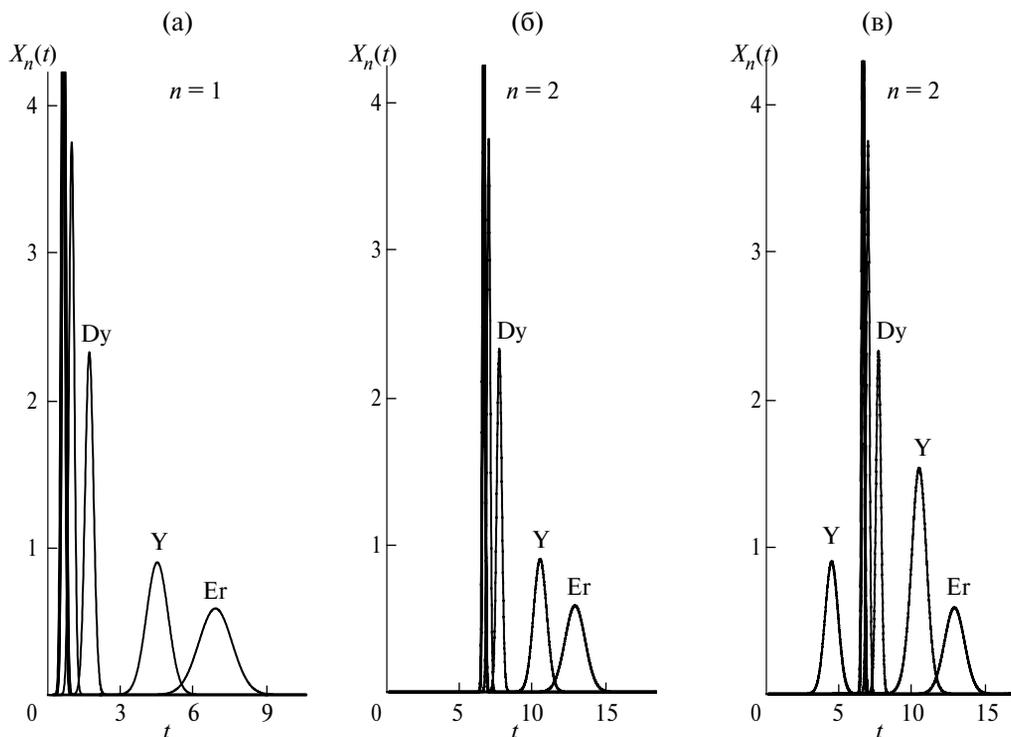


Рис. 7. Моделирование процесса выделения из раствора РЗЭ концентрированной фракции иттрия после двух последовательных загрузок в течение двух циклов рециркуляции. Профили концентраций элементов на выходе из последнего экстрактора: а – после первого цикла; б – после второго цикла от второй загрузки; в – после второго цикла от двух загрузок. Параметры процесса: $N = 100$, $t_s = 0.2$, $t_r = 6$, $S = 0.5$, $b = 1.5$.

течение двух циклов. Процесс проводится в несколько этапов. После первой загрузки в первом цикле вначале выводятся все элементы, кроме Y и Eg, контур замыкается, и когда пик Y от первой загрузки поступает в начало установки ($t \approx t_R = 6$), контур вновь открывается и в первую ступень каскада подается вторая порция раствора РЗЭ, а из последней ступени выводится фракция Eg от первой загрузки. После второго цикла из каскада выводятся фракции всех элементов от второй загрузки (кроме Y) и обогащенная (от двух загрузок) фракция Y. Как видно из рис. 7в, использование двух загрузок позволяет примерно в два раза повысить концентрацию во фракции целевого элемента.

Профили концентраций элементов на выходе из последнего экстрактора на рис. 7 рассчитаны: после первого цикла (а) – по уравнению (23), подставляя значения $n = 1$ и $m = 0$; после второго цикла от второй загрузки: (б) – по уравнению (23), подставляя значения $n = 2$ и $m = 1$, (в) – по уравнению (23) и (28) – для Y.

Таким образом на основе моделирования можно разработать процессы выделения из растворов обогащенных фракций различных РЗЭ методом рециркуляционной хроматографии.

В непрерывных процессах хроматографического разделения раствор РЗЭ подается в каскад через определенные интервалы t_{in} в чередующейся последовательности с “чистой” водной фазой в течение времени t_s (τ_s). Выделение концентрированных фракций РЗЭ из водных растворов методом элюентной хроматографии с прерывистой загрузкой раствора в каскад проводилось следующим образом. При такой многократной загрузке исходного раствора производительность и качество получаемых продуктов зависят от обоих временных параметров – t_{in} и t_s . С увеличением t_s повышается производительность и концентрации элементов в разделенных фракциях. Однако при этом снижается чистота фракций элементов вследствие расширения их пиков. Принципиальное различие между таким обычным методом многократной загрузки и методом прерывистой загрузки состоит в длительности интервала между последовательными загрузками t_{in} [50]. В первом методе для достижения высокой производительности величина t_{in} должна быть минимальной, но достаточной для разделения хроматограмм отдельных загрузок. Она определяется формулой (8). Во втором методе длительности интервала между последовательными загрузками t_{in} существенно (примерно на порядок) меньше, чем в обычном методе: непрерывная загрузка

раствора разделяемых компонентов прерывается короткими периодами подачи в каскад “чистой” водной фазы. Это приводит к слиянию концентрационных профилей (хроматограмм) ряда загрузок и выходу из каскада концентрированных фракций компонентов, сказанное иллюстрирует рис. 8, где приведены расчетные профили РЗЭ на выходе из каскада для различных условий загрузки исходного раствора. Расчет проведен по уравнению (29), которое описывает выходные профили концентраций после многократных (n) загрузок раствора РЗЭ.

$$X_n(t) = \frac{x_n(t)}{x_s} = \frac{t_s}{\sigma\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n e^{-\frac{[t_R+(i-1)t_{in}-t]^2}{2\sigma^2}}, \quad (29)$$

где

$$\sigma^2 = \frac{1}{Na^2} + \frac{t_s^2}{12}. \quad (30)$$

$$t_R = \frac{1}{a} + \frac{t_s}{2}. \quad (31)$$

Уравнение (29) получено на основе распределения Гаусса и в отличие от уравнений, приведенных выше, для нормирования хроматограмм в нем использована концентрация в исходном растворе x_s , а не средняя концентрация в каскаде после одноразовой загрузки $\bar{x} = x_s F\tau_s / V_c$.

Как следует из рис. 8, прерывистый режим загрузки по сравнению с длительной одноразовой загрузкой позволяет в несколько раз повысить производительность процесса и концентрацию элементов в разделенных фракциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного теоретического исследования процессов разделения РЗЭ в каскаде смесительно-отстойных экстракторов методами жидкостно-жидкостной хроматографии показывают перспективность применения этих методов для получения концентрированных фракций элементов высокой степени чистоты в промышленном масштабе. По сравнению с методами противоточной экстракции применение методов жидкостно-жидкостной хроматографии позволяет существенно улучшить технологию получения РЗЭ за счет упрощения схемы процесса разделения и сокращения числа экстракторов.

В настоящей работе для расчетных исследований использованы экспериментальные данные, полученные в работе [46] при экстракции РЗЭ из хлоридного раствора с суммарным содер-

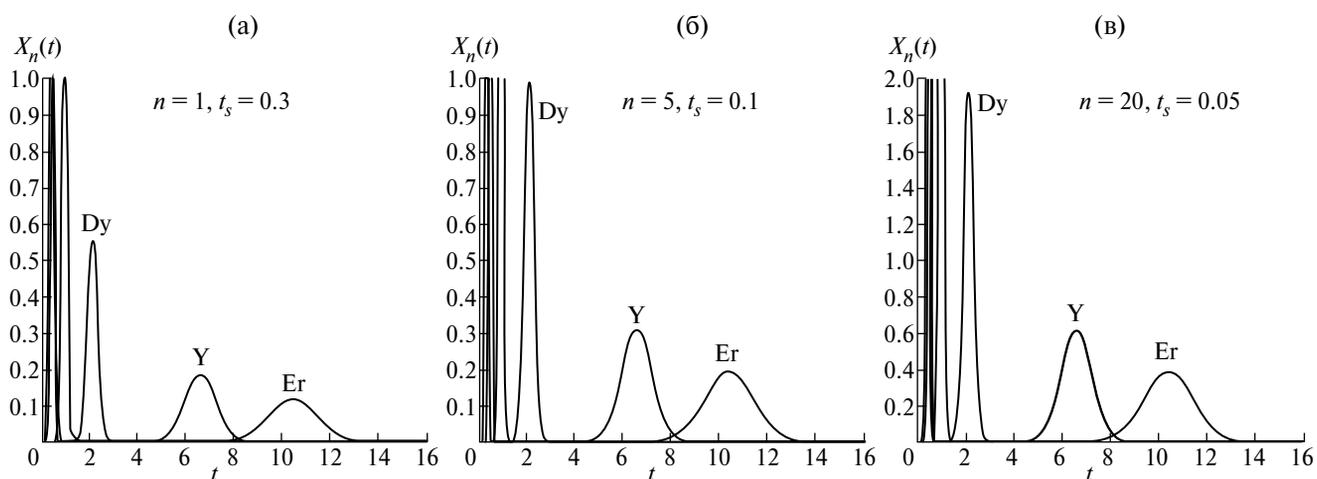


Рис. 8. Расчетные профили РЗЭ на выходе из каскада для различных условий загрузки исходного раствора. Параметры процесса: $N = 100$, $t_{in} = 0.01$, $S = 0.8$.

жанием РЗЭ = 0.05 моль/л. Аналогичный анализ может быть проведен и для экстракции из растворов с иным содержанием РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00162).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	параметр, определяемый по формуле $a = \frac{1}{1 - S + SK_D}$
b	отношение объемов системы рецикла V_r и каскада экстракторов V_c ;
F	объемный расход “чистой” водной фазы и раствора РЗЭ;
K_D	равновесный коэффициент распределения;
m	номер цикла;
N	число равновесных ячеек;
n	номер цикла и количество циклов циркуляции элемента через установку;
S	задержка (доля объема) органической фазы в экстракторах;
t	нормированное (безразмерное) время;
t_{in}	минимальный интервал между загрузками раствора РЗЭ;
t_{Rt}	временной интервал между загрузками при концентрировании фракций в режиме циркулирующей хроматографии;
t_r	время рецикла;
t_s	безразмерное время (нормированная длительность) загрузки раствора РЗЭ;
V_c	объем каскада экстракторов;
V_r	объем системы рецикла;

τ	время;
τ_s	время (длительность) загрузки раствора РЗЭ в каскад экстракторов;
\bar{x}	средняя концентрация элемента;
x	концентрация в водной фазе;
x_s	концентрация в исходном растворе;
y	концентрация в органической фазе;
$\sigma(i)$	параметр, определяемый по формуле

$$\sigma(i) = \sqrt{\frac{i}{a^2 N} + \frac{t_s^2}{12}}$$

ИНДЕКСЫ

1, 2, ml номера загрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Miner. Eng. 2014. V. 56. P. 10.
2. Jha M.K., Kumari A., Panda R., Rajesh Kumar J., Yoo K., Lee J.Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals: SI: IC-LGO 2015 // Hydrometallurgy. 2016. V. 165. P. 2.
3. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Игумнов М.С., Геря В.О., Шулин С.С., Чижевская С.В. Разработка универсальной технологии и оборудования для разделения редкоземельных концентратов в каскадах центробежных экстракторов, освоение производства // Хим. Пром. Сегодня. 2019. № 3. С. 54.
4. Chen L., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan Y., Chen J. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 197. P. 70.

5. *Banda R., Jeon H.S., Lee M.S.* Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 121-124. P. 74.
6. *Kashi E., Habibpour R., Gorzin H., Maleki A.* Solvent extraction and separation of light rare earth elements (La, Pr and Nd) in the presence of lactic acid as a complexing agent by Cyanex 272 in kerosene and the effect of citric acid, acetic acid and Titriplex III as auxiliary agents // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. № 3. P. 317.
7. *Michelsen O.B., Smutz M.* Separation of yttrium, holmium, and erbium with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in chloride and nitrate systems // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33. № 1. P. 265.
8. *Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L., Reddy B.R.* Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents // *Sep. Purif. Technol.* 2010. V. 75. № 3. P. 295.
9. *Zhang F., Wu W., Dai J., Bian X.* Extraction and separation of Pr(III)/Ce(III) from chloride medium by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester in the presence of two complexing agents // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 51. № 5. P. 778.
10. *Wang Y., Liao W., Li D.* A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores // *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 82. P. 197.
11. *Liu Y., Jeon H.S., Lee M.S.* Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants // *Hydrometallurgy*. 2014. V. 150. P. 61.
12. *Liu Y., Jeon H.S., Lee M.S.* Separation of Pr and Nd from La in chloride solution by extraction with a mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 // *Met. Mater. Int.* 2015. V. 21. №. 5. P. 944.
13. *Chen B., He M., Zhang H., Jiang Z., Hu B.* Chromatographic Techniques for Rare Earth Elements Analysis // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 4.
14. *Chen Z., Li Z., Chen J., Kallem P., Banat F., Qiu H.* Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 1. Article number. 107104.
15. *Danouche M., Bounaga A., Oulakhir A., Boulif R., Zeroual Y., Benhida R., Lyamlouli K.* Advances in bio/chemical approaches for sustainable recycling and recovery of rare earth elements from secondary resources // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 912. Article number. 168811.
16. *Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Karandashev V.K.* Group separation of trace rare-earth elements by countercurrent chromatography for their determination in high-purity calcium chloride // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370. № 8. P. 1109.
17. *Akiba K.* High-speed countercurrent chromatography for separation of americium from lanthanides // *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 2001. V. 249. P. 547.
18. *Akiba K., Hashimoto H., Tsuyoshi A., Nakamura S.* High-speed countercurrent chromatographic purification of middle lanthanoids // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 1999. V. 22. № 18. P. 2795.
19. *Jin Y.-R., Zhang L.-Z., Han S.-J., Zhang L.-X., Zhang J.-M., Zhou G.-Q., Dong H.-B.* Behavior of lanthanides in countercurrent chromatography using dihexyl-*N,N*-diethylcarbamoyl methylene phosphonate as stationary phase // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 888. № 1. P. 137.
20. *Ma Z., Zhang L., Han S.* Separation of samarium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium and ytterbium by high-speed countercurrent chromatography with organophosphate ester // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 766. № 1. P. 282.
21. *Nakamura S., Hashimoto H., Akiba K., Saito Y.* Mutual Separation of Heavy Lanthanoid Elements and Yttrium by High-Speed Countercurrent Chromatography // *Anal. Sci.* 1997. V. 13. № 4. P. 525.
22. *Dembowski M., Rowley J.E., Boland K., Droessler J., Hathcoat D.A., Marchi A., Goff G.S., May I.* Rare earth element separations by high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1682. Article number. 463528.
23. *Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F.* The 9th International Countercurrent Chromatography Conference held at Dominican University. Chicago. USA. August 1–3. 2016 // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1520. P. 1.
24. *Ignatova S., Sutherland I.* The 8th International Conference on Counter-current Chromatography held at Brunel University, London, UK, July 23–25, 2014 // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1425. P. 1.
25. *Conway W.D.* Counter-current chromatography: Simple process and confusing terminology: Selected Papers from the 6th International Conference on Countercurrent Chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. № 36. P. 6015.
26. *Morley R., Minceva M.* Operating mode and parameter selection in liquid-liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1617. Article number. 460479.
27. *Ito Y.* Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1065. № 2. P. 145.
28. *Guilois-Dubois S., Guyot S., Poupard P.* Preparative isolation of apple flavan-3-ols monomers and oligomers using pH-zone-refining centrifugal partition chromatography combined with reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1653. Article number. 462382.
29. *Li H., Zhang F., Jin Q., Zhu T.* Preparative separation and purification of Cyclosporin D from fungus *Hypoxylon* Spp. by improved closed-loop recycling counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1649. Article number. 462221.

30. Oka H., Iwaya M., Harada K., Suzuki M., Ito Y. Recycling Foam Countercurrent Chromatography // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. № 7. P. 1490.
31. Quiñones I., Grill C.M., Miller L., Guiochon G. Modeling of separations by closed-loop steady-state recycling chromatography of a racemic pharmaceutical intermediate // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 867. № 1. P. 1.
32. Han Q.B., Song J.Z., Qiao C.F., Wong L., Xu H.X. Preparative separation of gambogic acid and its C-2 epimer using recycling high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1127. № 1. P. 298.
33. Xie J., Deng J., Tan F., Su J. Separation and purification of echinacoside from *Penstemon barbatus* (Can.) Roth by recycling high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. B.* 2010. V. 878. № 28. P. 2665.
34. Nagai T., Mizobe H., Otake I., Ichioka K., Kojima K., Matsumoto Y., Gotoh N., Kuroda I., Wada S. Enantiomeric separation of asymmetric triacylglycerol by recycle high-performance liquid chromatography with chiral column // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 20. P. 2880.
35. Tong S., Guan Y.-X., Yan J., Zheng B., Zhao L. Enantiomeric separation of (*R*, *S*)-naproxen by recycling high speed counter-current chromatography with hydroxypropyl- β -cyclodextrin as chiral selector // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 32. P. 5434.
36. He J.-M., Huang J., Wu W.-L., Mu Q. Unlimited recycling counter-current chromatography for the preparative separation of natural products: Naphthaquinones as examples // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1626. Article number. 462221.
37. Peng A., Hewitson P., Sutherland I., Chen L., Ignatova S. How changes in column geometry and packing ratio can increase sample load and throughput by a factor of fifty in Counter-Current Chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1580. P. 120.
38. Roehrer S., Minceva M. Evaluation of Inter-Apparatus Separation Method Transferability in Countercurrent Chromatography and Centrifugal Partition Chromatography // *Separations.* 2019. V. 6. № 3. P. 36.
39. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's counter-current distribution: Selected Papers from the 6th International Conference on Countercurrent Chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 36. P. 6135.
40. Kostanyan A.E., Belova V.V., Tsareva Y.V., Petyaeva M.M. Separation of Rare Earth Elements in Multistage Extraction Columns in Chromatography Mode: Experimental Study and Mathematical Simulation // *Processes.* 2023. V. 11. № 6. P. 1757.
41. Костанян А.Е., Царева Ю.В., Белова В.В. Выделение из растворов концентрированных фракций компонентов в каскаде многоступенчатых экстракционных колонн методами рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 3. С. 357.
42. Костанян А.Е. Экстракционно-хроматографическое разделение редкоземельных металлов в каскаде центробежных экстракторов // *Журн. неорган. химии.* 2017. V. 62. № 12. P. 1666.
43. Костанян А.Е., Милевский Н.А., Вошкин А.А. Анализ процессов экстракционно-хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов // *Теорет. основы хим. технологии.* 2021. Т. 55. N 5. С. 559.
44. Kostanyan A.E., Erastov A.A. Industrial countercurrent chromatography separations based on a cascade of centrifugal mixer-settler extractors // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1572. P. 212.
45. Kostanyan A.E., Galieva Z.N., Semenov A.A., Aldushkin A.V. Chromatographic behavior of six lanthanides on a centrifugal mixer-settler extractor cascade // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1634. Article number. 461686.
46. Afonin M.A., Nechaev A.V., Yakimenko I.A., Belova V.V. Extraction of Rare Earth Elements from Chloride Solutions Using Mixtures of P507 and Cyanex 272 // *Compounds.* 2024. V. 4. № 1. P. 172.
47. Kostanyan A., Martynova M. Modeling of two semi-continuous methods in liquid-liquid chromatography: Comparing conventional and closed-loop recycling modes // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1614. Article number. 460735.
48. Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V. Analytical, Preparative, and Industrial-Scale Separation of Substances by Methods of Countercurrent Liquid-Liquid Chromatography // *Molecules.* 2020. V. 25. № 24. Article number. 6020.
49. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Modeling of analytical, preparative and industrial scale counter-current chromatography separations // *Journal of Chromatography A.* 2024. T. 1713. Article number. 464534.
50. Kostanyan A.E. A simple and highly efficient counter-current chromatography method for the isolation of concentrated fractions of compounds based on the sequential sample loading technique: Comparative theoretical study of conventional multiple and intermittent sample loading counter-current chromatography separations // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1647. Article number. 462163.

УДК 66.084+544+67.03

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТАМПОНИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РЕМОНТНО-ИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ

© 2024 г. В. П. Мешалкин^{a, b}, А. А. Политов^{c, d}, Л. Е. Ленченкова^{e, *}, Р. Н. Якубов^e,
А. В. Фахреева^f, Е. И. Гусарова^g, А. Г. Телин^g

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

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

^cИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^dНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^eУфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

^fУфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

^gУфимский Научно-Технический Центр, Уфа, Россия

*e-mail: LenchenkovaL@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023.

После доработки 06.02.2024

Принята в печать 01.03.2024

В статье рассматривается использование новых механохимических и механоферментативных технологий для получения гибридных органо-неорганических материалов для нефтедобывающей промышленности. Подробно рассмотрены физические явления, лежащие в основе механохимических технологий и определяющие физико-химические процессы в твердых телах и суспензиях при их обработке в специальных механохимических и гидромеханических реакторах. Для получения тампонажных материалов в качестве сырья используются природные минералы, растительное и биовозобновляемое сырье, отходы химической промышленности и сельскохозяйственного производства. Компаундирование гидрогелей на основе синтетических полимеров механоактивированными дисперсиями позволяет получать тампонажные материалы с уникальными свойствами. Новые гибридные гидрогели сочетают в себе и вязкопластичные, и вязкоупругие свойства в широком диапазоне величин и используются для ремонтных работ в нефтяных скважинах. Механохимические технологии являются экологически безопасными и безотходными, а механоферментативные технологии можно рассматривать как пример природоподобных технологий.

Ключевые слова: механохимические технологии, механоферментативные технологии, гидрогель, водоизоляционный состав, дисперсный наполнитель, волокнистый материал, предельное напряжение сдвига, время гелеобразования

DOI: 10.31857/S0040357124050028 EDN: WDNIKU

ВВЕДЕНИЕ

Разработка энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий переработки природного сырья в настоящее время является перспективным направлением развития химико-технологического инжиниринга [1].

Одними из подобных подходов являются механохимические технологии, лежащие в основе извлечения минерального сырья, переработки возобновляемых ресурсов и получения новых материалов. Механохимия – это инициирование химических реакций механическими воздействиями. Так, механическая обработка поли-

меров при температуре жидкого гелия приводит к гомолитическому разрыву связи в полимерной цепи и образованию свободных радикалов. Следовательно, разрыв химической связи никак нельзя объяснить локальным повышением температуры в местах удара или в областях пластической деформации. Поэтому можно утверждать, что механическое воздействие, наряду с фотохимическим, термическим и электрохимическим, является еще одним способом инициирования химических превращений.

В более широком понимании механохимия – это раздел физической химии, изучающий хи-

мические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам. Механическая нагрузка прикладывается в виде удара (мельницы) или деформации растяжения – сдвига (растягивание, сжатие, прессование). Удар может быть свободным (дезинтегратор, струйные мельницы) или стесненным, протекающим между двумя поверхностями (шаровые, бисерные, планетарные, кольцевые мельницы, конусные дробилки). Механическое воздействие может передаваться через жидкую среду, как это имеет место в ультразвуковых или гидроимпульсных реакторах [2]. По причине сложности физических и физико-химических явлений, происходящих при механическом воздействии на твердые и жидкие тела, механохимия тесно сотрудничает со смежными дисциплинами (физика прочности твердых тел и жидкостей, физика измельчения, физико-химическая механика, сонохимия, физическая химия дисперсных систем, химия твердого тела, гетерогенный катализ и др.) и является по сути мульти- и междисциплинарной наукой [3].

Предварительная механическая активация твердых веществ и последующие химические превращения находят большое промышленное применение. Не менее интересные процессы с хорошим индустриальным потенциалом происходят в том случае, когда один из реагентов находится в жидком состоянии либо вообще реакция протекает в растворе (суспензии, эмульсии) под действием продольных механических волн (ультразвук) или интенсивных знакопеременных полей (превращения, происходящие под действием ультразвуковых волн или в гидроимпульсных устройствах, также относят к механохимическим процессам).

Исходя из вышесказанного, можно констатировать, что возможности применения механохимии в индустрии достаточно широки. Если в одних случаях это может быть только одна из стадий многостадийного технологического процесса (например, предварительное измельчение руды и последующее концентрирование, выщелачивание и выделение нужного химического соединения), то в других – удается провести синтез требуемого продукта непосредственно в механохимическом реакторе (мельнице) за одну технологическую операцию. Сначала механические воздействия приводят к дроблению и измельчению, накоплению дефектов в твердых телах и последующей активации процессов, перемешиванию вязких, хрупких и пластичных

сред, затем, наконец – к собственно химической реакции.

В настоящей статье мы рассмотрим несколько примеров успешного применения механохимических технологий для производства материалов, которые используются при получении тампонирующих композиций в нефтедобыче. Предлагаемая технология является безотходной и экологически безопасной. Предназначенное для получения тампонажных составов оборудование может быть расположено вблизи нефтедобывающих скважин и, по мере надобности, перевозиться обычным автомобильным транспортом.

В зависимости от используемого сырья и технологии переработки, производятся органические, неорганические и органо-неорганические материалы с разными реологическими параметрами и различным назначением.

Цель настоящей работы – показать принципиальную возможность переработки природных материалов в компоненты тампонажных составов для производства водоизоляционных работ на скважинах с помощью механохимических и механоферментативных технологий.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Производство древесной муки по механоферментативной технологии. Древесная мука является крупнотоннажным продуктом и широко применяется при производстве фенопластов и биопластиков, лакокрасок, катализаторов, в качестве наполнителей в полимерных и композиционных материалах, в металлургической промышленности и во множестве других отраслей.

При использовании древесной муки в качестве наполнителя важно знать ее адгезионные свойства к наполняемой матрице. Поскольку древесина состоит из углеводных полимеров и макромолекул лигнина с различными функциональными группами, то можно ожидать хорошую адгезию такого материала как к гидрофобным, так и к гидрофильным матрицам. В данном случае разрушение клеточных стенок древесины увеличивает удельную поверхность и, тем самым, улучшает адгезию к полимерной или композиционной матрице; а для ограничения добычи воды при ремонте скважин важно такое свойство тампонирующих материалов, как набухаемость в воде. При применении древесной муки набухание клетки происходит только при сохранении целостности клеточных стенок.

При механической обработке, например, в молотковых мельницах стенки растительных клеток подвергаются пластической деформации

и разрыву. Характерный размер растительных клеток составляет 10–100 микрон, а большинство древесных клеток имеет размер 50–60 микрон [4]. Следовательно, для эффективного применения древесной муки в данных технологиях размер частиц древесной муки не должен быть меньше указанных размеров.

Для минимизации разрыва растительных клеточных стенок при измельчении сырья нами была разработана технология измельчения, которая проводится в два этапа. Так, на первом этапе исходное сырье пропитывается водным раствором специально разработанного нами мультиэнзимного комплекса, который ослабляет связь между клетками в растительных тканях, не разрушая клеточную стену. После пропитки и выдерживания несколько часов измельчение проводится в мельницах свободного удара (например, в струйных мельницах или дезинтеграторах), в которых происходит преимущественно хрупкий разрыв растительных тканей по межклеточным стенкам. Кроме того, в подобных мельницах происходит сушка сырья. Такая технология была названа нами смарт-измельчение, или контролируемое измельчение, в соответствии с которой можно получать древесную муку с заданным размером частиц. Производство древесной муки по этой технологии является энергосберегающим: при одинаковом расходе энергии на измельчение выход фракции 50–80 мкм по технологии смарт-измельчения в 1.5–2 раза выше по сравнению с механохимической обработкой (табл. 1).

Если в рамках задач материаловедения необходимо получить древесную муку, содержащую частицы микронного и субмикронного размера, то проводится предварительная обработка раствором такого фермента, который разрушает стенку растительной клетки, и в таких случаях последующее измельчение приводит к возрастанию мелкой фракции в 5–40 раз. Так, субмикронные частицы были получены нами для использования в качестве наполнителя для тампонирующих материалов на основе торфа.

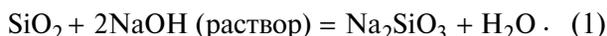
Методы механической активации и механохимическая технология получения тампонирующих композиций на основе песка. В нефтепромышленной практике достаточно широко известны изолирующие реагенты на основе растворов силиката натрия [5], алюмосиликатов, а также силикатов различной природы [6, 7], которые образуют гели при определенном pH раствора. В целях удешевления процессов добычи нефти нами предлагается использовать механохимические технологии получения щелочных силикатных растворов, а на их основе – получение гелеобразующих тампонирующих композиций. В качестве сырья для таких технологий нами был опробован песок, стеклянный бой, а также некоторые отходы химического производства. В основе данной механохимической технологии лежит метод механической активации твердых компонентов. Активация реагентов осуществляется в результате механической обработки, при которой происходят как уменьшение размера частиц и увеличение поверхности твердых реагентов, так и накопление дефектов в кристаллической решетке. Первый процесс, называемый диспергированием, успешно происходит в обычных шаровых мельницах и дезинтеграторах. Второй процесс – образование точечных и линейных дефектов, иначе дислокаций – в заметной степени протекает в следующем поколении машин, называемых активаторами. Хотя процессы измельчения и дефектообразования происходят параллельно, в разных аппаратах они идут в разной степени, и более глубокая активация веществ наблюдается именно при обработке в активаторах. Скорость твердофазных реакций, в которых один или несколько исходных компонентов находятся в твердой фазе, определяется как величиной поверхности раздела реагирующих фаз, так и удельной реакционной способностью реагирующих веществ.

Из растворимых силикатов самым доступным является силикат натрия, который традиционно получают энергозатратным способом из кремне-

Таблица 1. Результаты измельчения растительного сырья и лигноцеллюлозных отходов после обработки мультиэнзимным комплексом

Растительное сырье, влажность 7–10%	Технология измельчения и доля фракции меньше 80 мкм, мас. %		Относительная эффективность измельчения при одинаково затраченной энергии
	механо- химическая	механо- ферментативная	
Волокна пальмы (<i>Elaeis guineensis</i>)	58	88	1.5
Рисовая шелуха	42	92	2.2
Солома пшеницы	44	96	2.2

земсодержащего сырья сплавлением последнего с содой при температуре порядка 1200°C с получением силикат-глыбы. Далее силикат-глыбу растворяют в воде в автоклавах при 130–150°C и давлении до 1 МПа. Силикат натрия теоретически можно получить из песка согласно уравнению (1):



Однако даже при кипячении песка в щелочи скорость реакции (1) ничтожно мала, и она существенным образом зависит от размера частиц диоксида кремния, концентрации структурных дефектов, степени аморфизации и его полиморфной модификации. Поэтому для получения силикатных растворов в достаточных для образования силикатного геля концентрациях мы в своих исследованиях использовали предварительную механическую активацию песка. Песок для этих целей (и для наработки опытных партий) был взят в пойме реки Обь и отмыт от глины. Для выбора технологического режима механическая активация проводилась в лабораторных дискретных и полупромышленных проточных мельницах.

Для дискретных лабораторных активаторов планетарного типа рабочими параметрами активации являются загрузка материала и скорость вращения барабанов, которая характеризуется расчетной величиной ускорения в точке отрыва шаров в объеме реактора (в барабанах) и выражается в единицах ускорения свободного падения вблизи Земли ($g \approx 9.81 \text{ м/сек}^2$).

Для проточных мельниц непрерывного действия рабочими параметрами является частота колебаний реактора, скорость подачи песка и время его пребывания в реакторе.

При подведении механической энергии к песку происходит его измельчение, накапливаются структурные дефекты, и наблюдается образование разупорядоченной фазы, которая интерпретируется в литературе, как аморфная фаза [8].

Чем больше подведенная механическая энергия, тем больше внутренней энергии запасается в песке, и тем выше величина его растворимости в щелочи. Влияние параметров обработки на величину и скорость растворения песка приведено в табл. 2.

Приведенные в этой таблице удельная поверхность активированного речного песка изменялась по низкотемпературной адсорбции азота, доля аморфной фазы песка определялась методом рентгено-фазового анализа по калибровочным стандартам “песок – кварцевое стекло”.

Мельница-активатор АГО-2 (активатор с гидростатическими обоймами, вторая модель) представляет собой лабораторную планетарную шаровую мельницу дискретного типа с водяным охлаждением. Мельницы серии ЦЭМ (центробежно-эллиптическая мельница) являются проточными мельницами с производительностью от 10 до 1000 кг в час. Оба типа мельниц разработаны в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН (г. Новосибирск). Более подробно параметры мельниц приведены на сайте Института [9]. Мельница ЦЭМ 10, представленная на рис. 1, является мельницей полупромышленного типа для наработки укрупненных партий продукта в несколько сотен килограмм в день.

Общий вес мельницы с двигателем 11 кВт и питателем, установленным сверху, составляет 1 т. Мельницы ЦЭМ 300 и ЦЭМ 1000 со средней производительностью по песку соответственно 300 и 1000 кг/ч могут быть встроены в непрерывные технологические линии, обеспечивая производство различных продуктов в количестве от 3 до 15 т за рабочую смену.

Производство тампонирующих органо-неорганических материалов на основе речного песка, торфа и шелухи риса. В настоящее время в качестве тампонирующих гелей для увеличения нефтеотдачи пласта используются преимущественно или дорогостоящие полимерные системы, или

Таблица 2. Растворение песка в растворе щелочи в зависимости от условий механической обработки

Тип мельницы	Производительность, кг в час	Время активации, мин	Удельная поверхность, м ² /г	Доля аморфной фазы, %	Условие реакции		Растворимость, %
					Температура, °С	Время, ч	
АГО-2 (20 g)	1–2	2	3.6	24	70	6	4.9
АГО-2 (60 g)	1–2	10	5.3	60	70	6	52
ЦЭМ 10–105	24–26	–	4.2	10	70	3	<1
					85	6	11



Рис. 1. Внешний вид полупромышленной мельницы ЦЭМ 10.

неорганические системы на основе силикатов натрия, обладающие низкой сдвиговой устойчивостью [10]. Поэтому существует необходимость получения дешевых, простых в производстве и экологически чистых реагентов, которые после использования могут быть утилизированы, а в процессе использования обладали бы высокой механической прочностью и контролируемыми параметрами.

Учитывая вышесказанное, можно утверждать, что использование в производстве комплексных гидрогелевых композитов смесей торфа и речного песка, являющихся наиболее доступным сырьем в Западно-Сибирском регионе, позволяет сократить затраты на транспортировку реагентов и эффективно использовать местные природные материалы. Кроме того, вводимая в состав тампонирующих материалов рисовая шелуха является крупнотоннажным отходом в Краснодарском крае и в КНР, и этот факт также является весьма привлекательным с экономической точки зрения.

Особенность рисовой шелухи заключается в том, что в ее состав входят аморфный кремнезем биогенного происхождения (10–22%) и целлюлоза (30–35%), из которых можно получить неорганический полимер (в виде силикагеля) и органический полимер (на основе целлюлозы или эфиров целлюлозы), а при механохимической обработке создается гибридный органо-неорганический материал. На рис. 2 представлены реологические кривые таких органо-неорганических гелей и их композиций.

Органо-неорганические гели, полученные на основе речного песка, рисовой шелухи и торфа, сочетают в себе упругие свойства неорганических гелей и пластичные свойства органических гелей. Регулируя состав и протокол гелирования, можно получить разнообразные тампонирующие композиции для решения актуальных задач при проведении ремонта скважин.

Гидромеханические процессы и механоферментативные технологии. Многие механохимические процессы эффективно проходят в жидкой среде в гидромеханических или ультразвуковых реакторах. В этих случаях сложное гидродинамическое движение механических узлов в жидкостях при-

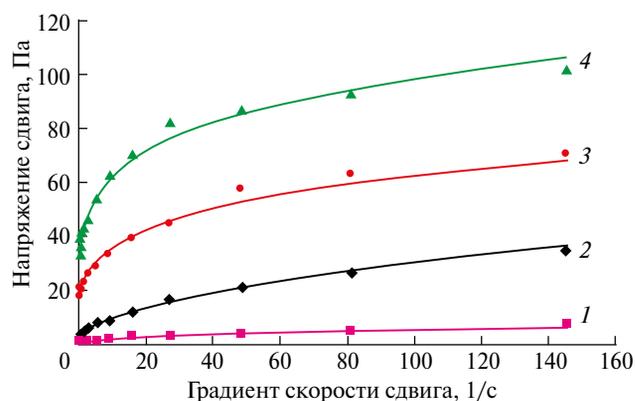


Рис. 2. Реологические кривые органо-неорганических гелей и их композиций: 1 и 2 – гелевые композиции песок-рисовая шелуха и песок-торф соответственно; 3 – гель на основе речного песка и рисовой шелухи, 4 – гель на основе песка и торфа.

водит к возникновению знакопеременных механических полей, воздействие которых на твердое вещество – дисперсную фазу – передается через жидкость и приводит к проникновению дисперсионной среды через поры и каналы в твердые частички, их разрушению, увеличению реакционной поверхности и, в конечном счете, ускорению химических и физико-химических процессов (растворение, выщелачивание). По классификации Романенко П.Г., процессы в гидромеханических реакторах относятся как к внутренним, так и к внешним задачам гидродинамики [11]. Наряду с хорошо известными ультразвуковыми реакторами и связанными с ними технологиями, гидромеханические или гидроимпульсные реакторы в последнее время широко внедряются в мало- и среднетоннажные химические производства в пищевой, лакокрасочной, микробиологической и других индустриях. Особенность гидромеханических реакторов состоит в том, что они позволяют производить переработку веществ и материалов в вязких и высоковязких (до 10^4 – 10^5 сСт) средах с производительностью до нескольких тонн в час.

На рис. 3 приведена линия по получению и обработке высоковязких суспензий и эмульсий, механо-ферментативной переработки зерна, лигноцеллюлозного сырья и отходов, дешевых минеральных ресурсов, таких как торф и песок [12]. На таком устройстве производительность процесса получения гибридных органо-неорганических материалов на основе торфа и песка составляет 2–6 т/ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реологические характеристики снимали на ротационном вискозиметре Haake Viscotester iQ. Измерения проводили с использованием ге-

ометрии коаксиального цилиндра типа CC25 DIN/Ti. Предел обнаружения вязкости для данного цилиндра – 0.002332–174932 Па·с при скорости сдвига 0.01294–1941.0 с^{-1} . Для изучаемых образцов определяли зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига, по которой рассчитывалась эффективная вязкость при изменении скорости сдвига в диапазоне от 0.1 до 300 с^{-1} .

Осцилляционные эксперименты проводились на реометре HAAKE MARS III с испытываемым образцом, размещенным между дисками диаметром 60 мм и зазором между ними 1 мм. При частоте 1 Гц со сканированием (sweep) по касательному напряжению τ определялись модуль упругости G' и модуль потерь G'' . Полученные данные позволяют выделить линейный диапазон измерений, соответствующий интервалу напряжений от нуля до τ_c , на котором модуль упругости $G'(\tau)$ не начинает значительно уменьшаться (это значение τ_c выдается в интерфейсе реометра).

Определение коэффициента набухания дисперсных частиц проводили с использованием прибора ПКН-2 (Жигача-Ярова).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предыдущими нашими исследованиями технологических свойств сшитого полиакриламида с дисперсными наполнителями [13] было установлено, что добавка дисперсий механоактивированной рисовой шелухи улучшает прочностные характеристики тампонажного материала.

В настоящей работе мы оценили вклад механоактивированной рисовой шелухи в вязкоупругие свойства известного гидрогеля [14] на основе силиката натрия (4.5%), полиакриламида марки А345 (0.05%) и ацетата хрома (1.9%). Методом



Рис. 3. Технологическая гидромеханическая линия по переработке растительных материалов и природных ресурсов.

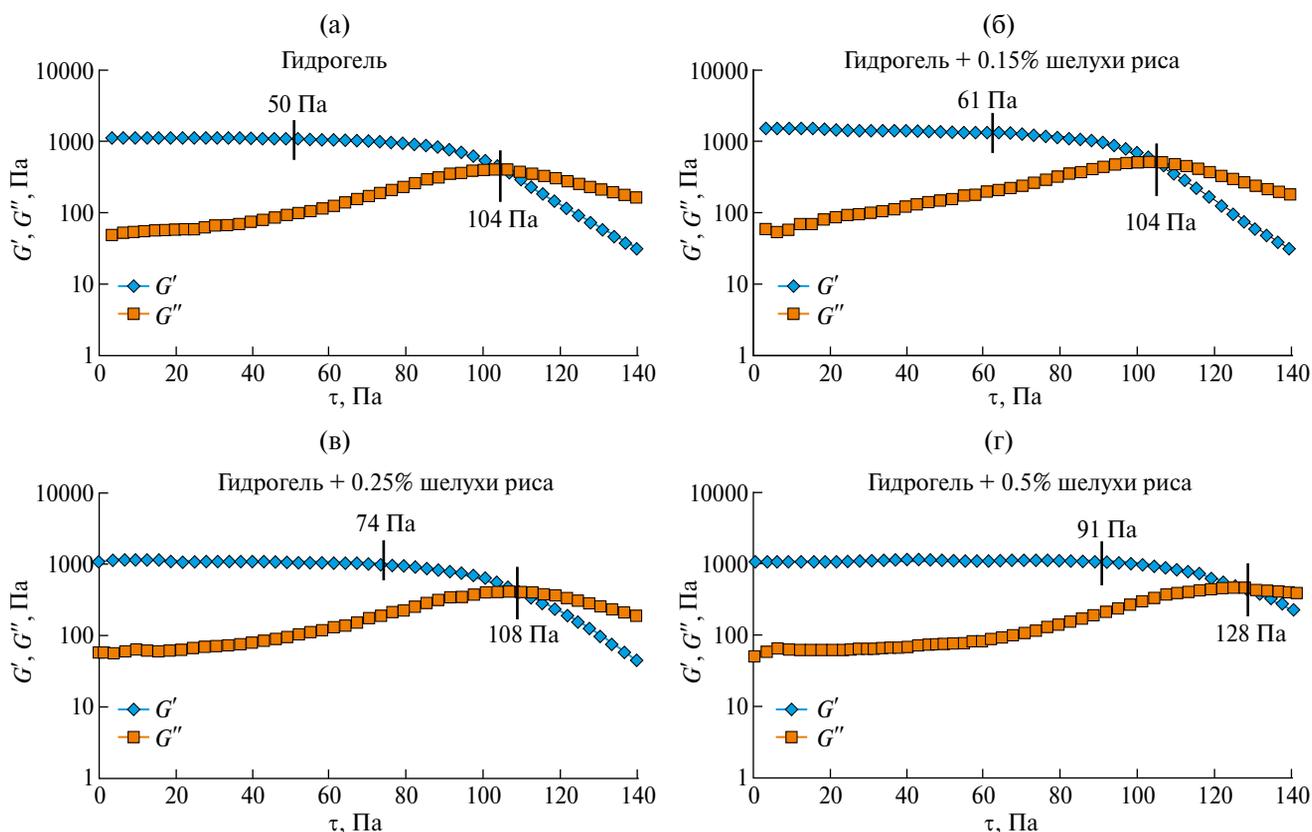


Рис. 4. Результаты осцилляционных испытаний (сканирование по τ , частота 1 Гц) составов при различных концентрациях рисовой шелухи.

осцилляционной реометрии изучались вязкоупругие свойства гидрогеля с добавкой рисовой шелухи в количестве 0.15, 0.25 и 0.5%.

Результаты проведенных измерений показывают небольшие изменения G' и G'' (рис. 4) и значительное увеличение линейного диапазона измерений (τ_L), а также сдвиг точки пересечения кривых G' и G'' (точка кроссовера τ_{Cr}) в сторону больших значений напряжения сдвига.

Необходимо отметить, что в осцилляционных измерениях точка кроссовера τ_{Cr} является предельным напряжением сдвига. На данном рисунке значения напряжения, соответствующие границе линейного диапазона τ_L , обозначены вертикальным отрезком, пересекающим линию G' . Точке кроссовера (τ_{Cr}) соответствует вертикальный отрезок при пересечении линий G' и G'' . Для образцов гидрогелей с шелухой риса и без нее до точки кроссовера τ_{Cr} упругое поведение преобладает над вязким; при дальнейшем увеличении значения напряжения τ гель начинает разрушаться, превращаясь в высоковязкую жидкую среду. Сравнение значений τ_{Cr} (рис. 4) для образцов без шелухи ($\tau_{Cr} = 104$ Па) и с шелухой 0.5% ($\tau_{Cr} = 128$ Па) показывает, что с увеличением концентрации рисовой шелухи гидроге-

ли становятся более устойчивыми к увеличению напряжения (приблизительно на 20%).

Такая же тенденция проявляется для величины линейного диапазона измерений; так, увеличение концентрации рисовой шелухи однозначно приводит к росту τ_L . В линейном диапазоне у гидрогелей на порядок преобладают упругие свойства $G' > G''$. Графическое представление τ_L от концентрации рисовой шелухи выявляет линейную зависимость (рис. 5).

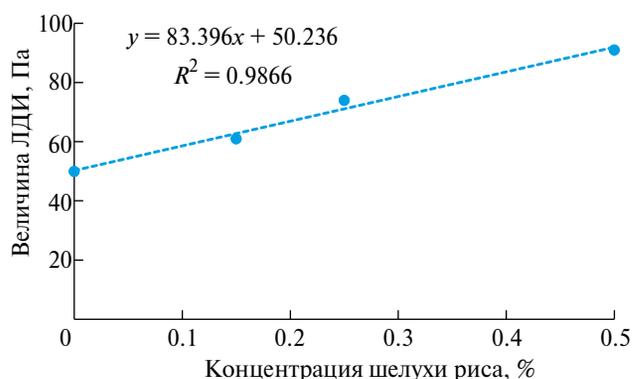


Рис. 5. Зависимость величины линейного диапазона измерений гидрогелей от концентрации рисовой шелухи.

Гидрогель проявляет высокие вязкоупругие свойства за счет образования ионно-координационной связи в трехмерной сетчатой структуре частично гидролизованного ПАА, ацетата хрома и силиката натрия. При добавлении дисперсных частиц рисовой шелухи в гидрогель происходит дополнительное упрочнение его структуры за счет флокуляции высокомолекулярными соединениями частичек рисовой шелухи; то есть, кроме химической сшивки макромолекул ПАА ионами Cr^{3+} , образуется вторая флокуляционная сетка из полимера и дисперсного наполнителя. Все это ведет к появлению неких конгломератов структурных элементов гидрогеля и взвешенных частиц, которые и обеспечивают водоизоляционному материалу необходимые технологические (вязкоупругие) свойства, линейно зависящие от концентрации рисовой шелухи.

Увеличение концентрации рисовой шелухи до 0,5% приводит к возрастанию τ_L до 82% (по сравнению с гидрогелем без рисовой шелухи). Отмеченное обстоятельство свидетельствует, что у водоизоляционной системы возрастает устойчивость к сдвиговой деформации при увеличении количества шелухи риса в ней. Таким образом, осцилляционные тесты показывают увеличение линейного диапазона измерений гидрогеля и предельного напряжения сдвига при росте содержания дисперсий рисовой шелухи.

В статье [15] нами установлено, что полимерные гидрогели, сшитые ковалентными связями с дисперсным наполнителем, лучше сопротивляются сдвиговым нагрузкам в трещиноватых средах, чем гидрогели, образующие сетчатую структуру за счет ионно-координационных связей; тем не менее, в разных горно-геологических условиях свою нишу находят оба вида изоляционных материалов [16].

Получив механоактивированные дисперсии растительного происхождения, в частности, древесную муку, рисовую шелуху и гидролизный лигнин, мы провели сравнение времени гелеобразования и предельного напряжения сдвига с использованием базовых составов, применя-

ющихся в промышленных условиях и показывающих хорошую эффективность водоизоляции [17]. В этих составах мы меняли только мелкодисперсную составляющую, и при этом они выглядят следующим образом. Для сравнения были взяты базовый состав № 1 (полиакриламид марки А523 – 1.75%; резорцин – 0.2%; параформ – 0.2%; полипропиленовая фибра D-6 – 0.15%) и базовый состав № 2 (полиакриламид марки А345 – 0.05%; ацетат хрома – 1.9%; жидкое стекло – 4.5 %). В базовом составе № 1 в качестве мелкодисперсной составляющей использовался хризотил (1.5%), а в составе № 2 – рисовая шелуха (0.5%). Результаты экспериментов, проведенных при 25°C, представлены в табл. 3.

Из этой таблицы видно, что замена базовой дисперсии хризотила на древесную муку, рисовую шелуху и гидролизный лигнин заметно увеличивает предельное напряжение сдвига и время гелеобразования в составе № 1, что делает изоляционный материал более устойчивым к сдвиговым нагрузкам и более технологичным. Время гелеобразования базового состава № 1 – всего лишь 2.5 часа (это является минимально необходимым), а в случае использования древесной муки, рисовой шелухи и лигнина время гелеобразования увеличивается до 18.5, 10 и 32 часов соответственно.

Время гелеобразования связано с возможностью добавок смещать водородный показатель воды в кислую или в щелочную область. Суспензия хризотила в базовом составе № 1 сдвигает рН среды в щелочную сторону, тем самым приводя к существенному ускорению гелеобразования за счет каталитической активации реакции сшивки между ПАА, параформом и резорцином. Мелкодисперсные составляющие для базового состава можно расположить в ряд следующим образом в зависимости от их влияния на рН водных суспензий: хризотил >> рисовая шелуха > древесная мука > лигнин, что обуславливает зависимость времени сшивки от водородного показателя. В технологическом процессе это дает возможность влиять на важный параметр геле-

Таблица 3. Параметры водоизоляционных базовых составов № 1 и № 2

Рецептура	Время гелеобразования, ч	Предельное напряжение сдвига среднее, Па
Базовый состав № 1	2.5	190
Базовый состав № 1 (лигнин)	32	241
Базовый состав № 1 (древесная мука)	18.5	348
Базовый состав № 1 (рисовая шелуха)	10	253
Базовый состав № 2	2.5	168
Базовый состав № 2 (древесная мука)	2.5	176

образования – время сшивки, не только за счет температурного фактора, но и регулирования кислотно-щелочного баланса воды, путем введения разных по природе дисперсных наполнителей.

Мы предположили, что прочностные характеристики водоизоляционных композитов зависят от степени набухания растительной дисперсии. Для проверки высказанного предположения мы определили коэффициент набухания данных дисперсий на приборе Жигача-Ярова. Оказалось, что максимальное значение коэффициента набухания наблюдается у рисовой шелухи, равное 1.55. У лигнина и древесной муки коэффициент набухания составил 1.08 и 1.19 соответственно. Сопоставление величин предельного напряжения сдвига композитных материалов и степени набухания их дисперсных составляющих не позволяет однозначно выявить корреляцию между данными параметрами, что требует дополнительного изучения на большем количестве примеров. Увеличение времени гелеобразования позволяет размещать водоизоляционный экран на заданном расстоянии от ствола скважины, расширяя тем самым спектр решаемых задач по изоляции водопритока. Что касается состава № 2, то замена дисперсии рисовой шелухи на древесную муку не приводит к существенным изменениям технологических параметров: время гелеобразования не меняется, а предельное напряжение сдвига для состава с древесной мукой лишь незначительно превышает этот показатель для рисовой шелухи.

Необходимо отметить, что в базовом составе № 1 применялась полипропиленовая фибра D-6. Ранее при выборе волокнистого компонента мы провели сравнение состава № 1 с полипропиленовой и базальтовой фиброй. Дисперсным наполнителем в обоих случаях был выбран хризотил. Как выяснилось, композит с полипропиленовой фиброй имеет близкие прочностные характеристики с композитом с базальтовой. Предельные напряжения сдвига составляют 192 и 190 Па соответственно. При этом время гелеобразования гидрогеля с полипропиленовой фиброй составляет 2 ч 30 мин, а с базальтовой – существенно меньше: всего 1 ч 20 мин, что явно недостаточно для проведения ремонтно-изоляционных работ на скважинах. Учитывая, что древесная мука по своей природе имеет сродство как к гидрофильному материалу – базальтовой фибре, так и к гидрофобному – полипропиленовой фибре, мы в базовом составе № 1 заменили хризотил на равное количество древесной муки, а в качестве волокнистого материала взя-

ли равную смесь базальтовой и полипропиленовой фибры по процентному содержанию, соответствующую индивидуальному фиброволокну. При этом, благодаря связующим свойствам древесной муки, удалось получить сверхэффект по предельному напряжению сдвига, которое оказалось равным 392 Па. Время гелеобразования полученного композита – 15 ч, что является вполне комфортным при производстве ремонтных работ на скважинах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами показана принципиальная возможность переработки природного возобновляемого сырья, а также промышленных и бытовых отходов в тампонажные водоизоляционные составы с использованием методов механохимической и механоферментативной технологий. По эффективности при проведении ремонтных работ на скважинах разработанные композиты сопоставимы с известными, получаемыми методами химического и нефтехимического синтеза, а по ресурсо- и энергоэффективности значительно их превосходят. При изучении реологических свойств композиционных водоизоляционных составов обнаружены антагонистические и синергетические проявления между слагающими их компонентами. Композит с наибольшим значением предельного напряжения сдвига, равным 392 Па, на основе полимерного связующего, древесной муки, базальтовой и полипропиленовой фибры оказался на уровне лучших мировых образцов.

Исследования финансировались в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН № 122011700261-3.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

G'	модуль упругости;
G''	модуль потерь;
g	ускорение свободного падения ($\approx 9.81 \text{ м/с}^2$);
τ_{Cr}	точка кроссовера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valeriy P. Meshalkin, Vincenzo G. Dovm, Vladimir I. Bobkov, Alexey V. Belyakov, Oleg B. Butusov, Alexander V. Garabadzhiu, Tatiana F. Burukhina and Svetlana M. Khodchenko. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // Mendeleev Commun. 2021. 31. P. 593.

2. *Rumpf I.H.* Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung // *Chemie Ingenieur Technik*. 1959. V. 31. № 5. S. 323. <https://doi.org/10.1002/cite.330310505>.
3. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987.
4. *Васильев А.Е., Воронин Н.С., Еленевский А.Г., Серебрякова Т.И., Шорина Н.И.* Ботаника: Морфология и анатомия растений / общ. ред. Серебряковой Т.И. 2-е изд. М.: Просвещение, 1988.
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема. В 2 частях. М.: Мир, 1982.
6. *Фахретдинов Р.Н., Мухаметзянова Р.С., Берг А.А., Мухаметзянова Л.Т., Васильева Е.Ш., Камалов М.М., Илюков В.А.* Гелеобразующие композиции на основе нефелина для увеличения нефтеотдачи пластов. // *Нефтяное хозяйство*. 1995. № 3. С. 45.
7. *Овсюков А.В., Гафиуллин М.Г., Максимова Т.Н., Сафин С.Г., Блинов С.А.* Возможность применения гелеобразующих композиций на основе цеолит-содержащего компонента // *Нефтяное хозяйство*. 1997. № 1. С. 28.
8. *Ходаков Г.С.* Успехи химии. 1963. Т. 32. № 7. С. 860.
9. <http://www.solid.nsc.ru/developments/equipments/milla10>.
10. *Хисамутдинов Н.И., Тахаутдинов Ш.Ф., Телин А.Г., Зайнетдинов Т.И., Тазиев М.З., Нурмухаметов Р.С.* Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами. – М.: ОАО “ВНИИОЭНГ”. 2001.
11. *Романенко П.Г., Курочкина М.И.* Гидромеханические процессы химической технологии. М.: Химия, 1982.
12. *Аксенов В.В.* Биотехнологические основы глубокой переработки зернового крахмалосодержащего сырья. 2-е изд. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany. 2013.
13. *Meshalkin V., Akhmetov A., Lenchenkova L., Nzioka A., Polotov A., Strizhnev V., Telin A., Fakhreeva A.* Application of Renewable Natural Materials for Gas and Water Shutoff Processes in Oil Wells // *Energies*. 2022. 15. 9216. <https://doi.org/10.3390/en15239216>.
14. *Ахметов А.Т., Илаш Д.А., Арсланов И.Р., Гусарова Е.И., Валиев А.А., Ленченкова Л.Е., Телин А.Г.* Разработка водоизоляционных гибридных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и силиката натрия, сшитых ацетатом хрома // *Нефть. Газ. Новации*. 2019. № 10. С. 64.
15. *Телин А.Г., Стрижнев В.А., Фахреева А.В., Асадуллин Р.Р., Ленченкова Л.Е., Ратнер А.А., Чепенко В.С.* Гидрогели полиакриламида с дисперсным наполнителем: особенности реологии и фильтрации в трещинах // *Инженерно-физический журнал*. 2023. Т. 96. № 2. С. 511.
16. *Telin A., Lenchenkova L., Yakubov R., Poteshkina K., Krisanova P., Filatov A., Stefantsev A.* Application of Hydrogels and Hydrocarbon-Based Gels in Oil Production Processes and Well Drilling // *Gels*. 2023. 9. 609. doi.org/10.3390/gels9080609.
17. *Стрижнев В.А., Вежнин С.А., Карзеев Д.В., Сафаров Ф.Э., Телин А.Г.* Опыт проведения ремонтно-изоляционных работ в различных геолого-промысловых условиях // *Нефть. Газ. Новации*. 2022. № 8. С. 49.

УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА В ДВУХСТУПЕНЧАТОМ МИКРОРЕАКТОРЕ

© 2024 г. В. Л. Уголков^а, Ю. С. Кудряшова^а, А. В. Осипов^а,
Л. П. Мезенцева^{а,*}, И. В. Макушева^{а,б}, Р. Ш. Абиев^{а,б}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

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

*e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023.

После доработки 12.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Золь-гель синтез порошков-прекурсоров циркония, оксида циркония и композита на их основе выполнен двумя способами – обратным осаждением, а также микрореакторным методом в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов. Проведено сравнение результатов синтеза на всех этапах – порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, после обжига при 850°C , а также после спекания порошков в интервале температур $1000-1300^\circ\text{C}$. Изучено термическое поведение исходных наноразмерных композиций методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии и дилатометрии. Оценены температурные коэффициенты линейного расширения керамических образцов. Приведены значения микротвердости для полученных керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ с разной предысторией.

Ключевые слова: золь-гель синтез, микрореактор, закрученные потоки, удельная поверхность порошков, спекание, керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, дилатометрия, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0040357124050035 EDN: WDNC PG

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем, связанных с развитием экологически чистой энергетики, в настоящее время является приоритетным.

Композиты на основе ортосиликата циркония (циркон, ZrSiO_4) перспективны в качестве минералоподобных матриц и могут быть использованы в качестве матричных материалов для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов, благодаря их радиационной стойкости, высокой изоморфной емкости и химической устойчивости [1–8].

В современной литературе приводятся данные о том, что способ синтеза может влиять на морфологию, дисперсность и свойства полученных порошков-прекурсоров [9], и, соответственно, на свойства продуктов спекания.

В данном исследовании использованы два метода синтеза порошков-прекурсоров

$(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0), золь-гель с обратным осаждением [10] и микрореакторный [9] – синтез в непрерывном потоке растворов компонентов, а также изучено их влияние на физико-химические характеристики как порошков-прекурсоров, так и керамики $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ на их основе.

Целью данного исследования является экспериментальное исследование возможности получения циркония и композиции $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ в двухступенчатом микрореакторе с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2) и сравнительный анализ характеристик полученного продукта с продуктами, синтезированными обратным осаждением.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работах [9, 11, 12] продемонстрировано существенное влияние качества смешения в процессе соосаждения из растворов в микрореакторах различных типов на состав, структуру, морфологию и размеры синтезированных ча-

стиц, и их функциональные характеристики (на примерах синтеза $Y_3Al_5O_{12}$, CaF_2 , SrF_2 , $t-ZrO_2$, $BiFeO_3$).

Микрофлюидные устройства, созданные для синтеза веществ и частиц с использованием малых потоков жидкости в каналах микро- и нанометрового размера, широко применяются для аналитических целей, в том числе для проведения полимеразных цепных реакций (ПЦР), а также в качестве микрореакторов, в том числе двухфазных [13]. Для повышения эффективности пассивного перемешивания в микрофлюидных системах авторы использовали канал ввода пробы переменной геометрии, в частности, с изгибами, либо с переменным поперечным сечением.

Идея контролируемого синтеза частиц в процессах соосаждения – с фокусом на механизм роста частиц $LaPO_4$, на процессы нуклеации, роста и агломерации частиц $BaSO_4$ при турбулентном перемешивании, а также вопросы масштабирования – оказались в центре внимания работ [14–16]. В качестве модельной реакции часто используется не осложненный побочными реакциями процесс получения сульфата бария [17, 18] или карбоната кальция [19].

Полученные в указанных работах результаты позволяют рассчитывать на широкие возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах посредством изменения pH раствора осадителя, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора – в зоне нуклеации, в зоне роста.

В работе [20] исследована кинетика нуклеации и роста серебряных нанонитей; для описания процесса использованы модель окислительно-восстановительной кристаллизации (Redox-Crystallization model), а также подход Джонсона–Меля–Аврами–Колмогорова [21].

Как показано в работе [22] и обзоре [23], качество микросмешения (т.е. гомогенизация на уровне, близком к молекулярному или ионному) играет ключевую роль в быстропротекающих реакциях, в том числе при соосаждении.

Корректно спроектированные микрореакторы для синтеза наноразмерных частиц характеризуются следующими особенностями: 1) концентрация значительной удельной кинетической энергии потока в микрообъеме (порядка 1 мл или менее); 2) прохождение всего объема растворов реагентов через указанный микрообъем, что исключает наличие застойных зон; 3) короткое время пребывания в микрообъеме, что приводит к контролируемому росту частиц

и практически исключает их агломерацию в самом микрореакторе.

В работе [24] приведены результаты сравнения восьми типов микрореакторов. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время микросмешения τ , тогда как удельная скорость диссипации энергии ϵ оказывает решающее влияние; зависимость имеет вид $\tau = A\epsilon^{-0.45}$, где A – константа. Интересно отметить тот факт, что удельная скорость диссипации энергии не является полной характеристикой реактора, поскольку даже для микрореакторов различных типов наблюдается разброс времени микросмешения до одного десятичного порядка при фиксированном значении ϵ . Таким образом, на качество микросмешения, а значит и на свойства получаемого продукта, существенное влияние оказывают геометрия реактора, организация потоков реагирующих растворов в нем.

Недавно была разработана серия микрореакторов с закрученными и пульсирующими потоками [11, 22], в том числе двухступенчатый микрореактор (условное название “микро-BCA-2”) [9], позволяющий проводить синтез в две стадии.

По существу синтез в микрореакторах является разновидностью соосаждения при интенсивном смешении. Одна из интересных возможностей микрореакторов, разработанных для растворного синтеза – способность проводить многоступенчатые процессы, когда в одном микрообъеме аппарата проводится одна группа химических превращений, после чего продукт перемещается в другой микрообъем аппарата, где протекает вторая группа химических превращений.

На рис. 1 изображена принципиальная схема двухступенчатого микрореактора с указанием взаимодействия подаваемых в него растворов, на рис. 2 – чертеж аппарата с размерами, а на рис. 3 – зоны смешения, расширения объема и сепарации частиц.

Двухступенчатый микрореактор (микро-BCA-2) на рис. 1 содержит корпус в виде соединенных последовательно верхнего и нижнего конфузоров 1 и 7, переходящих в горловины 2 и 8, а затем в диффузоры 6 и 9. Патрубки 3 (верхние тангенциальные TU1, TU2), осевой 4 (Ax), 10 (нижние тангенциальные TL1, TL2) предназначены для подачи растворов в аппарат, а патрубков 11 – для вывода продуктов из аппарата. Корпус состоит из двух ступеней, расположенных соосно по отношению друг к другу. В верхнюю ступень аппарата через центральный патрубок 4 и два тангенциальных патрубка 3 вводят

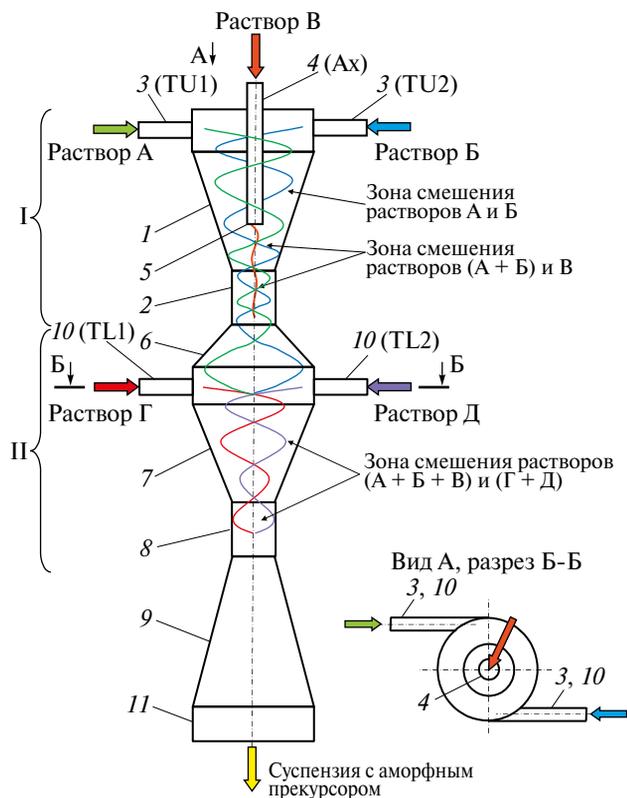


Рис. 1. Принципиальная схема двухступенчатого микрореактора с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2), взаимодействие потоков растворов. 1 – верхний конфузор; 2 – горловина верхняя; 3 – верхние тангенциальные патрубки; 4 – осевой патрубок; 5 – сопло; 6 – верхний диффузор; 7 – нижний конфузор; 8 – горловина нижняя; 9 – нижний диффузор; 10 – нижние тангенциальные патрубки; 11 – патрубок для вывода продуктов.

растворы А, Б, В. Растворы Г и Д вводят в нижнюю ступень аппарата через тангенциальные патрубки 10.

На рис. 3 представлены зоны умеренного (смешение-1, смешение-2 в широких частях аппарата) и интенсивного смешения (в горловинах), расширения и сепарации частиц в двухступенчатом микрореакторе. Первая стадия интенсивного смешения осуществляется в верхней горловине аппарата, вторая – в нижней горловине. Это позволяет проводить синтез в две стадии, каждая из них протекает в соответствующей ступени (секции) аппарата.

В недавно опубликованных работах продемонстрированы существенные преимущества двухступенчатого микрореактора с закрученными потоками с точки зрения качества микросмешения: индекс сегрегации X_s оказался существенно зависящим от значений расходов подаваемых растворов и составлял от 0.01 до 0.002, что соответствует улучшению качества микросмешения от 50 до 250 раз по сравнению с реактором с маг-

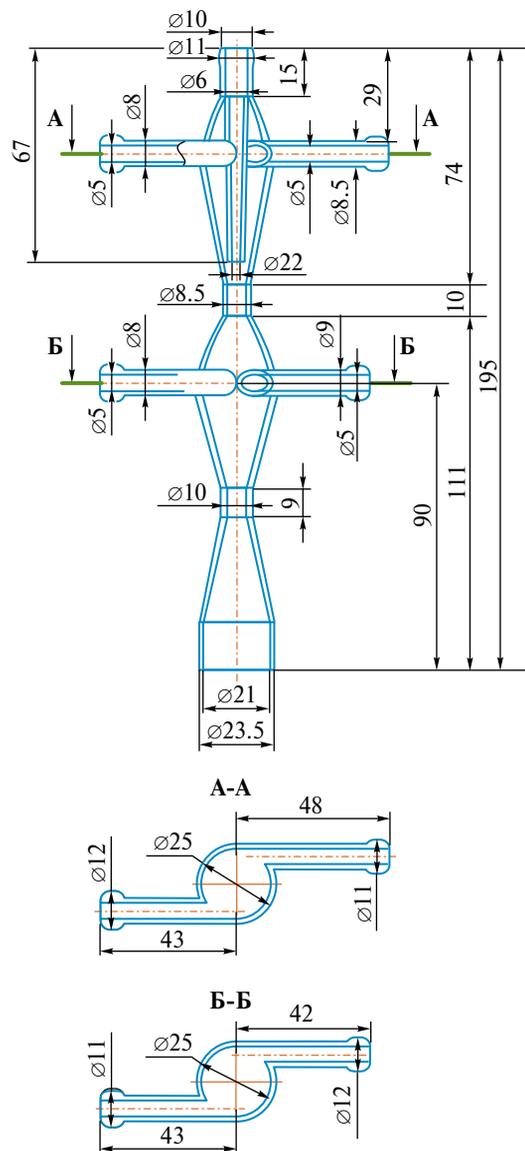


Рис. 2. Чертеж двухступенчатого микрореактора (микро-ВСА-2), использованного для синтеза. Размеры указаны в мм.

нитной мешалкой [25–27]. Закрученные потоки одно- и многофазных сред, в том числе газожидкостные потоки, используются для интенсификации тепло- и массопереноса в различных процессах химической промышленности, а также для сепарации дисперсных частиц [28].

Таким образом, в двухступенчатом микрореакторе созданы перспективные предпосылки для проведения двухстадийного синтеза наноразмерных частиц продуктов, требующих высокого качества смешения на микроуровне. Эти теоретические предположения нуждались в экспериментальной проверке, которая и была проведена.

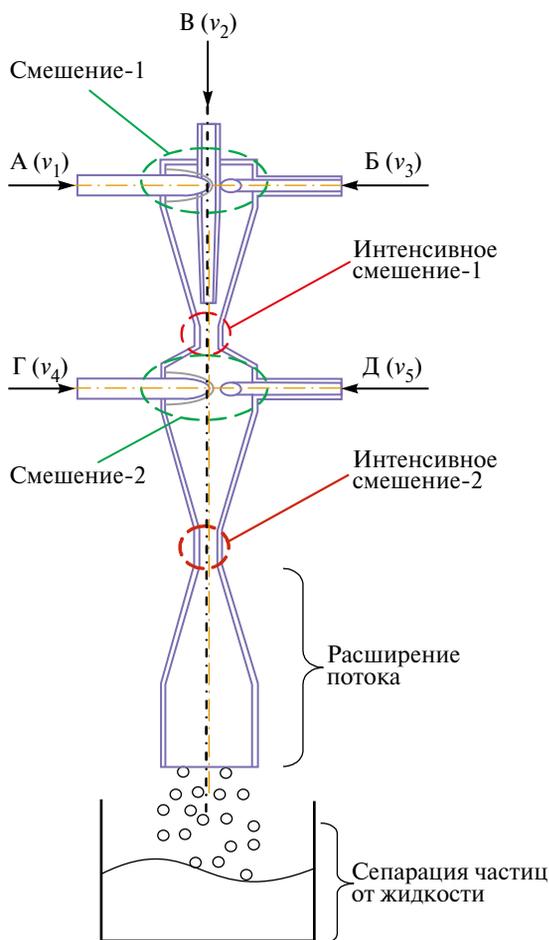


Рис. 3. Зоны умеренного и интенсивного смешения, расширения объема и сепарации частиц в двухступенчатом микрореакторе (микро-ВСА-2). В скобках указаны обозначения средних скоростей растворов.

Кроме того, достигается одновременно и уменьшение габаритов оборудования, необходимого для проведения синтеза, и повышение качества продукта за счет существенного улучшения качества микросмешения.

Другим важным преимуществом микрореакторного синтеза в аппарате микро-ВСА-2 является высокая производительность — до 10 м³/сут по суспензии (до 200–300 кг/сут по готовому продукту, в зависимости от концентраций исходных растворов), что открывает возможности перехода к промышленному уровню. Разумеется, для остальных стадий процесса: промывки, фильтрации и термообработки необходимо создавать высокопроизводительные аппараты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза. На основе ранее разработанной оригинальной методики золь-гель синтеза

с обратным осаждением [10] впервые получены наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0) для дальнейшего получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$.

Для синтеза наноразмерных композиций такого же состава использовали микрореакторный синтез в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов (рис. 1–3) [9, 11, 23, 25–28] для ускорения процесса образования искоемых продуктов, снижения агломерации частиц и масштабирования эксперимента.

Подача растворов осуществлялась двумя шестеренными насосами TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 10 бар. Материал внутренней части корпуса — нержавеющая сталь AISI 316L, шестерни — полиэфиркетон (ПЕК), уплотнения — политетрафторэтилен (PTFE). Для определения объемных скоростей растворов использовали два расходомера Badger Meter (серия M-2000, Чехия) с диаметром проточной части 8 мм, пределами измерения расхода 100–8000 мл/мин с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$; для измерения давления — манометры Элемер (Россия) с относительной погрешностью $\pm 0,2\%$. Выходы расходомеров и манометров были подключены к аналого-цифровому преобразователю типа L-Card-14-140, связанному с ноутбуком, оснащенным программным обеспечением PowerGraph, необходимым для сбора, записи и обработки измеренных данных.

В обоих случаях исходными веществами служили тетраэтоксисилан (ТЭОС) — $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и NH_4OH , все марки “осч”, а также этиловый спирт и дистиллированная вода.

Разработанная методика золь-гель синтеза [10] порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-x\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ заключалась в следующем: ТЭОС растворяли в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). В процессе гидролиза ТЭОС, рассмотренного в работах [29–31], образуется кремниевая кислота. Далее к полученным соответствующим растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в требуемом соотношении и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагревания в стеклянных стаканах (SIMAX, Чехия) объемом 1000 мл (200–300 об/мин), затем к растворам медленно приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получали смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ в виде коллоида. Отдельно готовили коллоидный раствор $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Затем все полученные коллоидные растворы (H_2SiO_3

и $ZrO(OH)_2$ и $ZrO(OH)_2$) сливали вместе и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагревания. Для выпадения осадка поддерживали pH в интервале 7–8. Полученный осадок оставляли вызревать в течение 24 ч, затем фильтровали и высушивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при $110^\circ C$ в течение 12 ч.

Схема золь-гель синтеза представлена в работе [10] и на рис. 4.

Полученные порошки-прекурсоры $(1-x)(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-xZrO(OH)_2$ прокаливали при $850^\circ C$ в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения H_2SiO_3 и $ZrO(OH)_2$. После измельчения порошков в вибромельнице их прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур $1000-1300^\circ C$ на воздухе для получения керамических композитов $(1-x)ZrSiO_4-xZrO_2$.

Микрореакторный синтез проводили на специально разработанном оборудовании (рис. 1–3) [25]. Схема синтеза представлена на рис. 3.

Как и в случае соосаждения, растворы предварительно готовили следующим образом: ТЭОС растворяли в этиловом спирте (C_2H_5OH); отдельно оксохлорид циркония растворяли в воде при комнатной температуре.

Для синтеза гидроксида циркония водный раствор оксохлорида циркония подавали через патрубок А, а водный раствор аммиака – через патрубок Б. Интенсивное смешение этих растворов проходило в верхней горловине (интенсивное смешение – 1, рис. 3).

Для синтеза циркона раствор ТЭОС в этиловом спирте подавали через осевой патрубок (В), водный раствор оксохлорида циркония подавали через тангенциальный патрубок А, а водный раствор аммиака – через тангенциальный патрубок Б. Интенсивное смешение растворов также проходило в горловине (зона интенсивного смешения – 1, рис. 3).

Синтез композиции $0.5(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-0.5ZrO(OH)_2$ потребовал двухэтапного процесса – раствор ТЭОС в этиловом спирте подавали через осевой патрубок (В), водный раствор оксохлорида циркония в соответствующей концентрации подавали через тангенциальные патрубки А и Г, водный раствор аммиака – через тангенциальные патрубки Б и Д. Интенсивное смешение растворов в этом случае проходило последовательно в двух горловинах – верхней и нижней (зоны интенсивного смешения – 1 и интенсивного смешения 2 на рис. 3). Расходы растворов составили: через патрубок А: $Q_A = 1.410 \pm 0.023$ л/мин, через патрубок Б: $Q_B = 1.382 \pm 0.037$ л/мин, через патрубок В: $Q_V = 1.352 \pm 0.032$ л/мин, через патрубок Г: $Q_G = 1.419 \pm 0.035$ л/мин, через патрубок Д: $Q_D = 1.4 \pm 0.05$ л/мин.

Во всех случаях сбор конечного продукта синтеза в виде геля осуществлялся внизу в общей емкости (сепарация частиц от жидкости, рис. 3). При этом pH поддерживали ≥ 8 . Полученный гель оставляли вызревать, как и в случае соосаждения, в течение 24 ч, затем фильтровали и высу-

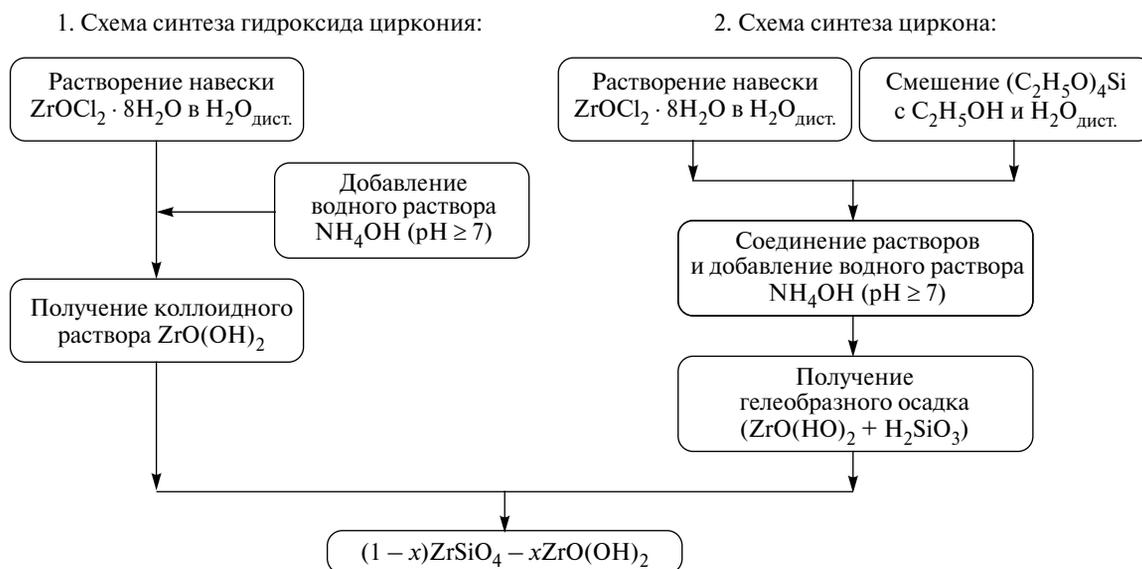


Рис. 4. Схема соосаждения компонентов композиций $((1-x)(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-xZrO(OH)_2)$ для получения порошков-прекурсоров [10].

шивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

В отличие от первой методики золь-гель синтеза с обратным осаждением, после микрореакторного синтеза высушенные и измельченные осадки композиций прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа и обжигали на воздухе при 850°C 12 ч для дальнейшего обезвоживания и разложения продуктов синтеза с образованием смеси оксидов ZrO_2 и SiO_2 . Спекание проводили при тех же условиях – на воздухе при температурах 1000–1300°C по 24 ч для получения керамических композитов $(1-x)ZrSiO_4-xZrO_2$.

Методы анализа. Продукты синтеза и спекания анализировали методом рентгенографии; изучение термического поведения – методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ) и дилатометрии. Микротвердость керамических композитов измеряли по методу Виккерса.

Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали с помощью ДСК/ТГ; измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева – 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 150°C в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Процесс спекания порошков изучали методом дилатометрии на приборе DIL 402 C (NETZSCH); масса образца составляла около 25 мг; скорость нагрева – 20°C/мин.

Электронные снимки порошков получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F (Япония), ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм).

Измерение микротвердости. Измерение микротвердости по Виккерсу керамических ком-

позитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-xZrO(OH)_2$, где мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0 , представленные на рис. 5а, отвечают, по-видимому, смеси закristализованной кремниевой кислоты и рентгеноаморфного оксигидроксида циркония. Наблюдаемые рефлексы на дифрактограммах совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [32]. Величины удельной поверхности порошков исходных композиций, приведенные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей.

В случае синтеза в микрореакторе синтез проходит более эффективно, и на выходе из микрореактора (после высушивания осадков) образуются рентгеноаморфные смеси, уже не содержащие закristализованной кремниевой кислоты (рис. 5б). По-видимому, в момент смешения при подаче растворов с большой скоростью происходит взаимодействие компонентов с образованием высокодисперсных (рентгеноаморфных) продуктов.

Представленные на рис. 6 кривые ДСК отвечают, как мы полагаем, процессам дегидратации и разложению продуктов синтеза в интервале температур до 600°C (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием $ZrSiO_4$ и ZrO_2 (экзотермические эффекты без потери массы в интервале 700–900°C). В обоих случаях температуры эндо- и экзоэффектов близки. Исключение составляет кривая ДСК порошка, отвечающая $x = 0.5$ ($(0.5(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-0.5ZrO(OH)_2)$). Кривая образца, полученного микрореакторным синтезом, демонстрирует только один экзоэффект с началом при 826°C, что хорошо согласуется с данными РФА для этого образца (рис. 7б, дифрактограмма 2), где кристаллизация ZrO_2 едва заметна.

Так, на рентгеновских дифрактограммах порошков, полученных соосаждением, после обжига при 850°C наблюдаются рефлексы, принадлежащие циркону (рис. 7а, дифрактограммы 1, 2) и оксиду циркония (рис. 7а, дифрактограммы 2, 3). На дифрактограммах порошков, получен-

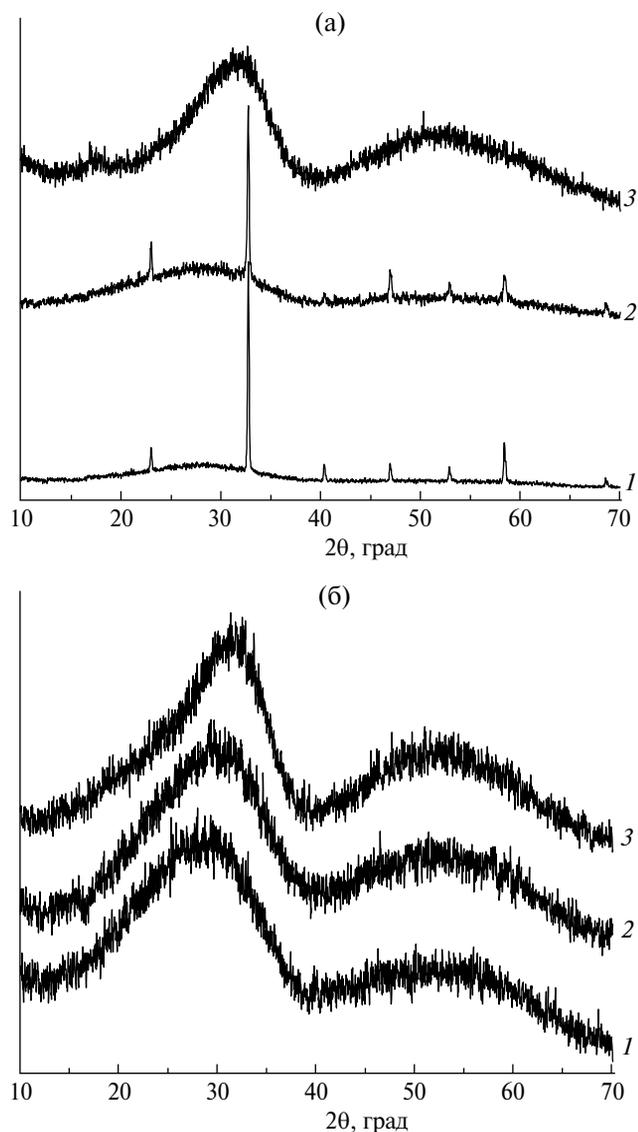


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-xZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0(1)$; $0.5(2)$; $1.0(3)$: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

ных в микрореакторе, также наблюдаются рефлексы, принадлежащие циркону (рис. 7б, дифрактограммы 1, 2) и оксиду циркония (рис. 7б, дифрактограммы 2, 3), но рефлексы циркона (рис. 7б, дифрактограмма 1) отвечают более закристаллизованному продукту (рефлексы более интенсивные). Это подтверждается и величиной удельной поверхности порошка циркона, полученного в микрореакторе (табл. 1).

После спекания при 1000°C порошков, полученных соосаждением, наблюдается частичное разложение циркона – на рентгеновской дифрактограмме появляются рефлексы оксида циркония (рис. 8а, дифрактограмма 1). Оксид кремния в этих условиях, по-видимому, рентгеноаморфный. На дифрактограмме порошка циркона, полученного в микрореакторе, рефлексы оксида циркония при этой температуре не наблюдаются (рис. 8б, дифрактограмма 1). Т.е. циркон, полученный в микрореакторе, является более стабильным при температуре 1000°C , по-видимому, вследствие полноты прошедшей реакции в момент синтеза (рис. 5б). Дифрактограммы композитов $0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$ при этих условиях идентичны (рис. 8а–8б, дифрактограммы 2).

Частичное разложение циркона, полученного в микрореакторе, наблюдается при 1300°C (рис. 9б, дифрактограмма 1), при этом рефлекс SiO_2 появился только на дифрактограмме 1, в то время как на дифрактограмме композита при $x = 0.5$ ($0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$) он отсутствует (рис. 9б, дифрактограмма 2). В случае спекания при этой температуре порошков, полученных соосаждением, рефлекс SiO_2 появился не только на дифрактограмме ZrSiO_4 , но и на дифрактограмме композита при $x = 0.5$. Т.о. при 1300°C композит $0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$, полученный в микрореакторе, является более стабильным, хотя сам циркон частично разложился.

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза обратным осаждением или в микрореакторе и после термообработки при 850°C (2 или 12 ч соответственно)

Образец	Условия	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	
		Способ синтеза	
		соосаждение	микрореакторный
$0.5\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-}0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (ZrSiO_4)	Золь-гель 850°C	201.0 ± 5.2	234.0 ± 6.3
ZrSiO_4 , тетрагон.		58.4 ± 2.5	49.8 ± 2.0
$0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$	Золь-гель	196.4 ± 5.2	203.0 ± 10.0
$0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$	850°C	51.1 ± 2.0	52.4 ± 2.0
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	Золь-гель	213.6 ± 4.3	221.1 ± 5.3
ZrO_2 , монокл.	850°C	15.6 ± 0.3	15.8 ± 0.3

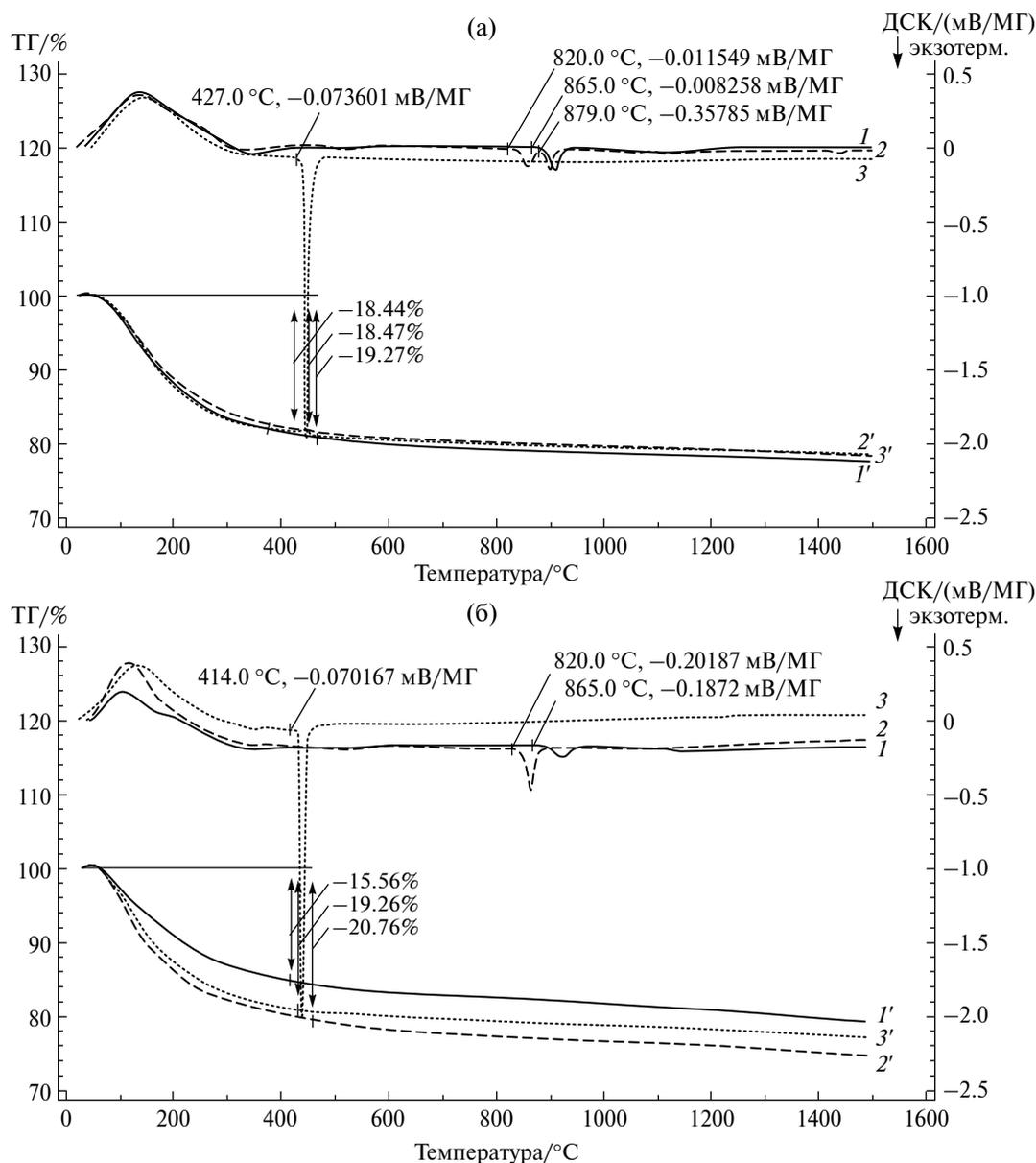


Рис. 6. Кривые ДСК порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где x : 0.0 (1, сплошная), 0.5 (2, штриховая) и 1.0 (3, пунктирная); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3'): (а) – полученные соосаждением, (б) – полученные в микрореакторе.

Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4\text{-}x\text{ZrO}_2$, спеченных при температурах 1000 и 1300 °C (по 24 ч), в зависимости от способа синтеза исходных порошков приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что для всех керамических образцов, полученных спеканием порошков, синтезированных в микрореакторе, значения микротвердости выше. Это, по-видимому, связано с более высокой дисперсностью исходных порошков, подвергнутых спеканию –

порошки обладают большой удельной поверхностью и, следовательно, лучшей спекаемостью (рис. 5, табл. 1).

Высокую дисперсность исходных порошков можно подтвердить и с помощью электронной микроскопии в проходящем свете (рис. 10).

Так, в образце, полученном обратным осаждением (рис. 10а), изредка встречаются кристаллические частицы размером до 5 нм, но в основном фаза существенно более мелкая – удается выделить частицы 1.5–2 нм. Межплоскостное рассто-

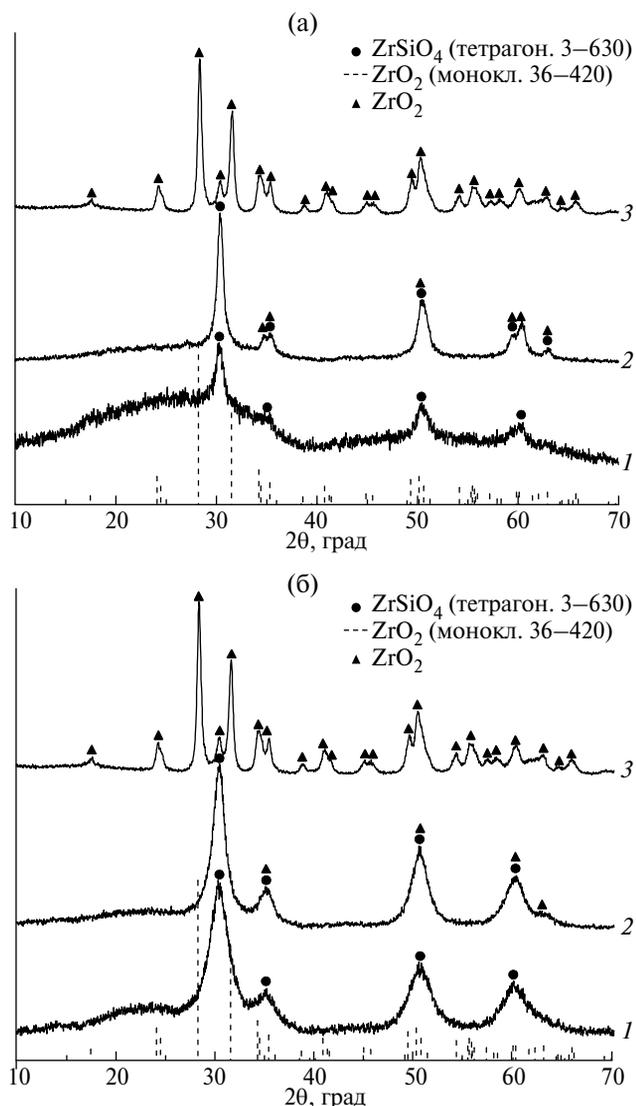


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0(1); 0.5(2); 1.0(3)$, после термообработки при 850°C : (а) – соосаждение (2 ч); (б) – в микрореакторе (12 ч).

яние около 2.9 \AA , что скорее подходит кубической модификации ZrO_2 . В образце, синтезированном в микрореакторе, наблюдаются частицы только малого размера, до 2 нм. При этом межплоскостные расстояния несколько больше, ближе к 3.15 \AA . Можно предположить, что в этом образце больше моноклинной модификации ZrO_2 . Циркон непосредственно в кристаллическом виде, по-видимому, на снимках не наблюдается, хотя с учетом погрешности кое-какие из наблюдаемых наночастиц могут к нему относиться (основные плоскости (200) с периодом 3.30 \AA).

Таким образом, судя по результатам просвечивающей электронной микроскопии, порошок состава $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, полученный в микрореакторе, имеет более высокую дисперсность, что хорошо согласуется с рис. 5 и данными табл. 1.

Поверхность разрушения керамических образцов ZrSiO_4 , $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и ZrO_2 , спеченных при 1300°C в течение 24 ч, показана на рис. 11. Эти результаты опубликованы в [33]. В этой публикации поверхность разрушения керамического композита $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ (рис. 11б) авторы сравнили с СЭМ-изображением керамического композита состава $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$, полученного спеканием при 1400°C в [34]. Авторы работы [34] отметили наличие неопределенной формы зерен, принадлежащих циркону, и более мелких зерен, принадлежащих оксиду циркония (по анализу в отраженных электронах). Кроме того, СЭМ-изображения керамических образцов ZrSiO_4 и $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ (рис. 11а,б) совпали с СЭМ-изображениями цирконовой керамики, содержащей 1 и 15 мас. % ZrO_2 , в которой также наблюдались зерна циркона неопределенной формы [35]. Мелкодисперсные зерна, по данным энергодисперсионного анализа, содер-

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, после спекания при 1000 и 1300°C (по 24 ч), в зависимости от способа синтеза исходных порошков

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, $^\circ\text{C}$			
	1000		1300	
	соосаждение	микрореакторный	соосаждение	микрореакторный
ZrSiO_4	7.6	7.9	17.9*	18.4
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$	6.9	7.2	13.3*	16.6
ZrO_2	7.2	7.6	15.9	18.3

*Присутствие небольшого количества SiO_2 после спекания при 1300°C порошков, полученных соосаждением.

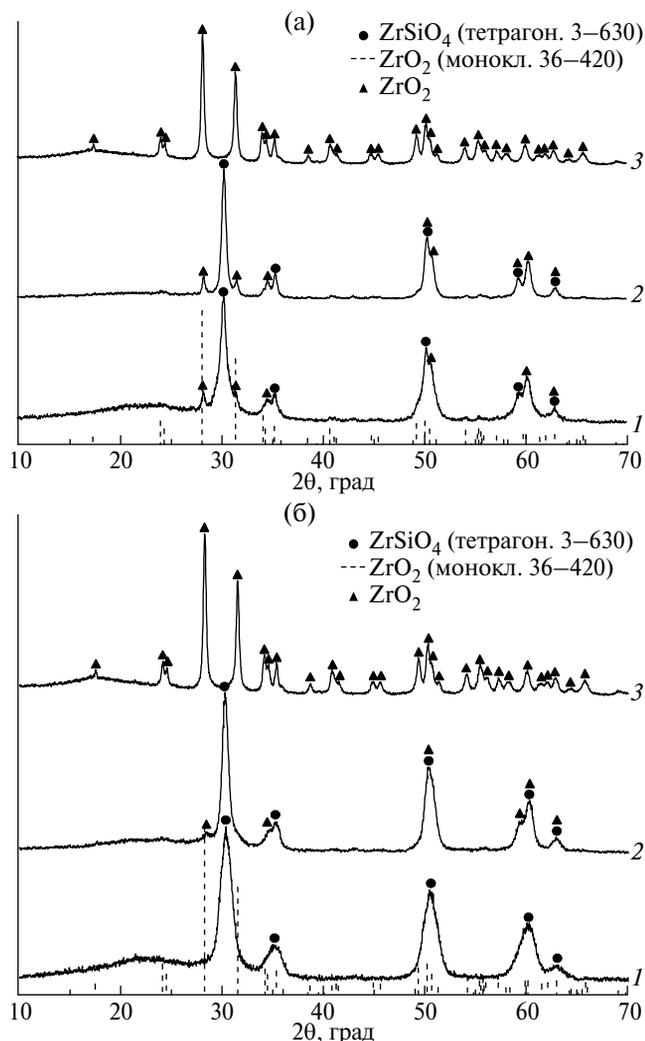


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0$ (1); 0.5 (2); 1.0 (3), после термообработки при 1000°C 24 ч: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

жали ZrO_2 и SiO_2 , последние как результат частичного разложения циркона [35].

Кривые дилатометрии некоторых керамических образцов показаны в сравнении на рис. 12. Из хода кривых 1 на рис. 12а–12б следует, что циркон при спекании дает заметную усадку после 1200°C . Перегиб на кривой дилатометрии ZrO_2 около 1200°C (рис. 12а–12б, кривые 3) соответствует переходу моноклинной формы в тетрагональную. Наибольшая усадка происходит в интервале $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Средняя величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для ZrSiO_4 в интервале $200\text{--}1000^\circ\text{C}$, как и в случае соосаждения ($-4.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), составляет $-3.9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (рис. 12а–12б, кривые 1). Близкое значение ТКЛР ($4.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) отмечали

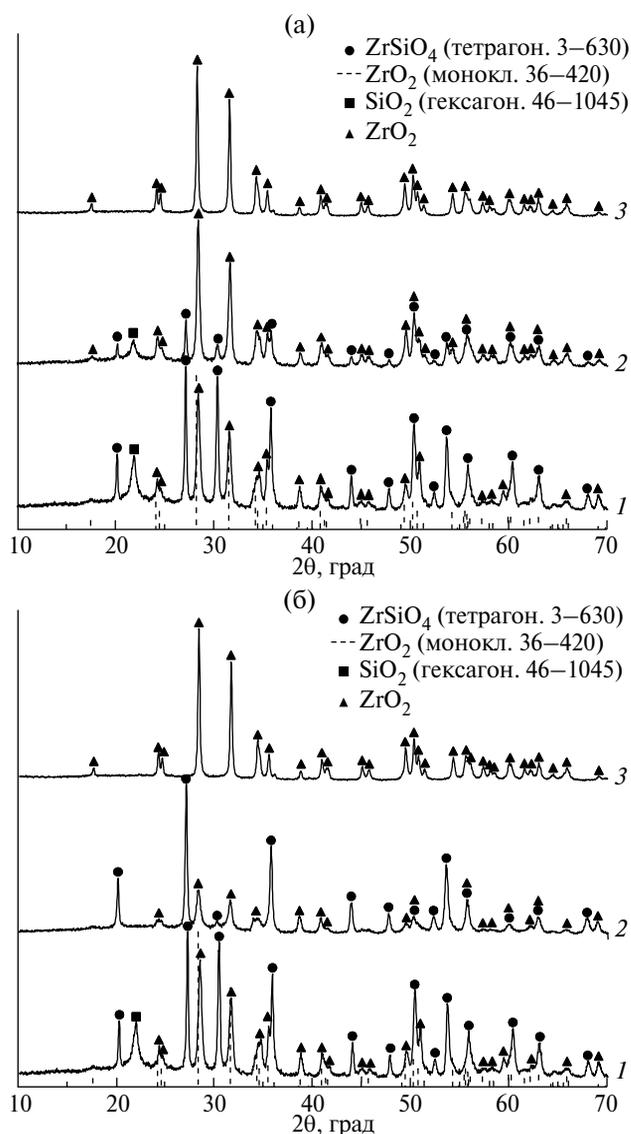


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0$ (1); 0.5 (2); 1.0 (3), после термообработки при 1300°C 24 ч: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

авторы статей [36, 37] для ZrSiO_4 в интервале от комнатной температуры до 1400°C . Для композита $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ средняя величина ТКЛР в интервале $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ составляет $-12.2 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ в случае микрореакторного синтеза и $-13.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ в случае соосаждения.

По мнению авторов работы [38], именно композитная керамика, а не однофазная, будет более востребована в качестве матриц для иммобилизации ВАО из-за сложности состава жидких отходов (которые потом будут отверждены). Авторы этой работы полагают, что каждая из фаз, составляющая композит, благоприятна для размещения в ней примесных нуклидов.

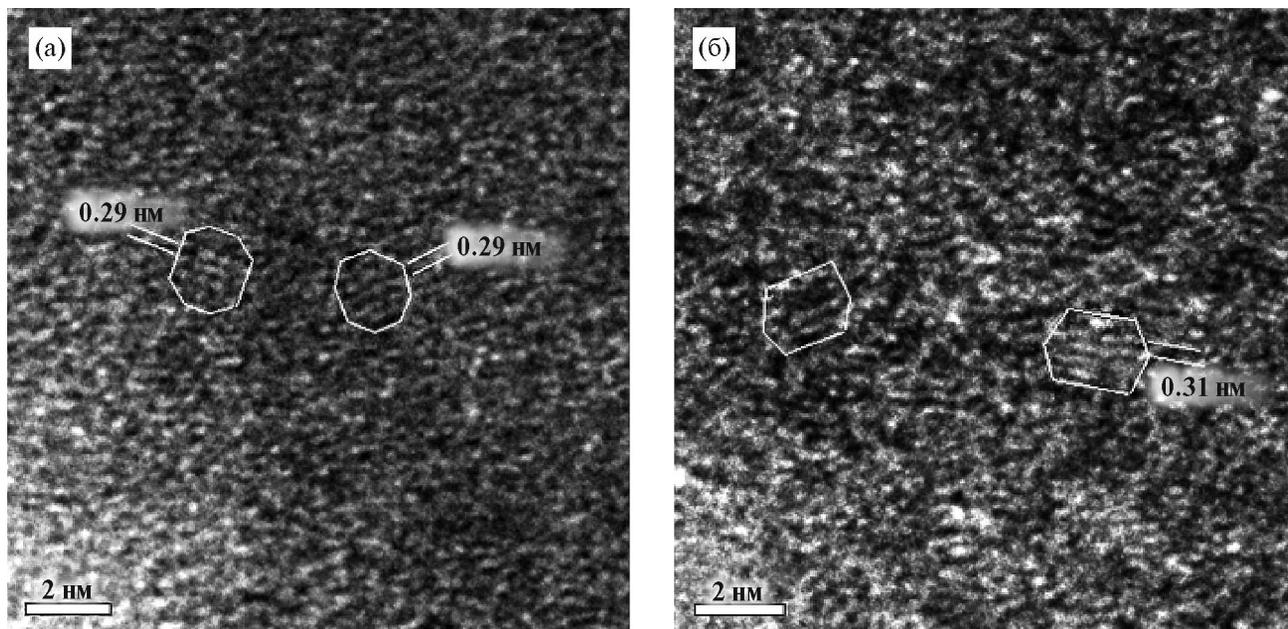


Рис. 10. Электронные снимки порошков состава $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$: (а) – обратное осаждение; (б) – микро-реакторный синтез.

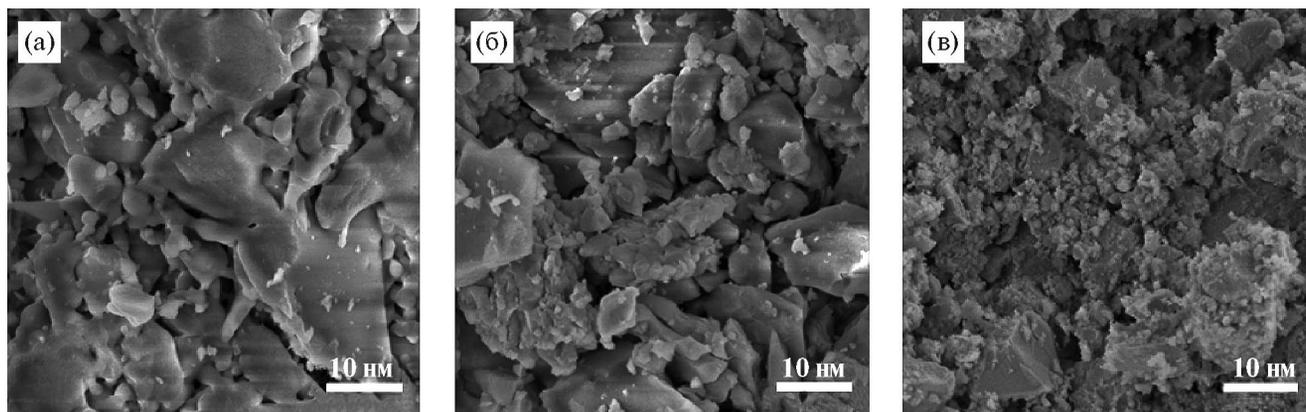


Рис. 11. СЭМ-изображения поверхности разрушения керамических образцов после спекания при 1300°C 24 ч: (а) – ZrSiO_4 , (б) – $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, (в) – ZrO_2 , по данным [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен золь-гель синтез порошков-прекурсоров циркона, оксида циркония и композита на их основе двумя способами – обратным осаждением, а также микрореакторным методом в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов. Использование микрореактора для синтеза порошков-прекурсоров позволило более полно провести реакцию между исходными компонентами, получить порошки с более высокой удельной поверхностью, что улучшило их спекаемость. Показано, кроме того, что циркон, полученный в микрореакторе, является более

стабильным при температуре 1000°C вследствие полноты прошедшей реакции в момент синтеза, а композит $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, также полученный в микрореакторе, является более стабильным при 1300°C , хотя сам циркон при этой температуре частично разложился. Применение микрореакторного синтеза порошков-прекурсоров позволило повысить значения микротвердости всех керамических образцов после их спекания в интервале температур $1000-1300^\circ\text{C}$. Таким образом, благодаря высокому качеству микросмешения, достигаемому в двухступенчатом микрореакторе микро-ВСА-2 с интенсивно закрученными потоками реагентов, удается достичь высокой полноты протекания реакции,

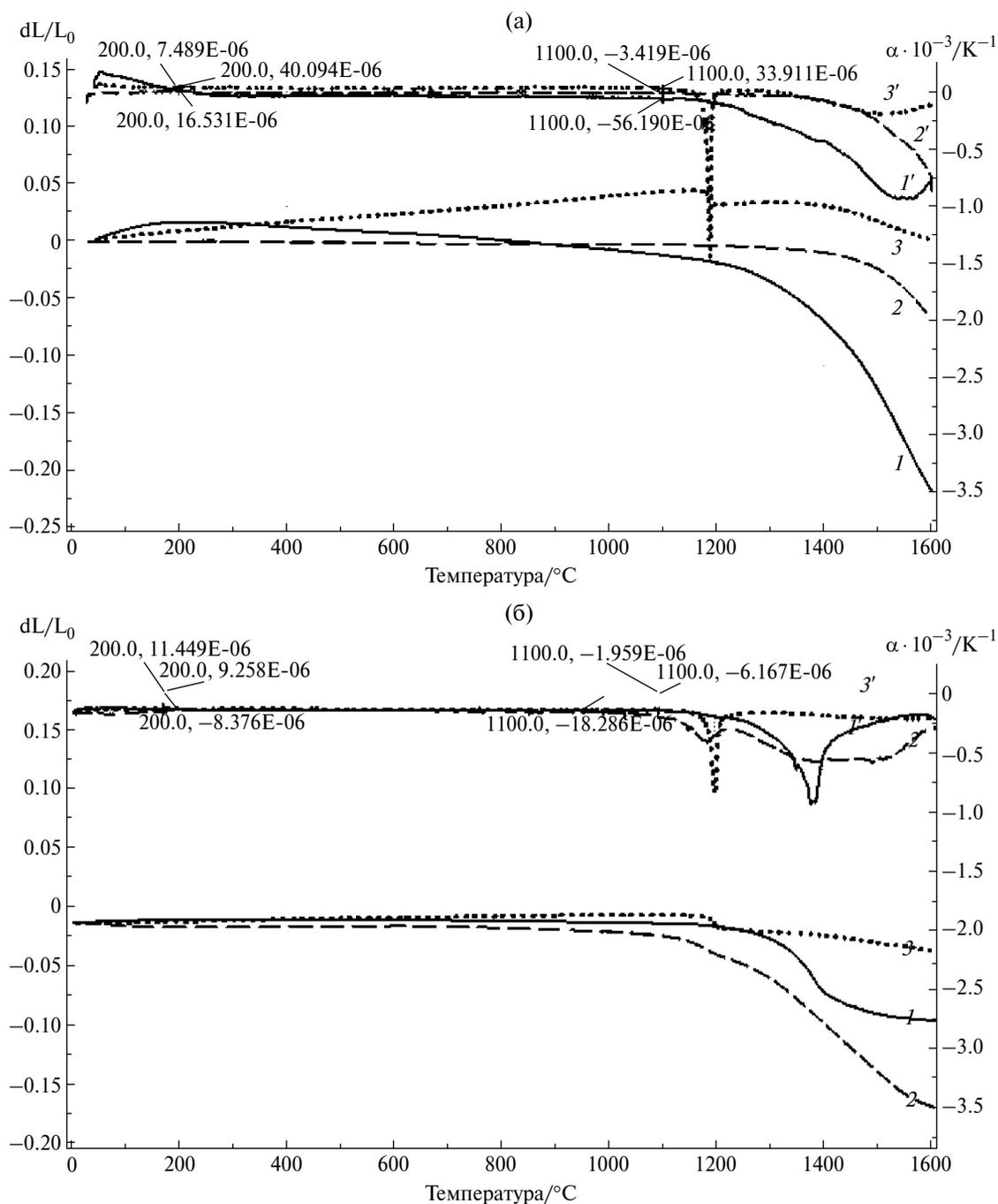


Рис. 12. Кривые дилатометрии керамических образцов $ZrSiO_4$ (1, сплошная), $0.5ZrSiO_4-0.5ZrO_2$ (2, штриховая) и ZrO_2 (3, пунктирная) и соответствующие кривые ТКЛР в интервале 100–1500°C (1', 2', 3'): (а) – из порошков, полученных соосаждением; (б) – полученных микрореакторным синтезом.

а также осуществить непрерывный двухстадийный синтез в одном микроаппарате.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России. Исследования выполнял Д.А. Кириленко, д.ф.-м.н., вед.н.с. Лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00378).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	константа;
X_s	индекс сегрегации;
ϵ	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг;
τ	время микросмешения, с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Liang T. Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194.
2. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, Materials for Engineering, 2011. V. 1.
3. Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Am. Mineralog. 2010. V. 95. P. 229.
4. Ding Y., Lu X., Dan H., Shu X., Zhang S., Duan T. Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10044.
5. Thandalam S.K., Ramanathan S., Sundarajan S. Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles ($ZrSiO_4$) reinforced metal matrix composites (MMCs): A review // J. Mater. Res. Tech. 2015. V. 4. № 3. P. 333.
6. Бураков Б.Е. Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов. // Дисс. ... докт. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2012.
7. Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. V. 412: Symposium V – Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, 1995. P. 33.
8. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638.
9. Fedorenko N.Y., Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A., Mjakin S.V. Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // Ceram. Int. 2022. V. 49. № 9. P. 13006.
10. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония // Физ. хим. стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 522. [Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P. Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. № 5. P. 503.]
11. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and co-precipitation in continuous microreactors with swirled flows and microreactors with impinging swirled flows // Inorganics. 2023. V. 11. № 2. P. 49.
12. Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline $BiFeO_3$ // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14. № 1. P. 120.
13. Буляница А.Л., Белоусов К.И., Евстратов А.А. Применение аналитических решений для оценки вариативности распределения концентраций компонентов специфических реакций в микрофлюидных системах // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 105. [Bulyanitsa A.L., Belousov K.I., Evstrapov A.A. Using analytical solutions to evaluate the variability of the distribution of concentrations of the components of specific reactions in microfluidic systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 17.]
14. Kawase M., Suzuki T., Miura K. Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 18–20. P. 4875.
15. Marchisio D.L., Barresi A.A., Garbero M. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2002. V. 48. № 9. P. 2039.
16. Marchisio D.L., Rivautella L., Barresi A.A. Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2006. V. 52. № 5. P. 1877.
17. Bałdyga J., Orściuch W. Closure problem for precipitation // Trans. Inst. Chem. Engineers. 1997. V. 75. № 2. P. 160.
18. Schwarzer H.-C., Peukert W. Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2004. V. 50. № 12. P. 3234.
19. Vacassy R., Lemaître J., Hofmann H., Gerlings J.H. Calcium carbonate precipitation using new segmented flow

- tubular reactor // *AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.)* 2000. V. 46. № 6. P. 1241.
20. *Patil S., Kate P.R., Deshpande J.B., Kulkarni A.A.* Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. Article number 128711.
 21. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena, Second Ed. Oxford, UK: Elsevier, 2004.
 22. *Abiev R.Sh., Almiashева O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V.* Microreactor synthesis of nanosized particles: The role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // *Chem. Eng. Res. & Des.* 2022. V. 178. P. 73.
 23. *Абиев Р.Ш.* Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339. [*Abiev R.Sh.* Chemical and biochemical reactors for controlled synthesis of organic and inorganic compounds // *Rus. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. № 11. P. 1653.
 24. *Falk L., Commenge J.-M.* Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. № 1. P. 405.
 25. *Абиев Р.Ш.* Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. Патент 2748486 РФ. 2021.
 26. *Абиев Р.Ш., Макушева И.В.* Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // *Теор. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 137. [*Abiev R.Sh., Makusheva I.V.* Effect of macro- and micromixing on processes involved in solution synthesis of oxide particles in high-swirl microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 2. P. 141.]
 27. *Abiev R.Sh., Makusheva I.V.* Energy dissipation rate and micromixing in a two-step micro-reactor with intensively swirled flows // *Micromachines.* 2022. V. 13. № 11. P. 1859.
 28. *Фролов А.С., Войнов Н.А., Богаткова А.В., Земцов Д.А., Жукова О.П.* Сопротивление тангенциальных завихрителей с прямыми стенками каналов // *Хим. хим. технолог.* 2021. Т. 55. № 5. С. 602. [*Frolov A.S., Voinov N.A., Bogatkova A.V., Zemtsov D.A., Zhukova O.P.* Resistance of tangential swirlers with rectilinear channel walls // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 5. P. 914.]
 29. *Заплишний В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводное В.С.* Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // *Известия Высших учебных заведений: Хим. хим. технолог.* 1991. Т. 34. № 6. С. 4. [*Zaplishny V.N., Stroganov A.M., Skorodievskaya L.A., Stroganov V.M., Kotlyarov I.S., Zavadnoe V.S.* Kataliticheskiy gidroliz alkoksisilanov i poluchenie gidroizolyatsionnykh materialov na ikh osnove // *Izvestiya Vysshih Uchebnykh Zavedeniy: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 1991. V. 34. № 6. P. 4.]
 30. *Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М.* Получение пленок SiO₂ золь-гель методом и их свойства // *Труды Белорусского государственного технологического университета. (Труды БГТУ) № 3. Химия и технология неорганических веществ.* 2003. № 11. С. 92. [*Murashkevich A.N., Kamlyuk T.V., Zharskiy I.M.* Preparation of SiO₂ films by sol-gel method and their properties // *Trudy Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. № 3. Khimia i Tekhnologia Neorganicheskikh Veshchestv.* 2003. № 11. P. 92.]
 31. *Rakhimova O.V., Magomedova O.S., Tsyganova T.* Investigation of hydrolytic polycondensation in systems based on tetraethoxysilane by DK-spectrophotometry method // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 419.
 32. *Xiong X.-B., Ni X.-Y., Li Y.-Y., Chu C.-C., Zou J.-Z., Zeng X.-R.* A novel strategy for preparation of Si-HA coatings on C/C composites by chemical liquid vaporization deposition/hydrothermal treatments // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. № 1. Article number 31309.
 33. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Акатов А.А.* Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония // *Новые огнеупоры.* 2023. № 9. С. 28. [*Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P., Akatov A.A.* Ceramic composites based on zircon and zirconium dioxide // *Refract. Ind. Ceram.* 2024. V. 64. № 5. P. 492.]
 34. *Ding Y., Jiang Z., Li Y., Tang Y., Li J., Dong X., Dan H., Yang Y., Duan T.* Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon (ZrO₂/ZrSiO₄) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 2190.
 35. *Antsiferov V.N., Kul'met'eva V.B., Porozova S.E., Krokhaleva E.G.* Effect of nanodispersed zirconium dioxide on the consolidation and properties of a zircon-based ceramic // *Refract. Ind. Ceram.* 2011. V. 52. № 2. P. 151.
 36. *Abajo C., Jimenez-Morales A., Torralba J.M.* New processing route for ZrSiO₄ by powder injection moulding using an eco-friendly binder system // *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.* 2015. V. 54. № 3. P. 93.
 37. *Musyarofah N.R., Muwqaqor N.F., Saukani M., Kuswoyo A., Triwikantoro P.S.* Phase study of SiO₂-ZrO₂ composites prepared from polymorphic combination of starting powders via a ball-milling followed by calcination // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. V. 817. № 1. Article № 012033.
 38. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // *J. Adv. Ceramics.* 2012. V. 1. № 3. P. 194.

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ОДНИМ АССОЦИИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ

©2024 г. В. А. Лотхов*, С. Я. Квашнин, А. В. Полковниченко**, Н. Н. Кулов

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

**e-mail: vlotk2011@mail.ru*

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

Поступила в редакцию 13.11.2023.

После доработки 13.05.2024

Принята в печать 01.08.2024

При моделировании фазового равновесия жидкость – пар зачастую не учитывают реальную структуру раствора, принимая мономолекулярную структуру веществ. В работе предложен экспериментальный комбинированный метод определения молекулярной массы ассоциированных компонентов и степени их ассоциации. Метод включает несколько стадий. На первой стадии экспериментальным путем находят мольную теплоту парообразования вещества по данным о зависимости давления пара от температуры. На второй стадии экспериментально определяют массовую теплоту парообразования вещества. На третьей стадии на основе этих данных вычисляют молекулярную массу вещества из отношения массовой теплоты парообразования к мольной. На примере системы вода – уксусная кислота показано образование молекулярных комплексов уксусной кислоты как в паровой, так и жидкой фазах и их влияние на фазовое равновесие.

Ключевые слова: дистилляция, ректификация, фазовое равновесие жидкость – пар, ассоциация компонентов, степень ассоциации

DOI: 10.31857/S0040357124050048 **EDN:** WDKJMF

ВВЕДЕНИЕ

Определение условий фазового равновесия между сосуществующими фазами составляет надежную основу расчета предельных показателей технологических процессов и движущих сил, определяющих кинетику этих процессов. Знание закономерностей парожидкостного равновесия как в бинарных, так и в многокомпонентных системах необходимо также для понимания механизма процесса [1], развития и усовершенствования универсальных методов разделения, к которым можно отнести в первую очередь дистилляцию и ректификацию. Они широко применяются в нефтехимической промышленности для получения многих продуктов сложного состава и получения индивидуальных веществ из воздуха, разделения изотопов и изомеров. В последнее время все в большем масштабе находит применение ректификация, сопровождаемая химическим взаимодействием компонентов. Вместе с целенаправленными реакциями в системе протекают химические взаимодействия между одинаковыми (ассоциация) или разнородными

(сольватация) молекулами. Это приводит к тому, что свойства парожидкостной системы существенно усложняются. Наглядным примером служат результаты изучения фазового равновесия жидкость – пар в системах вода – уксусная кислота и вода – пропионовая кислота [2].

В монографии Уэйлеса [3] отмечено, что пары муравьиной и уксусной кислот при температуре, немного превышающей точку кипения при атмосферном давлении, бимолекулярны. Отклонение параметров растворов полярных веществ от идеальных растворов часто является результатом ассоциаций. В качестве примера приведены относительные молекулярные массы уксусной кислоты, крезола, нитробензола в растворе бензола. При этом отмечается, что степень ассоциации зависит от растворителя.

Поскольку аналитический состав отражает суммарное число свободных и связанных мономолекулярных частиц во всех присутствующих молекулярных образованиях, расчет без учета ассоциации может приводить к грубым ошибкам в значениях термодинамических функций системы [4]. Для расчета неидеальности паровой

фазы, обусловленной ассоциацией, предложена дырочная решеточная квазихимическая модель. Авторами этой работы показано, что эта модель успешно описывает данные по равновесию жидкость – пар в системах уксусная кислота – алкан.

В справочнике [5] в многочисленных таблицах, например, для системы вода – уксусная кислота (табл. 276–292), приведены данные о парожидкостном равновесии в широком диапазоне изменения концентраций, температур и давлений, из которых следует, что низкокипящий компонент вода ($T_{\text{к}}^{\text{Вода}} = 100^\circ\text{C}$, $H^{\text{Вода}} = 9717$ кал·моль⁻¹) имеет более высокую теплоту испарения, чем высококипящий компонент уксусная кислота ($T_{\text{к}}^{\text{УК}} = 117.9^\circ\text{C}$, $H^{\text{УК}} = 5660$ кал·моль⁻¹) [6]. Этот результат находится в противоречии с термодинамическим уравнением Клаузиуса-Клапейрона (1). Аналогичную картину можно наблюдать и для других бинарных и многокомпонентных систем, содержащих компоненты, обладающие активными водородными связями.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}, \quad (1)$$

где P – давление, мм рт. ст.; T – температура, К; L – удельная теплота фазового перехода, кал·моль⁻¹; ΔV – изменение удельного объема тела при фазовом переходе, см³.

В результате теоретического анализа процесса периодической дистилляции бинарной смеси вода – уксусная кислота, основываясь на диаграмме Понсона – Савари, авторы [7] пришли к ошибочному заключению, что теплота испарения кубовой жидкости снижается, в то время как она обогащается тяжелокипящим компонентом. Причина состоит в том, что при построении диаграммы Понсона – Савари не учтена ассоциация уксусной кислоты.

Цель настоящей работы – выяснение степени ассоциации и изучение ее воздействия на фазовую диаграмму жидкость – пар на примере бинарной смеси вода – уксусная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (1) является основным уравнением, связывающим скрытую теплоту фазового превращения с температурой, равновесным давлением и объемами сосуществующих фаз. На этом уравнении основан метод определения мольной теплоты фазового перехода (H_M) при равновесии двух фаз в однокомпонентных системах, которое в интегральной форме имеет следующий вид:

$$\ln(P) = -\frac{H_M}{RT} + const, \quad (2)$$

где P – давление, мм рт. ст.; H_M – мольная те-

плота испарения, кал·моль⁻¹; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная 1.987 кал·моль⁻¹·К⁻¹; $const$ – постоянная интегрирования.

Уравнение (2) в координатах $\ln(P)$ против $1/T$ представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой равен H_M/R . В данном случае принимаем, что мольная энтальпия не зависит от давления при постоянной температуре.

В лабораторной практике часто применяют также другой метод для определения массовой теплоты испарения (H_W). Конденсацию пара осуществляют в калориметре. Теплота испарения передается хладагенту. Измеряя расход хладагента и его температуру, а также массу сконденсированного пара, находят удельную массовую теплоту испарения.

Проводя измерения энтальпий испарения первым и вторым методами для одной и той же жидкости, получим значения H_M и H_W . Отношение H_M/H_W дает значение молекулярной массы исследуемого вещества (M_a). Степень ассоциации (f_a), как правило, вычисляют как отношение найденного в опыте свойства жидкости к свойству, которым она обладала бы в мономолекулярном состоянии:

$$f_a = M_a/M, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса компонента в мономолекулярном виде, г·моль⁻¹; $M_a = H_M/H_W$ – молекулярная масса ассоциированного компонента, г·моль⁻¹; H_M – мольная теплота испарения, кал·моль⁻¹; H_W – массовая теплота испарения, кал·г⁻¹.

Значения степеней ассоциации низкомолекулярных карбоновых кислот содержатся в табл. 1. В ней же для сравнения приведены рассчитанные молекулярные массы тетраоксида углерода, н-гептана и воды. В последнем столбце табл. 1 приведены значения теплот парообразования при нормальной температуре кипения, заимствованные из базы данных по свойствам, содержащейся в книге Рида, Праусница и Шервуда [6]. К сожалению, эти значения не согласуются со значениями, рассчитанными по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (1) с использованием коэффициентов уравнения Антуана, находящихся в этой же базе данных. По-видимому, эти авторы не учитывают реальную структуру жидкости, принимая ее для всех веществ мономолекулярной. Значения H_M , определенные по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (1), приведены в пятом столбце табл. 1. Значения H_W заимствованы из работ [8, 9].

В восьмом столбце приведены значения степеней ассоциации карбоновых кислот, найден-

Таблица 1. Значения мольной теплоты парообразования, определенной по формуле Клаузиуса-Клапейрона (1), и степеней ассоциации

Вещество	M , г·моль ⁻¹	T_k , °C	$H_W^{[8,9]}$, кал·моль ⁻¹	$H_M^{ур.(1)}$, кал·г ⁻¹	$M_a = \frac{H_M^{ур.(1)}}{H_W^{[8,9]}}$, г·моль ⁻¹	$f_a = \frac{M_a}{M}$	$f_a^{[10]}$	$H_M^{[6]}$, кал·моль ⁻¹
Муравьиная кислота	46	100.6	118.2	8325	70.4	1.53	4.17	5240
Уксусная кислота	60	117.9	93.1	9489	101.9	1.70	2.48	5660
Пропионовая кислота	74	141.1	98.8	11263	114.0	1.54	1.82	7311
Масляная кислота	88.1	163.2	114.0	12477	109.4	1.24	-	10400
CCl ₄	153.8	76.5	46.0	7075	153.8	1.00	-	7458
н-гептан	100	98.4	75.7	8167	107.9	1.08	-	7576
Вода	18	100.0	539.0	10014	18.6	1.03	-	9717

ные экспериментальным путем на основе температурной зависимости вязкости жидкости. Диапазон изменения температур находился в интервале от 10 до 40°C [10].

В случае уксусной кислоты при 118°C и 0.94 атмосферного давления объем, вычисленный по закону идеального газа на основе молекулярной массы, равной 60 г·моль⁻¹, в 1.65 раза больше объема, определенного в опыте ([11], с. 212). Экспериментальное определение молекулярной массы муравьиной кислоты при 30°C и 760 мм рт. ст. на основе уравнения Клапейрона-Менделеева (4) позволило найти степень ассоциации, равной 1.88 [12]:

$$PV = \frac{m}{M} RT. \tag{4}$$

Методами потенциометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии проведено экспериментальное исследование реакции ассоциации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Показано, что как в паровой, так и в жидкой фазах доминантной формой существования муравьиной и уксусной кислот является димерная форма [13]. Результаты рассмотренных выше исследований согласуются с данными настоящей работы, найденными комбинированным методом. Экспериментально найденные значения константы рав-

новесия реакции ассоциации (K_P) уксусной кислоты содержатся в табл. 2:

$$K_P = \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}^2}, \tag{5}$$

где P – парциальное давление, мм рт. ст.; B_1 – мономерная форма; B_2 – димерная форма.

Температурная зависимость K_P может быть описана уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{6}$$

В результате обработки содержащихся в табл. 2 экспериментальных данных в диапазоне изменения температуры от 40 до 118°C получена формула:

$$K_P = 9.97 \times 10^{-11} e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \tag{7}$$

где $\Delta H = 14248$ – теплота реакции ассоциации, кал·моль⁻¹.

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из компонента А (вода) и В (уксусная кислота) (рис. 1). Между молекулами В происходит химическое взаимодействие, приводящие к образованию ассоциированных компонентов как в жидкости, так и паровой фазах. Константа

Таблица 2. Зависимость константы равновесия реакции ассоциации уксусной кислоты от температуры

T , К	313.2	315.2	333.2	353.2	354.1	391.2
K_P	0.885	0.658	0.191	0.045	0.041	0.010
Источник	[2]	[8]	[2]	[2]	[8]	н р*

* Настоящая работа.

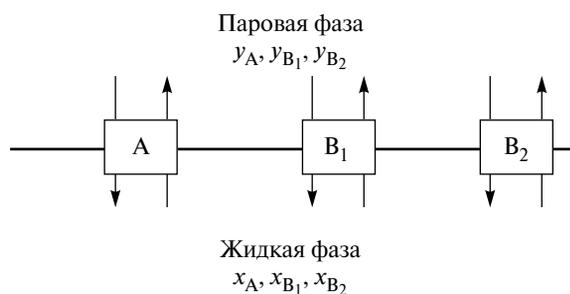


Рис. 1. Схема химического и фазового пар – жидкость равновесий в бинарной системе вода (A) – уксусная кислота в мономолекулярном (B_1) и димолекулярном (B_2) состояниях.

равновесия реакции ассоциации в паровой фазе равна $K_y = y_{B_2} / y_{B_1}^2$, в жидкой фазе –

$$K_x = x_{B_2} / x_{B_1}^2.$$

Для расчета мольных концентраций компонентов в сосуществующих равновесных жидкой (x) и паровой (y) фазах (исходя из массовых долей, определенных в опытах, поскольку априори молекулярные веса не всегда известны) воспользуемся системой уравнений, включающих два уравнения материального баланса, выраженных в мольных и массовых единицах измерения концентрации

$$\begin{aligned} x_A + x_{B_1} + x_{B_2} &= 1, \\ W_A &= \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_{B_1} M_{B_1} + x_{B_2} M_{B_2}}, \end{aligned} \quad (8)$$

и уравнения равновесия реакции ассоциации

$$x_{B_2} = K_x x_{B_1}^2, \quad (9)$$

где K_x – константа реакции ассоциации компонента в жидкости.

В результате решения этой системы уравнений получим:

$$x_{B_1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (10)$$

Таблица 3. Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – пар в системе вода (A) – уксусная кислота (B) [14] и результаты расчета равновесных концентраций по уравнениям и коэффициентов относительной летучести

$(W_A)_l$	$(W_A)_v$	$T, ^\circ\text{C}$	x_{B_1}	x_{B_2}	x_A	y_{B_1}	y_{B_2}	y_A	α_{AB}	α_{AB}^{id}
0.106	0.174	108	0.191	0.40	0.410	0.163	0.292	0.545	1.73	1.80
0.286	0.346	104.4	0.133	0.232	0.634	0.107	0.150	0.743	1.67	1.79
0.442	0.586	101.9	0.084	0.106	0.809	0.070	0.072	0.858	1.43	1.78
0.619	0.719	101.3	0.057	0.050	0.893	0.044	0.030	0.927	1.50	1.78
0.745	0.815	100.9	0.040	0.025	0.936	0.030	0.014	0.956	1.49	1.78
0.919	0.939	100.2	0.014	0.003	0.983	0.010	0.002	0.988	1.43	1.77

где $a = \frac{M_{B_2}}{M_A} - q$; $b = \frac{M_{B_1}}{M_A} - q$; $c = q$; $q = 1 - \frac{1}{W_A}$.

Такие же расчеты были выполнены по аналогичным уравнениям для паровой фазы.

Результаты расчета фазового равновесия жидкость – пар в бинарной системе вода – уксусная кислота по приведенным выше уравнениям содержатся в табл. 3 и 4. В первых трех столбцах указанных таблиц приведены первичные экспериментальные данные авторов работ [14, 15]. В них также показаны вычисленные равновесные концентрации компонентов в фазах и коэффициенты относительной летучести.

Если считать, как авторы И. Пригожин и Р. Дефей [16], что раствор состоит из мономерных молекул и ассоциатов, то, согласно определению, исключаются из рассмотрения те взаимодействия между молекулами, которые достаточно сильны, чтобы привести к ассоциации. В этом случае систему можно рассматривать приблизительно идеальной. Отклонения от идеальности будут обусловлены лишь различием в размерах и форме мономеров и димеров. В табл. 3 и 4 в десятом и одиннадцатом столбцах приведены результаты сравнения идеальных α^{id} коэффициентов относительной летучести с опытными (α) значениями коэффициентов относительной летучести, в которых учтены ассоциативные химические взаимодействия. Можно заметить хорошее соответствие между коэффициентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено воздействие степени ассоциации на фазовую диаграмму жидкость – пар на примере бинарной смеси вода – уксусная кислота. Очевидно, область влияния реакции ассоциации на фазовое равновесие жидкость – пар не ограничи-

Таблица 4. Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – пар в системе вода (А) – уксусная кислота (В) [15] и результаты расчета равновесных концентраций по уравнениям и коэффициентов относительной летучести

$(W_A)_l$	$(W_A)_v$	$T, ^\circ\text{C}$	x_{B_1}	x_{B_2}	x_A	y_{B_1}	y_{B_2}	y_A	α_{AB}	α_{AB}^{id}
масс. д.			мол. д.							
0.01	0.021	116.3	0.289	0.633	0.077	0.281	0.595	0.125	1.71	1.83
0.03	0.058	113.4	0.258	0.575	0.167	0.237	0.484	0.279	1.93	1.82
0.05	0.090	111.5	0.235	0.524	0.244	0.211	0.421	0.369	1.81	1.81
0.10	0.164	108.4	0.193	0.412	0.395	0.168	0.311	0.521	1.67	1.80
0.15	0.229	106.5	0.167	0.331	0.504	0.139	0.235	0.626	1.65	1.80
0.20	0.291	105.3	0.145	0.269	0.587	0.121	0.186	0.693	1.59	1.79
0.25	0.353	104.3	0.128	0.221	0.651	0.105	0.149	0.746	1.57	1.79
0.30	0.417	103.6	0.114	0.182	0.704	0.091	0.114	0.785	1.63	1.78
0.40	0.524	102.6	0.092	0.125	0.783	0.072	0.077	0.851	1.59	1.78
0.50	0.610	101.8	0.074	0.085	0.841	0.058	0.052	0.889	1.51	1.78
0.60	0.692	101.2	0.059	0.055	0.885	0.046	0.033	0.921	1.50	1.78
0.70	0.777	100.8	0.045	0.033	0.921	0.035	0.019	0.946	1.50	1.78
0.80	0.854	100.5	0.032	0.017	0.951	0.025	0.010	0.965	1.42	1.78
0.90	0.930	100.3	0.017	0.005	0.978	0.012	0.002	0.986	1.58	1.77

вается низкомолекулярными карбоновыми кислотами. Это влияние распространяется на бинарные и многокомпонентные системы, содержащие компоненты, обладающие способностью образовывать между собой водородные связи.

Существенное влияние степени ассоциации можно ожидать на последовательность выделения фракций различного состава и на предельно возможные составы фракций, а также оно может проявляться при технологических расчетах процессов разделения на материальные и тепловые балансы, явления переноса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01164 (<https://rscf.ru/project/23-79-01164/>).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

const	постоянная интегрирования
f_a	степень ассоциации
ΔH	теплота реакции ассоциации, кал·моль ⁻¹
H_M	мольная теплота испарения, кал·моль ⁻¹
H_W	массовая теплота испарения, г·моль ⁻¹
K_p	константа равновесия реакции ассоциации
K_x	константы равновесия реакции ассоциации в жидкой фазе
K_y	константы равновесия реакции ассоциации в паровой фазе
L	удельная теплота фазового перехода, кал·моль ⁻¹

M	молекулярная масса компонента в мономолекулярном виде, г·моль ⁻¹
M_a	молекулярная масса ассоциированного компонента, г·моль ⁻¹
m	масса, г
P	давление, мм рт. ст.
R	универсальная газовая постоянная, 1.987 кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
T	температура, К (°C)
V	объем, см ³
ΔV	изменение удельного объема тела при фазовом переходе, см ³
W	концентрация компонента, масс. д.
x	концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.
y	концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.

$$\alpha = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \quad \text{коэффициент относительной летучести}$$

ИНДЕКСЫ

A, B	компоненты
B_1	мономерная форма компонента B
B_2	димерная форма компонента B
id	идеальный
l	жидкая фаза
v	паровая фаза
к	кипение
эксп.	эксперимент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stichlmair J.S., Klein H., Rehfeldt S.* Distillation: Principles and Practice. 2nd Edition. Wiley-AICHE. 2021.
2. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
4. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
5. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
7. *Vinous H., Zahid U., Bellagi A.* Batch distillations of mixtures containing water and acetic acid: experimental and theory // *Advances in Engineering Research*. Nova Science Publishers, Inc. 2020. Vol. 36. P. 184.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1964.
9. *Гариков М.Г.* Зависимость теплоты испарения углеводородов от сил межмолекулярного взаимодействия // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 12. С. 18.
10. *Смородинов В.С.* Определение степени ассоциации молекул по температурной зависимости вязкости жидкостей // *Известия томского политехнического института им. С.М. Кирова*. 1970. Т. 63. С. 145.
11. *Додж Б.Ф.* Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. М.: Издательство иностранной литературы, 1950.
12. *Лунатов Д.А.* Динамика нестационарного испарения в условиях естественной конвекции в газовой фазе. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИФХИ им. Карпова, 2006.
13. *Шелудько О.Н.* Физико-химические аспекты димеризации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Краснодар.: Кубанский гос. технол. Университет, 2003.
14. *Garwin L., Hutchison K.E.* Separation of Acetic Acid and Water by Distillation. Effect of Calcium Chloride Addition // *Ind. Eng. Chem.* 1950. Vol. 42. No. 4. P. 727.
15. *Kirschbaum E.* Destillier- und Rektifiziertchnik. Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 1969.
16. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука., 1966.

УДК 66.094.3.097.66.081.6

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ПРИРОДНОГО ГАЗА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. В. Н. Бабак*, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцова, Ю. П. Квурт

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

*e-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024

После доработки 23.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Проведено моделирование паровой конверсии различных углеводородных смесей, в том числе природных и попутных нефтяных газов, в мембранном модуле с промышленным никелевым катализатором и фольгой из палладиевых сплавов с целью получения чистого водорода. Рабочей частью модуля являются две цилиндрические камеры, разделенные мембранной перегородкой. Верхняя камера вакуумирована, а в нижней поддерживается атмосферное давление. При равномерной подаче сырья по внешнему периметру нижней камеры проблема сведена к нахождению потоков водяного пара, окислов углерода, водорода, метана и его гомологов из решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Рассматривается широкий интервал температур $600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ при допустимых значениях отношений потоков водяной пар/смесь углеводородов на входе. При фиксированной температуре найдены потоки сырья на входе, при которых выход водорода и конверсия углеводородов достигают 100%, при этом максимальный поток водорода через мембрану достигается при минимально допустимых для данной смеси отношениях входных потоков водяного пара и углеводородов. Проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными для ряда углеводородных смесей при различных значениях температур и определяющих параметров.

Ключевые слова: мембранный модуль, углеводородные смеси, паровой риформинг

DOI: 10.31857/S0040357124050051 EDN: WDHSSD

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее мировое энергопотребление сопровождается ухудшением экологической обстановки и истощением запасов ископаемого топлива. Альтернативным экологически чистым энергоносителем является водород. Он обеспечивает больше энергии на единицу массы, чем бензин, метанол, этанол, природные и сжиженные нефтяные газы. Водород требуется в химической промышленности, нефтехимии, металлургии и других отраслях [1]. Он используется в качестве сырья для топливных элементов, в которых помимо электроэнергии образуются тепло и водяной пар, причем в атмосферу не выбрасывается CO_2 в отличие от традиционных методов получения электроэнергии. В настоящее время H_2 получают в основном из природного газа (~50%), попутных нефтяных газов (~30%) и в результате газификации угля (~20%) [2, 3]. Основным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия природно-

го газа, состав которого зависит от месторождения. Например, уренгойский газ содержит ~87% метана, 6.2% этана, 3.4% пропана, 2% бутана, 0.76% пентана, 1.1% азота [3]. Помимо природного газа ценным углеводородным сырьем являются попутные нефтяные газы (ПНГ). Их состав также различается в зависимости от места добычи и даже от периода времени, но в среднем они содержат 50–70% CH_4 , 5–10% C_2H_6 , 5–10% C_3H_8 , 1–10% N_2 . Гомологи метана (C_{2+}) более активны в реакции паровой конверсии, однако из них при высоких температурах с заметной скоростью образуются углеродные отложения, дезактивирующие катализатор и мембрану. Скорости этих отложений возрастают с температурой и увеличением атомов углерода в гомологах (C_{2+}). В связи с этим необходимо удалять C_{2+} углеводороды из природного сырья. В промышленности для этого часто используют две стадии – предриформинга и риформинга.

На первой стадии при температуре менее ~700 K и малых отношениях потоков пар/сырье

природный газ превращают в нормализованный, состоящий из метана, водорода и окислов углерода [4–6]. Удаление метана из нормализованных углеводородных смесей происходит на второй стадии при более высоких температурах ~ 1000 К. В настоящее время все большее распространение получают технологии, позволяющие совмещать процессы предриформинга и риформинга в одном аппарате. Основу таких установок составляют две камеры, разделенные селективной водородопроницаемой мембраной, в одну из которых помещают катализатор и продувают через него смесь углеводородов и перегретого водяного пара [7–10]. В другую камеру подаются нейтральные газы (N_2 , Ar, ...) или она вакуумируется (~ 1 – 2 мм рт. ст.). Удаление H_2 из реакционной зоны происходит через стенки, представляющие мембраны.

Идея совмещения каталитических и мембранных процессов зародилась и осуществилась впервые в конце прошлого столетия [11, 12]. Катализаторы – это металлы (Pt, Rh, Ru, Ni, Cu), нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZnO_2 , Cr_2O_3) [13–15]. Многие из этих металлов достаточно дорогие, поэтому более экономично их использовать в виде добавок к дешевым никелевым или медным катализаторам. При этом зачастую повышаются активность и устойчивость к загрязнениям: сульфидам, хлоридам и так далее [16–18].

Существуют два вида мембран: фольговые и композитные. Первые получают методом холодного проката из палладиевых сплавов [19, 20]. Толщина таких мембран обычно превышает ~ 10 мкм. Более тонкие палладиевые слои удается получать в композитных мембранах, представляющих собой подложки из различных пористых материалов (пористое стекло, оксиды, пористые металлы) [21–23]. На поверхность подложек различными методами (например, электрохимическое покрытие, химическое осаждение из паровой фазы [24–26]) наносятся тонкие слои палладиевых сплавов. Минимальная толщина таких слоев может достигать ~ 1 – 2 мкм. Недостатки композитных мембран – это трудности с обеспечением сплошности слоев, пониженная термостойкость и проблемы при их утилизации, так как извлечение Pd – это сложная, многостадийная операция. Однако для приготовления мембран вместо чистого Pd чаще используют его сплавы (двойные или тройные) с легирующими добавками для увеличения термостойкости, водородопроницаемости и устойчивости по отношению к продуктам парового риформинга (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) [27]. Особый интерес представ-

ляют сплавы Pd с дешевыми добавками – такие как Pd/Cu, Pd/Ru, Pd/Ru/In [28–30]. При этом не только увеличивается водородопроницаемость по сравнению с чистым Pd, но и повышается устойчивость к некоторым ядам, например, к H_2S [30]. Проникновение водорода через палладиевые слои исследовалось в работах [30–33]. Показано, что при достаточно высоких температурах для “толстых” мембран (>4 мкм) и при разности давлений на противоположных сторонах палладиевого слоя ≥ 1 ат лимитирующей стадией переноса является диффузия внутри кристаллической решетки, при этом выполняется известный закон Сиверта [34].

Из-за ограниченной пропускной способности мембран размеры установок для получения H_2 могут быть значительными (~ 1 – 10 м), что требует учета распределения температуры в реакторе [35, 36]. При моделировании необходимо учитывать уравнения гидродинамики, конвективной диффузии и теплопередачи для пористой среды [37–41]. Решение подобных уравнений возможно численными методами и, как правило, с использованием стандартных программ (например, ANSYS FLUENT 13.0 или 18.0) [42, 43]. Однако при этом необходимо иметь информацию о коэффициентах переноса тепла и массы (λ , D) для пористой среды, которые не всегда известны и фактически являются эмпирическими.

Широкое применение в лабораторной практике нашли реакторы малых размеров ($l \leq 1$ м), которые позволяют поддерживать постоянными давление и температуру, успешно моделировать процессы парового риформинга на различных катализаторах [44–46].

Преимущество фольговых мембран по сравнению с композитными – это способность выдерживать температуру порядка 1500 К, повышенная селективность по водороду, более длительное время эксплуатации и простота утилизации мембран.

Фольговые мембраны из палладиевых сплавов изготавливают в институте ИМЕТ РАН методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде [47].

В Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН создана многофункциональная установка, рабочей ячейкой которой является мембранный модуль (ММ) – две цилиндрические камеры, разделенные фольговой мембраной [48]. Помещая в нижнюю камеру ММ катализатор на основе никеля, проведены экспериментальные исследования паровых риформингов

чистых метана, этана, пропана, н-бутана, природного и попутного нефтяных газов с фольгой состава Pd–6%Ru [49–52].

Теоретическое рассмотрение процессов парового риформинга метана, этана, пропана было проведено в работах [53–56].

Целью настоящей работы является получение чистого водорода в процессе парового риформинга смесей углеводородов произвольного состава (в том числе природных и попутных нефтяных газов) с помощью мембранной технологии, позволяющей исключить стадию предриформинга углеводородного сырья. При этом достигаются стопроцентные конверсии углеводородов и выход водорода.

Найдены условия проведения процессов, при которых конверсия всех углеводородов, а также выход водорода достигают 100%.

Приближенная теоретическая модель была экспериментально проверена на ряде углеводородных смесей при различных условиях проведения процессов. Неплохое совпадение теории и эксперимента является подтверждением ряда предположений, положенных в основу модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Мембранный модуль (ММ) выполнен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Реакционная ячейка находится внутри ММ и представляет собой две одинаковые цилиндрические камеры (высота каждой 3.5 мм). Они разделены фольговой мембраной из палладиевого сплава. Фольга (диск площадью 15.2 см², толщиной 30 мкм) помещалась между стальными сетками тонкого плетения для механической прочности. В нижней камере поддерживали постоянное давление (~1–3 ат). Верхнюю камеру вакуумировали (~2–4 мм рт. ст.) с помощью безмасляного диафрагменного мембранного вакуумного насоса марки MZ 2CNT (Германия). В нижнюю камеру помещали 2 см³ (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП-03-01. Мембранный модуль помещали внутри металлического кожуха с электрообогревом (внешний диаметр 17.6 см, высота 41.5 см). Водяной пар при температуре ~200°С смешивали с газовой смесью метана с его высшими гомологами (сырье). Отношение мольных потоков пар/сырье поддерживали постоянным. Контроль за температурой внутри кожуха осуществляли с помощью хромель-алюмелевых термопар. Учитывая хорошую проводимость металлических частей установки (кожуха, подводящих трубок и ММ),

температура внутри камер поддерживалась постоянной. Продукты риформинга из нижней камеры отводили через центральное отверстие (радиус ~1 мм). Подачу сырья и пара и удаление продуктов реакций осуществляли с помощью тонких металлических трубок (внутренний радиус ~1 мм). Смесь из нижней камеры пропускали через холодильник (змеевик), где при комнатной температуре удаляли непрореагировавшую воду. Объемную скорость “сухих” газов (СО, СО₂, СН₄, Н₂) после холодильника измеряли пенным расходомером и подавали в хроматограф (Кристалл-5000 с ПИД и детектором по теплопроводности). Содержание Н₂ в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13Х (2 мм × 2 м, газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке НР-А1/КС1 (0.5 мм × 30 м, газ-носитель – гелий). Содержание СО и СО₂ определяли на колонке с активированным углем (2 мм × 2 м, газ-носитель – гелий). Расходы газовых потоков контролировали регуляторами РРГ-12 (“Электроприбор”, г. Зеленоград).

Моделирование парового риформинга углеводородных смесей. Распределения концентраций углеводородной смеси, водяного пара и образующихся продуктов реакций в пористой среде нижней камеры при постоянной температуре описываются уравнениями конвективной диффузии:

$$\begin{aligned} \varepsilon' \frac{\partial}{\partial r'} (r' c_i u) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z'} (c_i v) = \\ = \rho_{cat} \varphi_i - D \frac{\partial (r' c_i)}{\partial r'} - D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z'^2} \end{aligned} \quad (1)$$

В случае равномерной подачи сырья (углеводородной смеси и нейтральных газов) и водяного пара по внешнему периметру нижней камеры можно предположить, что концентрации компонентов изменяются только в радиальном направлении. Пренебрегая диффузией в радиальном направлении (r') и по оси z' и интегрируя уравнения (1) по z' от нуля до h , для расчета интегральных потоков \dot{N}_i получим уравнения:

$$\frac{d\dot{N}_i}{dr'} = (2\pi r') h \rho_{cat} \varphi_i - (2\pi r') I_{i,S}, \quad (2)$$

где $\dot{N}'_i = \varepsilon' c_i u$ – локальный поток компонентов; $\dot{N}_i = (2\pi r') \int_0^h \dot{N}'_i dz'$ – интегральный поток компонентов; $I_{i,S} = \varepsilon v_S - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial y'} \right|_S$ – поток на нижней границе мембраны для i -го компонента смеси.

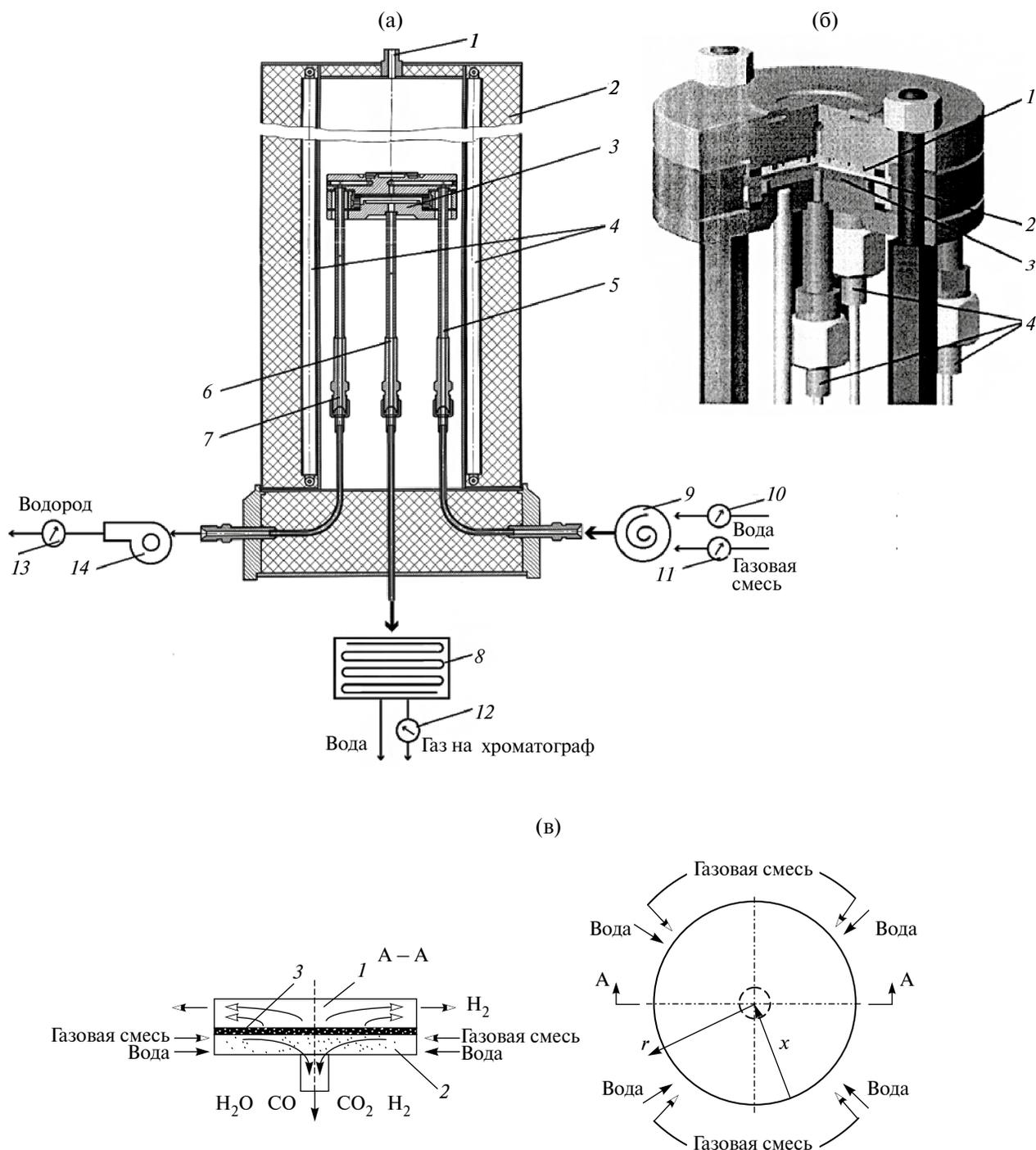


Рис. 1. Экспериментальная установка. (а) Вертикальное сечение. 1 – отверстие для трубки с термопарой, 2 – внешняя стенка, 3 – мембранный модуль, 4 – электронагреватель, (5–7) – стальные трубки для подачи сырья и выхода продуктов из нижней и верхней камер, 8 – холодильник, 9 – смеситель, (10–13) – ротаметры, 14 – вакуумный насос. (б) Мембранный модуль. 1 – верхняя камера, 2 – мембрана, 3 – нижняя камера, 4 – трубки для подвода сырья и выхода продуктов реакций. (в) Схема реакционной ячейки. 1 – верхняя камера, 2 – нижняя камера, 3 – мембрана. r – радиальная координата, x – безразмерная координата.

Условия на входе ($r' = 0$) равны:

$$\dot{N}_{CH_4} / \dot{N}_0 = n_{CH_4} = 1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a,$$

$$\dot{N}_{C_2H_6} / \dot{N}_0 = n_{C_2H_6} = \varepsilon_2,$$

$$\dot{N}_{C_3H_8} / \dot{N}_0 = n_{C_3H_8} = \varepsilon_3,$$

$$\dot{N}_{C_4H_{10}} / \dot{N}_0 = n_{C_4H_{10}} = \varepsilon_4,$$

$$\dot{N}_{H_2O} / \dot{N}_0 = n_{H_2O} = m, \quad (3)$$

$$\dot{N}_{CO} / \dot{N}_0 = n_{CO} = 0, \quad \dot{N}_{CO_2} / \dot{N}_0 = n_{CO_2} = 0,$$

$$\dot{N}_{H_2} / \dot{N}_0 = n_{H_2} = 0, \quad \dot{N}_a / \dot{N}_0 = n_a = \varepsilon_a.$$

Выше введены безразмерные потоки компонентов $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_0$, а также n_a – безразмерный поток нейтрального компонента, например, азота; ε_i – объемные доли компонентов смеси (ε_2 – доля C_2H_6 , ε_3 – C_3H_8 , ε_4 – C_4H_{10} , ε_a – нейтрального газа).

Вводя безразмерные координаты r и y (рис. 1):

$$r' = r'_{\max} \quad r = r'_{\max} (1 - y), \quad y = 1 - r,$$

уравнения (2) для расчета \dot{N}_i принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} (-\dot{N}_i) = w_{cat} \Phi_i - s \cdot I_{i,S}, \quad (4)$$

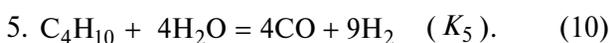
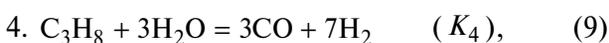
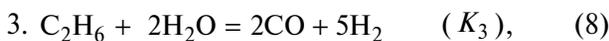
где $x = 2y - y^2$ – безразмерная координата в радиальном направлении. Потоки $I_{i,S} = 0$ для всех компонентов, кроме водорода.

Для потока H_2 через мембрану запишем закон Сиверта [34]:

$$I_{S,H_2} = \frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \sqrt{p_{H_2}}, \quad (5)$$

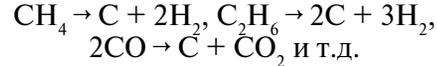
где p_{H_2} – парциальное давление H_2 в нижней камере. В верхней камере $p_{H_2} \equiv 0$.

Выше обозначено Φ_i – источник (сток) i -го компонента. Предположим, что основными каталитическими реакциями при паровом риформинге углеводородной смеси являются следующие:



При высоких температурах в системе могут происходить необратимые реакции гидрокре-

кинга, приводящие к углеродным отложениям на катализаторе, уменьшающим его активность:



Для снижения этих процессов увеличивают соотношение пар/сырье, то есть m . Избыток пара переводит углерод в газообразные продукты ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$). В дальнейшем последние реакции не учитываются.

Используя кинетические соотношения для обратимых реакций 1.–5., приведенные в работах [57–59], для углеводородных смесей можно написать (см. [53–56]):

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1, \quad \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} = -\alpha_3 F_3,$$

$$\frac{dn_{C_3H_8}}{dx} = -\alpha_4 F_4,$$

$$\frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\alpha_5 F_5, \quad \frac{dn_{CO_2}}{dx} = \alpha_2 F_2, \quad \frac{dn_0}{dx} = 0,$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - 2\alpha_3 F_3 - 3\alpha_4 F_4 - 4\alpha_5 F_5 - \alpha_2 F_2, \quad (11)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dx} = \alpha_1 F_1 + 2\alpha_3 F_3 + 3\alpha_4 F_4 + 4\alpha_5 F_5 - \alpha_2 F_2,$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} = 3\alpha_1 F_1 + 5\alpha_3 F_3 + 7\alpha_4 F_4 + 9\alpha_5 F_5 + \alpha_2 F_2 - \beta \sqrt{X_{H_2}}.$$

Условия на входе в нижнюю камеру ($x = 0$) для безразмерных потоков n_i приведены выше (3). Безразмерные параметры α_i , β определяются следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k_{H_2O}^2} \left(\frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot \frac{1}{p_{AT}^{1/2}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{H_2O}^2} \left(\frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot p_{AT},$$

$$\alpha_3 = \frac{\tilde{k}_3}{k} \left(\frac{w_{cat}}{N_0} \right) \cdot p_{AT},$$

$$\alpha_4 = \frac{10^5 V_{daun} \tilde{k}_4}{RT} \left(\frac{p_{AT}}{N_0} \right), \quad \alpha_5 = \alpha_4,$$

$$\beta = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \cdot \frac{10^2 \sqrt{10} p_{AT}^{1/2}}{N_0}. \quad (12)$$

Предполагается, что $\tilde{k}_5 = \tilde{k}_4$. Функции F_i ($i = 1-5$) равны (см. (10)):

$$F_1 = \frac{X_{CH_4} X_{H_2O} - X_{H_2}^3 X_{CO} (p_{AT}^2 / K_1)}{X_{H_2O}^2 X_{H_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} = \\ = \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} \left[n_{CH_4} n_{H_2O} - n_{H_2}^3 n_{CO} (p_{AT}^2 / K_1) / n_{\Sigma}^2 \right]}{\sqrt{n_{H_2} n_{H_2O}^2 [1 + \dots]^2}},$$

$$\begin{aligned}
 F_2 &= \frac{X_{H_2} [X_{CO} X_{H_2O} - X_{H_2} X_{CO_2} (1 / K_2)]}{X_{H_2O}^2 [1 + \dots]^2} = \\
 &= \frac{n_{H_2} [n_{CO} n_{H_2O} - n_{H_2} n_{CO_2} (1 / K_2)]}{n_{H_2O}^2 n_{\Sigma} [1 + \dots]^2}, \\
 F_3 &= \frac{X_{H_2} [X_{C_2H_6} X_{H_2O}^2 - X_{CO}^2 X_{H_2}^5 (p_{AT}^4 / K_3)]}{X_{H_2O}^3 (1 + \dots)} = \\
 &= \frac{n_{H_2} [n_{C_2H_6} n_{H_2O}^2 - n_{CO}^2 n_{H_2}^5 (p_{AT}^4 / K_3) \cdot (1 / n_{\Sigma}^4)]}{n_{H_2O}^3 n_{\Sigma} (1 + \dots)}, \quad (13) \\
 F_4 &= \frac{[X_{C_3H_8} X_{H_2}^3 - X_{CO}^3 X_{H_2}^7 (p_{AT}^6 / K_4)]}{X_{H_2O}^3} = \\
 &= \frac{[n_{C_3H_8} n_{H_2O}^3 - n_{CO}^3 n_{H_2}^7 (p_{AT}^6 / K_4) \cdot (1 / n_{\Sigma}^6)]}{n_{\Sigma} n_{H_2O}^3}, \\
 F_5 &= \frac{[X_{C_4H_{10}} X_{H_2}^4 - X_{CO}^4 X_{H_2}^9 (p_{AT}^8 / K_5)]}{X_{H_2O}^4} = \\
 &= \frac{[n_{C_4H_{10}} n_{H_2O}^4 - n_{CO}^4 n_{H_2}^9 (p_{AT}^8 / K_5) \cdot (1 / n_{\Sigma}^8)]}{n_{\Sigma} n_{H_2O}^4}.
 \end{aligned}$$

Скобки в знаменателях функций F_1 , F_2 и F_3 можно преобразовать к виду [51]:

$$[1 + \dots] = \left[1 + \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \left(\frac{1}{k_{H_2O}} \right) + p_{AT} \left(\frac{k_{CO}}{k_{H_2O}} \right) \cdot \left(\frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \right) \cdot \left(\frac{n_{CO}}{n_{\Sigma}} \right) + p_{AT} \left(\frac{k_{CH_4}}{k_{H_2O}} \right) \cdot \left(\frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \right) \cdot \left(\frac{n_{CH_4}}{n_{\Sigma}} \right) \right], \quad (14)$$

$$(1 + \dots) = \left(1 + \frac{n_{H_2}}{n_{H_2O}} \frac{1}{k} \right), \quad k \cong 0.644 \text{ [60]}. \quad (15)$$

Объемную скорость подачи сырья и водяного пара на входе G определяем следующим образом: $G' = \dot{V}_{\Sigma} / V_{cat}$, $\dot{V}_{\Sigma} = (1 + m)\dot{V}_0$, $\dot{V}_0 = \dot{N}_0 (RT / p)$, (16) где \dot{V}_{Σ} и \dot{V}_0 – суммарная скорость подачи сырья и пара и скорость подачи сырья на входе нижней камеры; V_{cat} – объем засыпки катализатора в камере.

Учитывая, что газовые смеси идеальны, можно показать, что поток \dot{N}_0 и объемная скорость G' связаны между следующим образом:

$$\dot{N}_0 = \frac{p}{RT} \cdot \frac{G' V_{cat}}{1 + m}. \quad (17)$$

Распределения потоков $n_i(x)$ внутри нижней камеры зависят от параметров α_{1-5} и β .

Экспериментальные значения кинетических констант прямых реакций 1.–4. (8) \tilde{k}_{1-4} , констант равновесия K_1 и K_2 , а также констант Лэнгмюра k_i ($i = H_2O, CO, CH_4, H_2$) и \tilde{k} приведены в работах [57–59]. Соответствующие константы равновесия K_{3-5} находятся стандартным образом [60]:

$$\ln K_i = \frac{1}{R} \left(\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right), \quad (18)$$

где ΔS и ΔH – значения энтропий и энтальпий реакций соответствующих углеводородов с водой. В результате вычислений получаем:

$$\begin{aligned}
 \ln K_3 &= \frac{1}{R} \left\{ 441.84 + 135.87 \ln \left(\frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -199(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 347267 + 135.87(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -199(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} / 2 \right\}, \\
 \ln K_4 &= \frac{1}{R} \left\{ 671.8 + 200.8 \ln \left(\frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -332(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 497747 + 200.8(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -166(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \right\}, \\
 \ln K_5 &= \frac{1}{R} \left\{ 901.95 + 251.19 \ln \left(\frac{T}{298} \right) - \right. \\
 &\quad \left. -418(T - 298) \times 10^{-3} \right\} - \\
 &\quad - \frac{1}{RT} \left\{ 651350 + 251.19(T - 298) - \right. \\
 &\quad \left. -209(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \right\}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Зависимости от температуры констант равновесия реакций K_{1-5} приведены в табл. 1. Как видно, для всех гомологов метана при $T \geq 700$ К эти константы намного больше единицы. Численные значения необходимых для дальнейшего изложения параметров при различных температурах для мембранного модуля с фольгой состава Pd–6%Ru представлены в табл. 1 ($w_{cat} = 3.5$ г, $V'_{cat} = 2$ см³, $s' = 15.2$ см², $\delta' = 30$ мкм).

Используя начальные условия (11), из уравнений для потоков n_{H_2O} и n_{CO} (см. (10)) выразим потоки n_{CO_2} и n_{CO} через потоки n_{CH_4} ($n_{H_2} \cong 0$, $n_{C_2H_6}$, $n_{C_3H_8}$, $n_{C_4H_{10}}$ и n_{H_2O}):

Таблица 1. Расчет безразмерных параметров и констант для системы (10)

T, K	673	723	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 N_0 p_{AT}^{1/2}$	1.95×10^{-3}	3.78×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.27×10^{-2}	8.27×10^{-2}
$\alpha_2 N_0 / P_{AT}$	20.46	5.28	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$\alpha_3 N_0 / P_{AT}$	0.06	0.073	0.098	0.141	0.194	0.334	0.517
$\alpha_4 N_0 / P_{AT}$	1.5×10^{-2}	6×10^{-2}	1.73×10^{-1}	4.68×10^{-1}	1.13	4.94	16.3
$(\alpha_2 / \alpha_1) p_{AT}^{3/2}$	1.05×10^4	1.4×10^3	2.26×10^2	42.96	9.69	0.89	0.16
$(\alpha_3 / \alpha_1) p_{AT}^{1/2}$	30.77	22.25	13.74	10.44	8.55	6.34	6.25
$(\alpha_4 / \alpha_1) p_{AT}^{3/2}$	7.69	15.98	24.26	34.66	49.65	93.81	197.2
$(\beta N_0) / p_{AT}^{1/2}$	0.8×10^{-4}	10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
$(\beta / \alpha_1) / P_{AT}$	0.041	0.029	0.016	0.96×10^{-2}	0.66×10^{-2}	0.34×10^{-2}	0.2×10^{-2}
K_1	0.6×10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0.08	0.5	11.76	150
K_2	11.95	7.69	6	4.28	3.19	1.49	0.97
$1/K_3$	7.46×10^{-4}	6.44×10^{-2}	3.16	96.16	1.95×10^{-3}	3×10^{-5}	
K_4	2.2×10^{-3}	1.12	3.18×10^2	2.06×10^4	2.65×10^6	3×10^8	
K_5	4.5×10^{-3}	17.55	2.2×10^4	1.2×10^7	2.95×10^9	4×10^{11}	
k_{CO} / k_{H_2O}	1.13×10^3	1.57×10^2	27.77	6.22	1.64	0.17	0.27×10^{-1}
k_{CH_4} / k_{H_2O}	27.88	5.73	1.44	0.44	0.15	0.025	0.006
k_{H_2} / k_{H_2O}	0.724	0.088	1.38×10^{-2}	0.27×10^{-2}	0.7×10^{-3}	0.56×10^{-4}	0.78×10^{-5}
$1/k_{H_2O}$	43.48	14.71	5.56	2.44	1.16	0.33	0.12

$$n_{CO_2} = \Delta + [n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8} + 4n_{C_4H_{10}} - (1 + \varepsilon - \varepsilon_4)], \quad (20)$$

$$n_{CO} = 2[(1 + \varepsilon - \varepsilon_4) - (n_{CH_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_8} + 4n_{C_4H_{10}})] - \Delta,$$

где введен параметр $\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 3\varepsilon_4$. Очевидно, поток компонента, не принимающего участия в реакциях (например, азота), постоянен и не зависит от продольной координаты ($n_a = \varepsilon_a$).

Уравнение для потока водорода n_{H_2} (см. (10)) перепишем в виде:

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} + \frac{dn_{H_2O}}{dx} + 2 \frac{dn_{CH_4}}{dx} + 3 \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} + 4 \frac{dn_{C_3H_8}}{dx} + 5 \frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\beta \sqrt{X_{H_2}}. \quad (21)$$

Это означает, что система (10) сводится к ше-

сти нелинейным дифференциальным уравнениям первого порядка:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dx} = -\alpha_1 F_1,$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dx} = -\alpha_1 F_1 - \alpha_2 F_2 - 2\alpha_3 F_3 - 3\alpha_4 F_4 - 4\alpha_5 F_5,$$

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{dx} = -\alpha_3 F_3, \quad \frac{dn_{C_3H_8}}{dx} = -\alpha_4 F_4, \quad (22)$$

$$\frac{dn_{C_4H_{10}}}{dx} = -\alpha_5 F_5.$$

В дальнейшем нас будут интересовать режимы парового риформинга, при которых на выходе нижней камеры потоки углеводородов и H_2 равняются нулю. В этом случае, как будет показано ниже, поток углеводородов на входе в нижнюю камеру не должен превышать 10^{-4} [моль/с], а следовательно, в рассматриваемой области

температур все кинетические параметры α_{1-5} намного больше единицы (табл. 1). Это означает, что в нижней камере существуют два несоизмеримых участка изменения потоков: короткий начальный ($x \sim 1/\alpha_1$) и основной ($1/\alpha_1 \leq x \leq 1$) (см. [53–56]).

Решение системы уравнений (10) на начальном участке. Разделив уравнения системы (10) на α_1 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_1 x$, перепишем эту систему следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &= -F_1, \quad \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} = -\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\right) \cdot F_3, \\ \frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} &= -\left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1}\right) \cdot F_4, \quad \frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} = -\left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1}\right) \cdot F_5, \\ \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} &= -F_1 - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) \cdot F_2 - 2\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\right) \cdot F_3 - \\ &\quad - 3\left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1}\right) \cdot F_4 - 4\left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1}\right) \cdot F_5, \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dz} + 2\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} + 3\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} + 4\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} + \\ &\quad + 5\frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} = -\left(\frac{\beta}{\alpha_1}\right) \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Условия на входе равны ($z = 0$):

$$n_{\text{CH}_4} = 1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m,$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \varepsilon_2, \quad n_{\text{C}_3\text{H}_8} = \varepsilon_3, \quad n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \varepsilon_4, \quad n_{\text{H}_2} = 0.$$

При постоянном давлении в нижней камере решение системы (23), то есть распределение потоков n_i конкретной смеси как функции z , зависит только от температуры и отношения m . Если предположить, что потоки n_i ограничены, то в правой части последнего уравнения системы (23)

членом $(\beta / \alpha_1) \cdot \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}}$ можно пренебречь (табл. 1), а следовательно, используя начальные условия на входе, поток водорода $n_{\text{H}_2}(z)$ (также как ранее потоки n_{CO} и n_{CO_2} (20)) можно выразить через потоки n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, $n_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ и $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= \Delta + 2(1 - n_{\text{CH}_4}) - 3n_{\text{C}_2\text{H}_6} - \\ &\quad - 4n_{\text{C}_3\text{H}_8} - 5n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + \varepsilon - 2\varepsilon_a, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$ – отклонение потока воды от входной величины m . Безразмерные потоки воды (или Δ) и углеводородов находятся численным интегрированием уравнений системы (23). При расчетах использовали разностную схему,

аппроксимирующую эту систему с четвертым порядком точности (метод Рунге–Кутты) [61].

Получим приближенное аналитическое решение системы (23) для парового риформинга природного газа состава: $\text{CH}_4 - (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)$, $\text{C}_2\text{H}_6 - (\varepsilon_2)$, $\text{C}_3\text{H}_8 - (\varepsilon_3)$, $\text{C}_4\text{H}_{10} - (\varepsilon_4)$ вблизи от входа смеси в нижнюю камеру ($z \ll 1$).

В этом случае вдали от равновесия реакций 1.–5. (8) систему можно упростить ($n_{\Sigma} \cong 1 + m$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = m$, $n_{\text{H}_2} \ll 1$):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &= -\frac{\sqrt{1+m}}{m\sqrt{n_{\text{H}_2}}} n_{\text{CH}_4}, \\ \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &= -\frac{\alpha_3}{\alpha_1} \frac{n_{\text{H}_2}}{m\sqrt{1+m}} n_{\text{C}_2\text{H}_6}, \\ \frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} &= -\frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{1+m}, \\ \frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{dz} &= -\frac{\alpha_5}{\alpha_1} \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{1+m}, \\ \frac{d\Delta}{dz} &= \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \frac{1}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m}, \\ \frac{dn}{dz} &= 3 \left(\frac{\sqrt{1+m}}{m} \right) \cdot (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \frac{1}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \\ &\quad + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{7\varepsilon_3 + 9\varepsilon_4}{1+m}. \end{aligned} \quad (25)$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \exp \left[- \left(\frac{\sqrt{1+m}}{m} \right) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} \right], \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \varepsilon_2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1} \right) \frac{\int_0^z n_{\text{H}_2} dz}{m(1+m)} \right], \\ n_{\text{C}_3\text{H}_8} &= \varepsilon_3 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \\ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} &= \varepsilon_4 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \\ \Delta &= \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m} z, \\ n_{\text{H}_2} &= 3 \frac{\sqrt{1+m}}{m} \times \end{aligned} \quad (26)$$

$$\times(1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{7\varepsilon_3 + 9\varepsilon_4}{1+m} z,$$

$$n_{CO} = \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \times \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} + \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \frac{3\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4}{1+m} z, \quad n_{CO_2} \cong 0.$$

Нетрудно показать, что при $z \ll 1$ имеют место равенства:

$$\int_0^z \frac{dz}{\sqrt{n_{H_2}}} \cong \frac{3}{2} \frac{z^{2/3}}{\left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{1/3}}, \quad (27)$$

$$\int_0^z n_{H_2} dz = \frac{3}{5} \left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{5/3}.$$

В результате распределения потоков при малых z следующие:

$$n_{CH_4} = (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \times \exp \left\{ - \frac{3}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} \frac{z^{2/3}}{\left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{1/3}} \right\},$$

$$n_{C_2H_6} = \varepsilon_2 \times \exp \left\{ - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \frac{3}{5} \frac{\sqrt{1+m}}{m} \frac{\left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3}}{m(1+m)} z^{5/3} \right\},$$

$$n_{C_3H_8} = \varepsilon_3 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha_4}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right],$$

$$n_{C_4H_{10}} = \varepsilon_4 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha_5}{\alpha_1} \right) \frac{z}{1+m} \right], \quad (28)$$

$$n_{H_2} = \left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$\Delta = \frac{1}{3} \left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$n_{CO} \cong \frac{1}{3} \left[\frac{9}{2} \frac{\sqrt{1+m}}{m} (1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \right]^{2/3} z^{2/3},$$

$$n_{CO_2} \cong 0.$$

Примеры расчетов потоков n_i на начальном участке представлены на рис. 2 для смеси состава $\varepsilon_2 = 0.156, \varepsilon_3 = 0.1, \varepsilon_4 = 0.025, \varepsilon_a = 0$ для двух температур 673 К и 973 К. При $z \geq z^*$ ($z^* \leq 10$) производные $dn_i/dz \Rightarrow 0$, а следовательно, так как параметры $\alpha_2/\alpha_1, \alpha_3/\alpha_1, \alpha_4/\alpha_1$ больше единицы (табл. 1), функции F_{1-5} стремятся к нулю. Это означает, что реакции 1.–5. достигают равновесия. Участок $x \leq x^* = z^*/\alpha_1$ в дальнейшем будем называть начальным. Его размеры намного меньше единицы. Следовательно, так как поток сырья на входе $\dot{N}_0 \leq 10^{-4}$ (это будет показано ниже), в расчетах потоков $n_i(x)$ на коротком начальном участке нет необходимости. Этот участок практически не оказывает влияния на переход H_2 через мембрану.

Для расчетов потоков $n_i(x)$ на основном участке ($x^* \leq x \leq 1$) нужно знать потоки на выходе начального участка. В дальнейшем эти равновесные значения обозначим n_i^* . Их можно получить в результате численных расчетов (см., например, рис. 2) или, что значительно проще, из условий равновесия $F_{1-5} \cong 0$.

В общем случае условия равновесия реакций 1.–5. следующие:

1. $n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{H_2}^{*3} n_{CO}^* \cdot (p_{AT}^2/K_1)/n_{\Sigma}^{*2} = 0,$
2. $n_{CO}^* n_{H_2}^* - n_{H_2}^* n_{CO_2}^* \cdot (1/K_2)/n_{\Sigma}^{*4} = 0,$
3. $n_{C_2H_6}^* n_{H_2O}^{*2} - n_{H_2}^{*5} n_{CO}^{*2} \cdot (p_{AT}^4/K_3)/n_{\Sigma}^{*4} = 0, \quad (29)$
4. $n_{C_3H_8}^* n_{H_2O}^{*3} - n_{H_2}^{*7} n_{CO}^{*3} \cdot (p_{AT}^6/K_4)/n_{\Sigma}^{*6} = 0,$
5. $n_{C_4H_{10}}^* n_{H_2O}^{*4} - n_{H_2}^{*9} n_{CO}^{*4} \cdot (p_{AT}^8/K_5)/n_{\Sigma}^{*8} = 0,$

где

$$n_{\Sigma} = n_{CH_4} + n_{C_2H_6} + n_{C_3H_8} + n_{C_4H_{10}} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_a = 1 + n_{H_2} + n_{H_2O} + (\varepsilon_2 - n_{C_2H_6}) + 2(\varepsilon_3 - n_{C_3H_8}) + 3(\varepsilon_4 - n_{C_4H_{10}}). \quad (\text{см. (20)}).$$

Из условия равновесия реакции водяного газа 2. получаем соотношение:

$$\frac{1 - n_{CH_4}^* + \varepsilon - \varepsilon_a - 2n_{C_2H_6}^* - 3n_{C_3H_8}^* - 4n_{C_4H_{10}}^*}{\Delta^*} = \frac{n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)}, \quad (30)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 3\varepsilon_4$ – параметр.

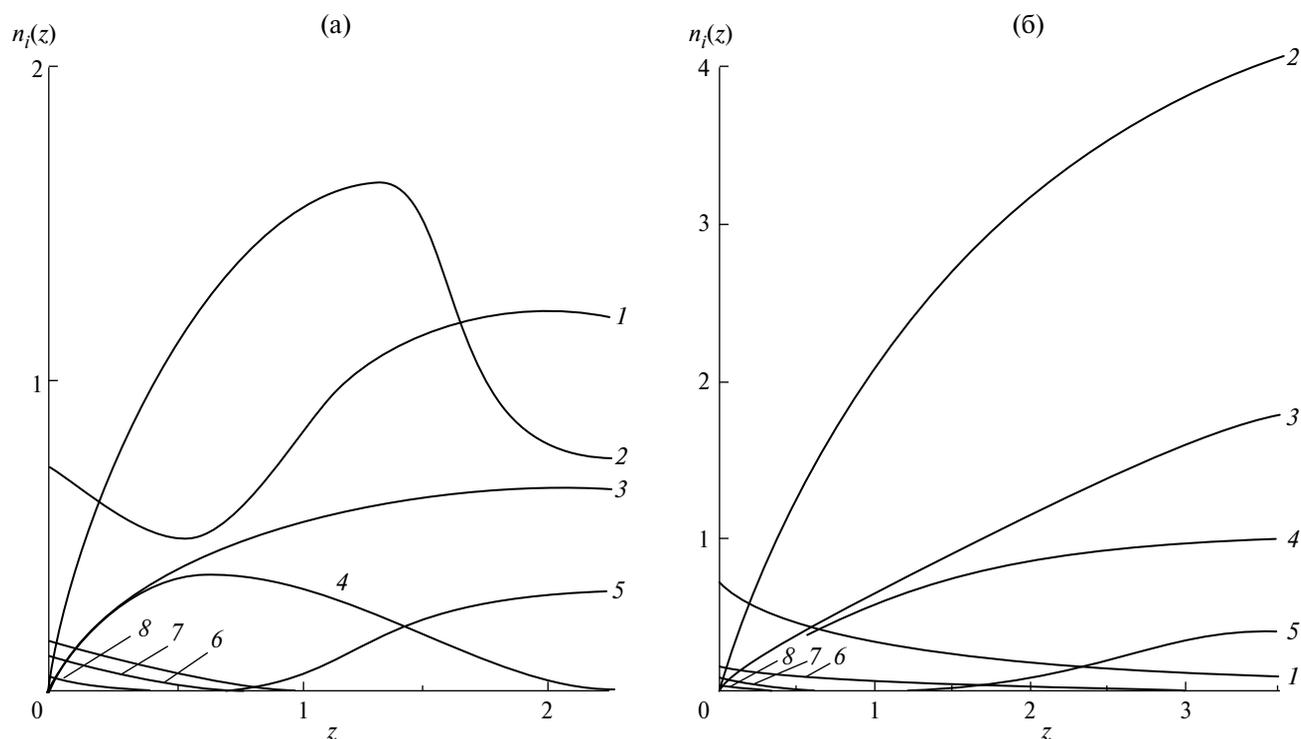


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков $n_i(z)$ на начальном участке при $T = 673$ К (а) и 973 К (б). Кривые 1 – $n_{\text{CH}_4}(z)$, 2 – $n_{\text{H}_2}(z)$, 3 – $\Delta(z)$, 4 – $n_{\text{CO}}(z)$, 5 – $n_{\text{CO}_2}(z)$, 6 – $n_{\text{C}_2\text{H}_6}(z)$, 7 – $n_{\text{C}_3\text{H}_8}(z)$, 8 – $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}(z)$.

Соотношение (30) позволяет выразить потоки n_{CO}^* и $n_{\text{CO}_2}^*$ через Δ^* и $n_{\text{H}_2}^*$ (см. (20)):

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}}^* &= \frac{\Delta^* n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}, \\ n_{\text{CO}_2}^* &= \frac{\Delta^* n_{\text{H}_2\text{O}}^*}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Подставляя эти равенства в уравнения (29), преобразуем последние следующим образом:

$$1. \ n_{\text{CH}_4}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*4} \Delta^* (p_{\text{AT}}^2 / K_1) (1/K_2) /}{n_{\text{H}_2\text{O}}^* [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + (1/K_2)n_{\text{H}_2}^*]} \cdot \frac{1}{\left((1 + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon - n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* -) / (-2n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* - 3n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^*)^2 \right)}, \quad (32)$$

$$2. \ n_{\text{CH}_4}^* = 1 + (\varepsilon - \varepsilon_a) - 2n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* - 3n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* - 4n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^* - \Delta^* \left[\frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)} \right], \quad (33)$$

$$3. \ n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*7} \Delta^{*2} (p_{\text{AT}}^4 / K_3) (1/K_2)^2 /}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]^2} \cdot \frac{1}{\left((1 + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon - n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* -) / (-2n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* - 3n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^*)^4 \right)}, \quad (34)$$

$$4. \ n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*10} \Delta^{*3} (p_{\text{AT}}^6 / K_4) (1/K_2)^3 /}{n_{\text{H}_2\text{O}}^3 [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]^3} \cdot \frac{1}{\left((1 + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon - n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* -) / (-2n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* - 3n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^*)^6 \right)}, \quad (35)$$

$$5. \ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*3} \Delta^{*4} (p_{\text{AT}}^8 / K_5) (1/K_2)^4 /}{n_{\text{H}_2\text{O}}^4 [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]^4} \cdot \frac{1}{\left((1 + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon - n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* -) / (-2n_{\text{C}_3\text{H}_8}^* - 3n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^*)^8 \right)}. \quad (36)$$

Равновесный поток водорода на выходе начального участка нижней камеры представим в виде (см. (24) и (30)):

$$n_{H_2}^* = \Delta^* \left[\frac{4n_{H_2O}^* + 3n_{H_2}^* (1/K_2)}{2n_{H_2O}^* + n_{H_2}^* (1/K_2)} \right] - (\varepsilon_2 - n_{C_2H_6}^*) - 2(\varepsilon_3 - n_{C_3H_8}^*) - 3(\varepsilon_4 - n_{C_4H_{10}}^*). \quad (37)$$

Из этого равенства получим зависимость отклонения Δ^* от $n_{H_2}^*$ после достижения равновесия реакций 1.–5.:

$$2\Delta^* = \left[\frac{2m + (n_{H_2}^* + \varepsilon_\Delta) + 3 / 2n_{H_2}^* (1/K_2)}{2} \right] - \sqrt{\left[\frac{2m + (n_{H_2}^* + \varepsilon_\Delta) + 3 / 2n_{H_2}^* (1/K_2)}{2} \right]^2 - (n_{H_2}^* + \varepsilon_\Delta) \cdot (2m + n_{H_2}^* (1/K_2))}, \quad (38)$$

где $\varepsilon_\Delta = (\varepsilon_2 - n_{C_2H_6}^*) + 2(\varepsilon_3 - n_{C_3H_8}^*) + 3(\varepsilon_4 - n_{C_4H_{10}}^*)$.

Знак (–) перед радикалом выбирается из условия, что при $n_{H_2}^* \rightarrow 0$ отклонение $\Delta^* \Rightarrow \varepsilon_\Delta/2$ (см. (37)).

Предположим (это будет показано в дальнейшем), что на выходе начального участка потоки $n_{C_2H_6}^*$, $n_{C_3H_8}^*$ и $n_{C_4H_{10}}^*$ настолько малы, что в правой части формул (32)–(36) ими можно пренебречь. В этом случае равновесные значения Δ^* , $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2}^*$ находятся, как и ранее [54–57], из условия пересечения кривых $n_{CH_4}^*(n_{H_2}^*)$ (формулы (32) и

(33)), в которых $\Delta^*(n_{H_2}^*)$ определяется с помощью аналитической зависимости (38) (с учетом того, что $n_{C_2H_6}^* = n_{C_3H_8}^* = n_{C_4H_{10}}^* = 0$).

Алгоритм получения потоков $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2}^*$ заключается в том, что переменная n_{H_2} “пробегает”

от нуля с достаточно мелким шагом ($\sim 10^{-2}$) до значения, при котором кривые (32) и (34) пересекаются. Равновесные отклонения Δ^* находятся из выражения (38), $n_{CH_4}^*$ – из (33). Потоки n_{CO}^* и $n_{CO_2}^*$ находятся по формулам (20). При малых значениях потоков $n_{C_2+}^*$ их можно рассчитать по формулам (34)–(36), в правой части которых этими потоками можно пренебречь. Соответствующие оценки будут приведены ниже.

В рассматриваемом приближении равновесные потоки $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2}^*$ и $n_{H_2O}^*$ (или $\Delta^* = m - n_{H_2O}^*$)

зависят от температуры, отношения m и параметров $\varepsilon = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 3\varepsilon_4$ и ε_a , а точнее – от T , m и разности $\varepsilon - \varepsilon_a$, так как интерес представляют смеси, у которых $\varepsilon_a \ll 1$, и, следовательно, в знаменателях формул (32)–(36) можно сделать замену $\varepsilon \rightarrow (\varepsilon - \varepsilon_a)$. Ниже будет показано, что при фиксированных $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ минимальное значение отношения m равно $2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$. В противном случае вода полностью расходуется внутри реакционной зоны и невозможно достичь 100% конверсии метана на выходе нижней камеры.

Интересно заметить, что задачу (23) на начальном участке можно решать при любом составе газа (сырья), то есть при любых значениях ε_2 , ε_3 , ε_4 и ε_a на входе. Единственным ограничением является выполнение условия $\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_a \leq 1$. Очевидно, размеры начальных участков x^* мало зависят от конкретных значений входных потоков (ε_2 , ε_3 , ε_4 , ε_a) и всегда удовлетворяют неравенству $x^* \ll 1$. Однако распределения потоков $n_i(z)$ для смесей различного состава качественно и количественно могут различаться. Сравните, например, эти распределения для чистых метана ($\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_a = 0$) [55], этана ($\varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_a = 0$) [56], пропана ($\varepsilon_3 = 1, \varepsilon_2 = \varepsilon_4 = \varepsilon_a = 0$) [57]. Однако, как было сказано выше, из-за малой величины начального участка по сравнению с радиусом нижней камеры распределения потоков $n_i(z)$ в этой области не представляют практического интереса, так как не влияют на поток водорода через мембрану. Основной интерес представляют равновесные потоки на выходе начального участка, которые не зависят от состава газового сырья на входе нижней камеры ММ.

В табл. 2 представлен расчет равновесных потоков $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2}^*$ и Δ^* в температурном интервале 673К–1073К для значений параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ от –0.25 до трех, которые соответствуют газовым смесям различного состава. Отношения потоков водяного пара и сырья m должно удовлетворять неравенству $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$, о чем было сказано выше.

Видно, что при фиксированной температуре при одинаковых значениях отношения m (в допустимой области ее изменения $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$) с ростом параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ равновесные потоки $n_{H_2}^*$, а также отклонения Δ^* увеличиваются. По физическому смыслу параметр $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ характеризует способность газовой смеси генерировать водород на выходе начального участка.

В частности, при $\varepsilon_a = 0$ значение параметра $\varepsilon = 0$ ($\varepsilon - \varepsilon_a = 0$) соответствует чистому метану

Таблица 2. Расчет равновесных значений $n_{H_2}^*$, Δ^* и $n_{CH_4}^*$ для ряда газовых смесей при различных температурах и отношениях $m \geq m_{\min}$

смесь, $\varepsilon - \varepsilon_a$	m	673 К			773 К			873 К			973 К			1073 К		
		$n_{H_2}^*$	Δ^*	$n_{CH_4}^*$												
-0.25	1.5	0.47	0.23	0.63	1.02	0.48	0.49	1.73	0.75	0.26	2.29	0.89	0.05	2.38	0.89	0.00
	2	0.57	0.28	0.61	1.28	0.58	0.43	2	0.88	0.19	2.43	1.0	0.03	2.46	0.96	0.00
	3	0.74	0.37	0.57	1.56	0.75	0.35	2.38	1.08	0.10	2.61	1.12	0.00	2.56	1.07	0.00
	4	0.9	0.44	0.53	1.84	0.89	0.28	2.59	1.2	0.06	2.67	1.2	0.00	2.64	1.14	0.00
	5	1.04	0.52	0.49	2.07	1.0	0.22	2.72	1.28	0.03	2.75	1.23	0.00	2.68	1.18	0.00
	7	1.30	0.65	0.42	2.42	1.19	0.13	2.84	1.36	0.010	2.82	1.31	0.00	2.76	1.25	0.00
10	1.64	0.81	0.34	2.72	1.31	0.06	2.9	1.41	0.00	2.87	1.36	0.00	2.82	1.31	0.00	
метан 0.0	2	0.6	0.3	0.84	1.31	0.63	0.66	2.25	0.98	0.36	3.02	1.18	0.08	3.18	1.19	0.08
	3	0.79	0.39	0.8	1.7	0.82	0.56	2.78	1.24	0.23	3.31	1.38	0.03	3.32	1.32	0.00
	4	0.96	0.48	0.76	2.02	0.98	0.48	3.14	1.43	0.15	3.47	1.5	0.01	3.41	1.4	0.00
	5	1.12	0.57	0.72	2.33	1.13	0.4	3.38	1.56	0.1	3.56	1.58	0.00	3.5	1.5	0.00
	7	1.41	0.70	0.64	2.8	1.38	0.28	3.64	1.72	0.04	3.66	1.66	0.00	3.6	1.6	0.00
	10	1.8	0.9	0.55	3.3	1.62	0.16	3.8	1.82	0.01	3.74	1.75	0.00	3.68	1.68	0.00
0.25	2.5	0.68	0.46	1.02	1.53	0.85	0.79	2.66	1.27	0.43	3.57	1.5	0.09	3.73	1.5	0.00
	3	0.78	0.51	1.0	1.79	0.95	0.74	2.95	1.41	0.36	3.75	1.61	0.06	3.82	1.58	0.00
	4	0.95	0.60	0.95	2.11	1.13	0.65	3.41	1.65	0.25	3.97	1.78	0.03	3.94	1.7	0.00
	5	1.13	0.68	0.91	2.43	1.3	0.56	3.74	1.82	0.12	4.11	1.89	0.02	4.04	1.79	0.00
	7	1.44	0.84	0.83	2.98	1.57	0.42	4.15	2.06	0.08	4.28	2.03	0.00	4.68	1.92	0.00
	10	1.85	1.04	0.72	3.6	1.88	0.27	4.42	2.22	0.03	4.41	2.16	0.00	4.9	2.05	0.00
натур. газ 0.5	3	0.76	0.63	1.18	1.75	1.08	0.92	3.06	1.55	0.49	4.1	1.82	0.1	4.29	1.84	0.00
	4	0.95	0.72	1.14	2.14	1.27	0.82	3.61	1.83	0.36	4.42	2.03	0.05	4.45	1.96	0.00
	5	1.13	0.81	1.09	2.49	1.45	0.73	4.02	2.05	0.26	4.62	2.18	0.03	4.57	2.07	0.00
	7	1.45	0.97	1.01	3.11	1.76	0.58	4.58	2.35	0.14	4.84	2.36	0.00	4.74	2.24	0.00
	10	1.89	1.19	0.9	3.83	2.12	0.39	5.0	2.6	0.05	5.02	2.53	0.00	4.91	2.4	0.00
0.75	3.5	0.85	0.79	1.35	1.97	1.3	1.05	3.46	1.84	0.56	4.65	2.18	0.12	4.84	2.12	0.01
	4	0.94	0.84	1.33	2.17	1.4	1.0	3.75	2.0	0.49	4.83	2.25	0.08	4.94	2.2	0.00
	5	1.13	0.93	1.29	2.55	1.59	0.9	4.24	2.24	0.37	5.09	2.45	0.05	5.08	2.34	0.00
	7	1.46	1.1	1.2	3.21	1.92	0.73	4.94	2.61	0.21	5.39	2.68	0.02	5.28	2.54	0.00
	10	1.92	1.33	1.09	4.0	2.32	0.53	5.51	2.94	0.03	5.68	2.88	0.00	5.48	2.73	0.00
этан 1.0	4	0.93	0.96	1.51	2.18	1.53	1.17	3.87	2.13	0.63	5.19	2.44	0.13	5.4	2.43	0.01
	5	1.12	1.05	1.47	2.58	1.73	1.07	4.42	2.41	0.49	5.52	2.67	0.07	5.57	2.58	0.00
	7	1.47	1.23	1.38	3.28	2.08	0.89	5.25	2.84	0.3	5.91	2.97	0.01	5.32	2.32	0.00
	10	1.94	1.46	1.26	4.15	2.51	0.67	5.97	3.25	0.14	6.21	3.22	0.00	6.06	3.05	0.00
1.5	5	1.19	1.3	1.84	2.63	1.98	1.43	4.68	2.7	0.76	6.28	3.08	0.15	6.55	3.06	0.00
	7	1.49	1.49	1.75	3.4	2.37	1.24	5.72	3.24	0.51	6.86	3.47	0.06	6.86	3.35	0.00
	8	1.67	1.57	1.7	3.75	2.54	1.15	6.12	3.45	0.42	7.05	3.63	0.04	6.07	3.47	0.00
	10	2.0	1.74	1.62	4.39	2.86	1.0	6.75	3.8	0.27	7.32	3.86	0.02	7.16	3.66	0.00
пропан 2.0	6	1.31	1.64	2.18	3.07	2.44	1.69	5.49	3.28	0.9	7.36	3.72	0.18	7.67	3.68	0.00
	7	1.49	1.73	2.19	3.47	2.64	1.58	6.06	3.57	0.76	7.71	3.95	0.12	7.84	3.84	0.00
	8	1.67	1.82	2.08	3.85	2.83	1.49	6.55	3.82	0.64	7.97	4.14	0.09	7.98	3.98	0.00
	10	2.02	2.0	2.0	4.55	3.17	1.31	7.35	4.25	0.45	8.34	4.43	0.05	8.22	4.22	0.00
н-бутан 3.0	8	1.67	2.32	2.83	3.96	3.35	2.2	7.12	4.44	1.16	9.53	4.95	0.23	9.91	4.92	0.00
	10	2.04	2.5	2.74	4.75	3.74	2.0	8.2	5.0	0.9	10.17	5.43	0.13	10.24	5.24	0.00

($\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_a = 0$). При этом $m \geq 2$. Значение $\varepsilon = 1$ ($\varepsilon - \varepsilon_a = 1$) соответствует чистому этану ($m \geq 4$), значение $\varepsilon = 2$ ($\varepsilon - \varepsilon_a = 2$) – чистому пропану ($m \geq 6$) и, наконец, $\varepsilon = 3$ ($\varepsilon - \varepsilon_a = 3$) – чистому н-бутану ($m \geq 8$).

Для модельной газовой смеси состава 71.8% CH_4 , 15.6% C_2H_6 , 10.2% C_3H_8 , 2.4% C_4H_{10} параметр $\varepsilon = 0.43$, а допустимые значения $m \geq 2(1 + 0.43) = 2.86$. Из табл. 2 видно, что при

одной и той же температуре и одинаковых m натуральный газ ($\varepsilon \cong 0.5$) имеет более высокое значение n_{H_2} , чем чистый метан, а этан более эффективен в этом смысле, чем натуральный газ. Соответственно, пропан генерирует больше водорода, чем этан, но меньше, чем н-бутан. Смеси, имеющие разные составы на входе в нижнюю камеру, но одинаковые значения параметра ($\varepsilon - \varepsilon_a$) являются эквивалентными в смысле ге-

Таблица 3. Расчет равновесных потоков высших алканов $n_{C_{2+}}^*$ при различных T и m для $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$

n_{2+}^*	m	T, K			
		673	773	873	973
$n_{C_2H_6}^*$	3	2.9×10^{-6}	2.67×10^{-6}	1.37×10^{-6}	10^{-7}
	5	5.2×10^{-6}	6.8×10^{-7}	1.18×10^{-7}	5.2×10^{-9}
	10	7×10^{-7}	1.15×10^{-7}	3×10^{-9}	1.4×10^{-10}
$n_{C_3H_8}^*$	3	5×10^{-11}	5.7×10^{-11}	3×10^{-11}	0.94×10^{-11}
	5	10^{-11}	6.5×10^{-12}	6×10^{-13}	1.1×10^{-13}
	10	0.4×10^{-11}	5.4×10^{-13}	2.7×10^{-15}	4.63×10^{-16}
$n_{C_4H_{10}}^*$	3	1.27×10^{-13}	1.83×10^{-15}	0.83×10^{-15}	0.67×10^{-15}
	5	2.9×10^{-15}	0.9×10^{-16}	0.47×10^{-17}	1.73×10^{-18}
	10	3.5×10^{-17}	2.9×10^{-18}	3×10^{-21}	1.16×10^{-21}

нерации H_2 на выходе начального участка. Такие же тенденции наблюдаются по отношению к $n_{CH_4}^*$ и Δ^* (табл. 1).

Полученные выше результаты позволяют оценить равновесные потоки $n_{C_{2+}}^*$ на выходе начального участка. В качестве примера в табл. 3 представлены соответствующие расчеты для модельной углеводородной смеси состава 71.8% CH_4 , 15.6% C_2H_6 , 10.2% C_3H_8 , 2.4% C_4H_{10} по формулам (34)–(36) ($\varepsilon - \varepsilon_a = 0.43$) при различных температурах и допустимых значениях $m \geq 2.86$. Легко видеть, что равновесные значения $n_{C_{2+}}^*$ практически равняются нулю, как и было предположено выше.

Равновесные константы K_2, K_3, K_4, K_5 приведены в табл. 1. Аналогичные оценки были получены для других температур из интервала [700 K, 1000 K] при $-0.25 \leq (\varepsilon - \varepsilon_a) \leq 3$ и $2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) \leq m \leq 10$. Все это указывает на то, что сделанные выше предположения о том, что $n_{2+}^* \cong 0$, не лишено физического смысла. И можно считать, что на основном участке $x^* \leq x \leq 1$ потоки n_{2+}^* отсутствуют.

Решение на основном участке $x \geq x^*$. Если предположить, что на основном участке производные $\partial n_i / \partial x$ ограничены (это будет показано в дальнейшем), то при больших значениях параметров $\alpha_i (i = 1-5)$ выполняются неравенства $F_1 \ll 1$ (см. (22)). Последнее означает, что равновесия реакций на основном участке сохраняются, несмотря на отвод водорода через мембрану в верхнюю камеру. Полагая, как и прежде, что $n_{C_{2+}}^* \cong 0$, зависимости $n_{CH_4}, n_{H_2O}(n_{H_2})$ (или $\Delta(n_{H_2})$) находятся по формулам (32)–(33), в которых необходимо произвести замены: $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}, n_{CH_4}^* \rightarrow n_{CH_4}, \Delta^* \rightarrow \Delta$. Если предположить, что

с уменьшением n_{H_2} отклонение Δ увеличивается, то алгоритм получения зависимостей $\Delta(n_{H_2})$ и n_{CH_4} следующий: для любого $n_{H_2} < n_{H_2}^*$ пере-

менная Δ с малым шагом ($\sim 10^{-2}$) “пробегает” значения от Δ^* до величины, при которой функции $n_{CH_4}(\Delta)$ (см. (32), (33)) совпадают. Зависи-

мости n_{CH_4} и $\Delta(n_{H_2})$ позволяют найти потоки

водорода и других компонентов смеси в нижней камере как функции переменной x . Учитывая, что на основном участке $n_{C_{2+}}(x) \cong 0$, уравнение (21) представим следующим образом:

$$\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \frac{\left(2 \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial n_{H_2}} - \frac{\partial \Delta}{\partial n_{H_2}} + 1 \right) \cdot \sqrt{1 + \varepsilon + n_{H_2} + m - \Delta}}{\sqrt{n_{H_2}}} dn_{H_2} = \beta(x - x^*). \tag{39}$$

Выше были использованы равенства (см. (20)):

$$X_{H_2} = n_{H_2} / n_{\Sigma},$$

$$n_{\Sigma} = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + \varepsilon_a = 1 + \varepsilon + n_{H_2} + n_{H_2O}.$$

Производные $\partial n_{CH_4} / \partial n_{H_2}$ и $\partial \Delta / \partial n_{H_2}$ как функции n_{H_2} находятся численным дифференцированием зависимостей $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$.

На рис. 3, 4 представлены результаты расчетов функций $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ при температурах 673 K и 1073 K для значений параметров ($\varepsilon - \varepsilon_a$), равных 0 и 1, при различных допустимых отношениях $m \geq 2((\varepsilon - \varepsilon_a) + 1)$. За пределами интервала [700 K, 1000 K] эти зависимости можно получить аналитически.

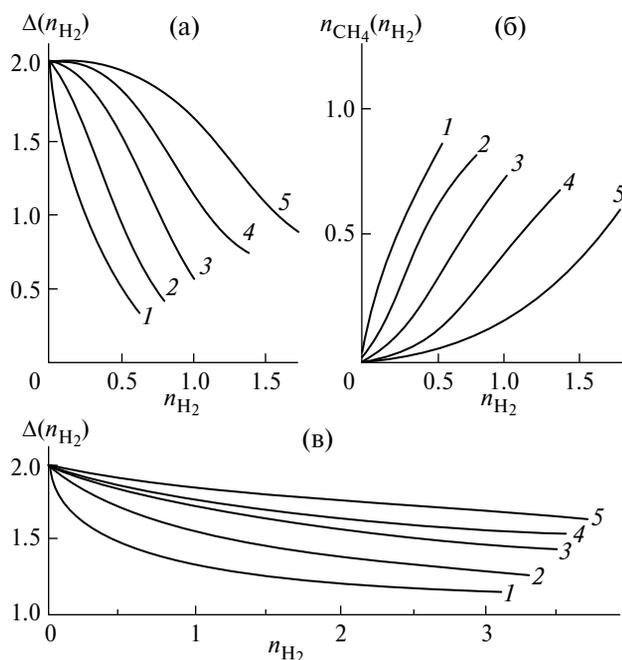


Рис. 3. Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ (а) и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (б) на основном участке при $T = 673$ К для $\varepsilon - \varepsilon_a = 0$, $\varepsilon_a = 0$; то же при $T = 973$ К, $n_{CH_4}(n_{H_2}) = 0$ (в). Кривые 1 – $m = 2$, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

Получим эти функции при “низких” температурах ($T \leq 700$ К).

При таких температурах константа равновесия $K_2 \gg 1$ (табл. 1), а следовательно, поток метана $n_{CH_4} \cong 1 + (\varepsilon - \varepsilon_0) - \Delta / 2$ (см. (33)).

В результате из уравнения (32) получаем аналитическую зависимость n_{H_2} от Δ :

$$(p_{AT}/K_1 \cdot K_2)^{1/4} n_{H_2} = \left[\frac{2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) - \Delta}{\Delta} \right]^{1/4} \times (40) \\ \times (m - \Delta)^{1/2} (m - \Delta + 1 + \varepsilon - \varepsilon_0)^{1/2},$$

$$\text{или } \Delta = \Delta(n_{H_2}), \text{ где } 0 \leq n_{H_2} \leq n_{H_2}^*,$$

$$m > 2(\varepsilon - \varepsilon_0 + 1).$$

Получим аналитические зависимости $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ при высоких температурах ($T \geq 1000$ К). При таких больших температурах параметр $(1/(K_2 \cdot K_1)) \ll 1$, а следовательно, $n_{CH_4}(n_{H_2}) \cong 0$ (см. таблицу 1 и формулу (32)). В результате из формулы (33) следует зависимость n_{H_2} от Δ :

$$\left(\frac{1}{K_2} \right) \cdot n_{H_2} = \frac{(m - \Delta) \cdot [2(1 + \varepsilon - \varepsilon_0) - \Delta]}{\Delta - (1 + \varepsilon - \varepsilon_0)}, \quad (41)$$

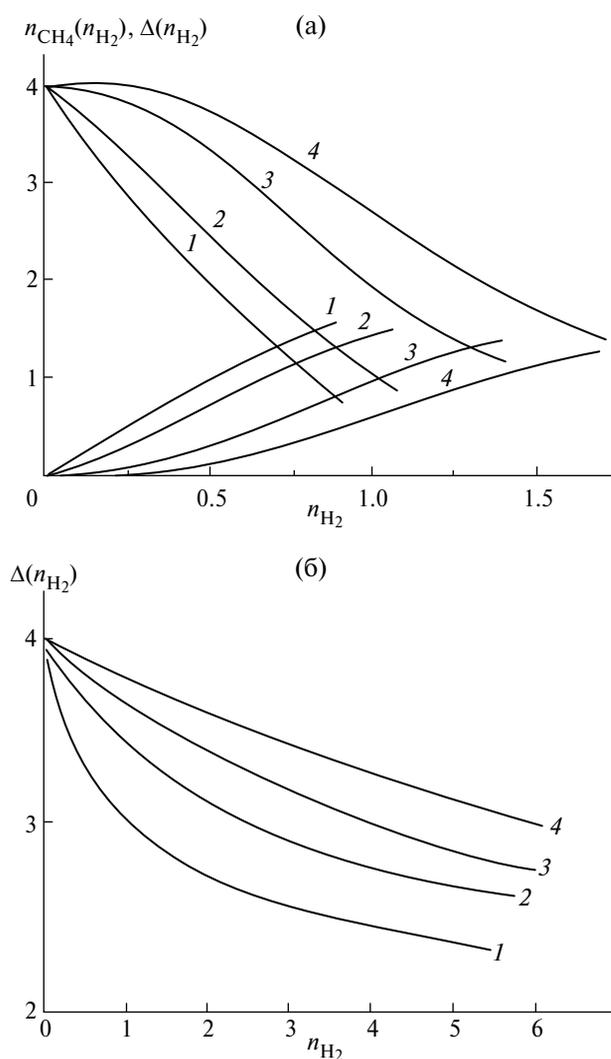


Рис. 4. Зависимости $\Delta(n_{H_2})$ (сплошные линии), $n_{CH_4}(n_{H_2})$ (пунктирные) на основном участке при $T = 673$ К для $\varepsilon - \varepsilon_a = 1$, $\varepsilon_a = 0$ (а); то же при $T = 973$ К, $n_{CH_4}(n_{H_2}) = 0$ (б). Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$.

$$\text{или } \Delta = \Delta(n_{H_2}), \quad 0 \leq n_{H_2} \leq n_{H_2}^*.$$

Нетрудно проверить, что численные решения $\Delta(n_{H_2})$ и $n_{CH_4}(n_{H_2})$ при температурах 673 К и 1073 К практически совпадают с аналитическими зависимостями (40) и (41), соответственно. Это означает, что этими зависимостями можно пользоваться на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 700 К–1000 К. Внутри этого интервала необходимы численные расчеты, используя табл. 1, а также формулы (32) и (33), где необходимо произвести замены $n_{H_2} \rightarrow n_{H_2}^*$, $n_{CH_4} \rightarrow n_{CH_4}^*$, $\Delta^* \rightarrow \Delta$.

Анализ полученных результатов показывает, что при любой температуре по мере увеличения

m поток метана как функция n_{H_2} уменьшается (рис. 3). Увеличение T также способствует уменьшению этой зависимости. При этом если $T > 1000$ К, то при любом $m > 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_0)$ отток $n_{CH_4} \equiv 0$. В отличие от $n_{CH_4}(n_{H_2})$, отклонение $\Delta(n_{H_2})$ увеличивается при возрастании m . По-видимому, это связано с ростом скорости химического взаимодействия (рис. 3 и 4).

При постоянных температуре и $m > 2((\varepsilon - \varepsilon_a) + 1)$ с ростом параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ обе функции $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $\Delta(n_{H_2})$ увеличиваются (рис. 3 и 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{H_2}(x)$ получаем из уравнения (39). Для примера результаты таких расчетов для $T = 873$ К при $(\varepsilon - \varepsilon_a) = 0.5$ и $m = 5$ представлены на рис. 5. Поток $n_{H_2}(x)$ на основном участке при фиксированном $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ зависят не только от T и m , но (в отличие от начального участка) и от объемной скорости подачи сырья G (16). Поток

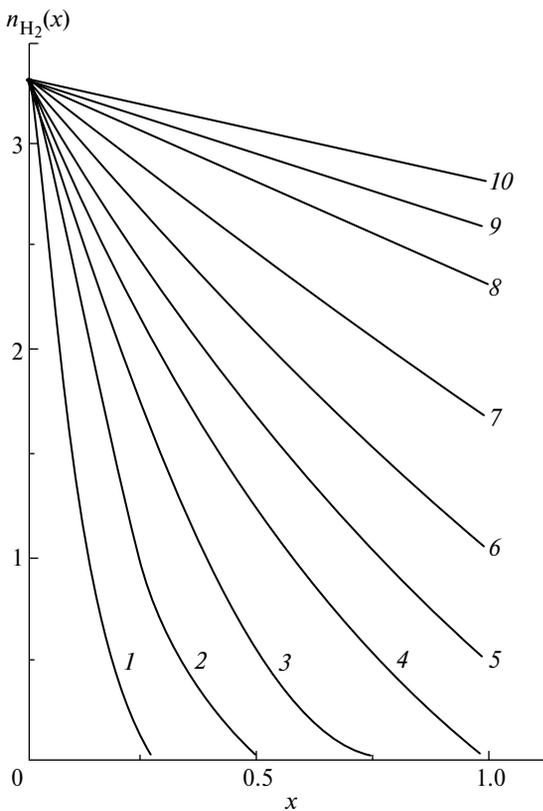


Рис. 5. Распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{H_2}(x)$ при $T = 873$ К, $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$, $m = 5$.

Кривые 1 – $G / 10^3 = 0.8$, $I_S \times 10^4 = 0.13$, $\phi = 1$; 2 – 1.6, 0.27, 1; 3 – 2.4, 0.4, 1; 4 – 3.2, 0.65, 1; 5 – 4.8, 0.67, 0.92; 6 – 6.45, 0.75, 0.75; 7 – 9.66, 0.78, 0.45; 8 – 16, 0.8, 0.37; 9 – 22.5, 0.82, 0.27; 10 – $G / 10^3 = 32$, $I_S \times 10^4 = 0.83$, $\phi = 0.2$.

водорода на выходе начального участка совпадает с равновесным значением $n_{H_2}^*$ и в дальнейшем

монотонно уменьшается. Поток $n_{CO}(x)$, $n_{CO_2}(x)$, $n_{CH_4}(x)$ и воды на основном участке ($x > x^*$) монотонно отклоняются от соответствующих равновесных значений.

Для ММ объемная скорость подачи сырья G связана с безразмерным параметром β следующим образом (см. (12) и (16)):

$$(G/10^3) = 4.5(1 + m) \cdot \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \cdot 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta, \quad (42)$$

где G измеряется в [л/час].

Важной характеристикой реактора является отвод водорода ϕ – отношение потока H_2 через мембрану и суммарному его потоку на выходе из верхней камеры I_S и нижней $\dot{N}_0 n_{H_2}(1)$:

$$\phi = \frac{I_S}{I_S + \dot{N}_0 n_{H_2}(1)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta} \int_0^1 \frac{n_{H_2}(1)}{\sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}}} dx}$$

$$I_S = 2\pi \int_0^{r'_{\max}} r' I_{H_2} dr' = \beta \dot{N}_0 \int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx. \quad (43)$$

По физическому смыслу безразмерный параметр $\varepsilon - \varepsilon_a$ характеризует способность из углеводородной смеси определенного состава получать чистый водород. Как следует из табл. 2, при фиксированных m и T на выходе начального участка потоки $n_{H_2}^*$ увеличиваются по мере увеличения параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$.

Для любой конкретной смеси углеводородов при заданных T и m , если поток сырья G “достаточно мал”, то H_2 полностью расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа $x_0 < 1$. При этом потоки $n_{H_2}(x_0)$ и $n_{CH_4}(x_0)$ в точке x_0 обращаются в нули (см., например, рис. 5 при $(\varepsilon - \varepsilon_a) = 0.5$). В этих случаях ϕ равен единице.

При увеличении G заполнение камеры водородом увеличивается и поток I_S через мембрану, очевидно, должен возрастать. При некотором G (далее обозначим эту величину ($G_{\text{ОПТ}}$)) потоки n_{H_2} и n_{CH_4} обращаются в нули на выходе нижней камеры ($x_0 = 1$). Далее ($G > G_{\text{ОПТ}}$) потоки метана и водорода на выходе становятся больше нуля, следовательно, ϕ уменьшается, что приводит к ухудшению эффективности реактора (см., например, рис. 5).

Распределение водорода при оптимальных режимах для конкретной смеси (заданное $\varepsilon - \varepsilon_a$) при

фиксированных T и m является наиболее предпочтительным, так как в этом случае поток водорода через мембрану максимален при условии $\varphi = 1$.

Оптимальное значение $G_{\text{ОПТ}}$ находим обычным образом (см. (42)):

$$\left(G_{\text{ОПТ}}/10^3 \right) = 4.5(1+m) \times \left[\frac{SQ \exp(-E/RT) \cdot 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta_{\text{ОПТ}}, \quad (44)$$

где оптимальное значение параметра β равно (см. (39)):

$$\beta_{\text{ОПТ}} = \int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \times \left(\sqrt{1 + \varepsilon + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}. \quad (45)$$

Для конкретной смеси ($\varepsilon - \varepsilon_a = \text{const}$) оптимальные значения $\beta_{\text{ОПТ}}$ и $G_{\text{ОПТ}}$ зависят от T , m , так как от этих величин зависят $n_{\text{H}_2}^*$ и функции

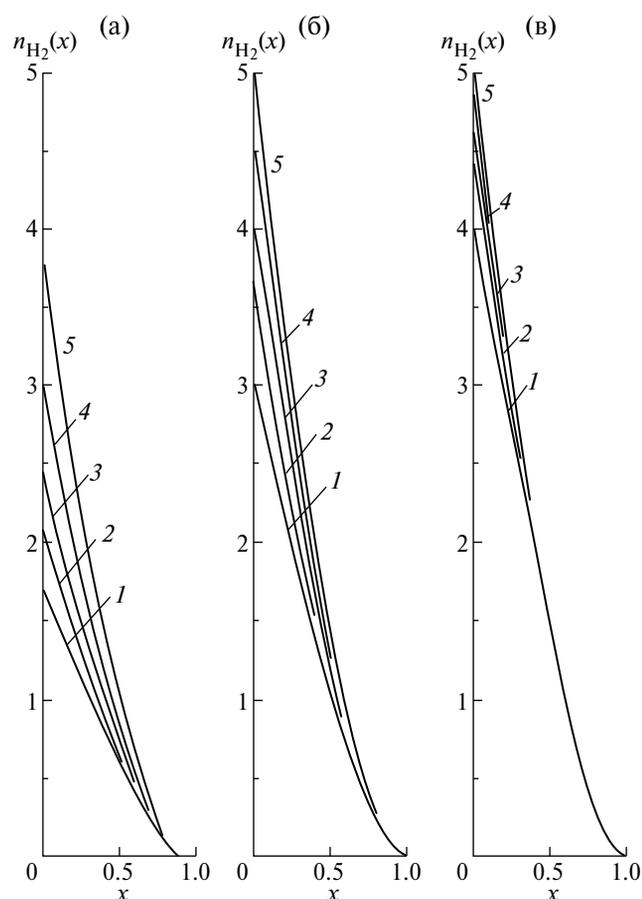


Рис. 6. Распределение потоков $n_{\text{H}_2}(x)$ при оптимальных режимах для $T = 773$ К (а), 873 К (б) и 973 К (в). Значение $\varepsilon - \varepsilon_a = 0.5$. Кривые 1 – $m = 3$, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 7, 5 – $m = 10$.

$n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$, $\Delta(n_{\text{H}_2})$. В качестве примера распределения потока водорода внутри нижней камеры при оптимальных режимах для трех температур 673 К, 873 К и 1073 К при различных $m \geq 2(\varepsilon - \varepsilon_a + 1)$ и $(\varepsilon - \varepsilon_a) \cong 0.5$ представлены на рис. 6.

Как видно, потоки $n_{\text{H}_2}(x)$ увеличиваются при возрастании температуры и отношения m , что, очевидно, связано с увеличением скоростей реакций. Использование углеводородных смесей, более богатых водородом (точнее с более высоким значением параметра $\varepsilon - \varepsilon_a$), также способствует увеличению потоков $n_{\text{H}_2}(x)$, так как при этом поток водорода на выходе начального участка растет (табл. 2).

Оптимальные потоки H_2 через мембрану $I_{S,\text{ОПТ}}$ рассчитываем по общей формуле (44):

$$I_S = (\dot{N}_0 \beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}(x) / n_{\Sigma}(x)} dx = \left[\frac{SQ \exp(-E/RT) \cdot 10^2 \sqrt{10} p_{AT}^{1/2}}{\delta} \right] \times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}} dx \right), \quad (46)$$

где распределения $n_{\text{H}_2}(x)$ находим из решения уравнения (39) при $\beta = \beta_{\text{ОПТ}}$.

Результаты расчетов $I_{S,\text{ОПТ}}$ представлены в табл. 4. При увеличении T (постоянное m) движущая сила $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2} / n_{\Sigma}} dx \right)_{\text{ОПТ}}$ увеличивается, что связано с ростом потока водорода в камере. При увеличении m (постоянное T) движущая сила падает из-за увеличения избытка пара в смеси, так как уменьшается мольная доля водорода X_{H_2} .

В этой же таблице приведены значения $G_{\text{ОПТ}}$. При использовании смесей, более богатых водородом (с более высоким значением $\varepsilon - \varepsilon_a$), потоки $I_{S,\text{ОПТ}}$ при одинаковых T и m возрастают, что, очевидно, связано с увеличением n_{H_2} на выходе начального участка (табл. 2).

Из табл. 4 следует, что процесс парового риформинга любой смеси желательно проводить при температурах порядка 1000 К и при минимально допустимых значениях отношений m ($m \cong 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$).

При “низких” температурах ($T < 700$ К) поток водорода на выходе верхней камеры становится малым, а температуры выше 1000 К являются энергзатратными.

Таблица 4. Оптимальные значения потоков $I_{S,OPT}$ и объемной скорости G_{OPT} для различных газовых смесей в зависимости от T и m

Смесь, $\varepsilon - \varepsilon_a$	m	673 К		773 К		873 К		973 К		1073 К	
		$I_S \times 10^4$	$G / 10^3$								
-0.25	1.5	0.24	0.9	0.49	1.86	0.78	2.11	1.06	4.03	1.25	4.75
	2	0.22	1.0	0.46	2.06	0.72	2.32	0.95	4.31	1.11	5.03
	3	0.20	1.22	0.41	2.49	0.63	2.74	0.81	4.9	0.94	5.66
	4	0.19	1.43	0.39	2.9	0.58	3.08	0.72	5.41	0.83	6.24
	5	0.18	1.66	0.37	3.3	0.53	3.41	0.63	5.88	0.75	6.78
	7	0.17	2.08	0.33	4.03	0.46	3.94	0.56	6.73	0.65	7.76
	10	0.16	2.66	0.3	4.9	0.39	4.6	0.48	7.84	0.55	9.06
метан 0.0	2	0.24	0.8	0.49	1.65	0.76	2.66	1.07	3.76	1.28	4.26
	3	0.23	0.97	0.48	1.99	0.69	3.07	0.92	4.09	1.07	4.88
	4	0.21	1.14	0.44	2.33	0.64	3.57	0.82	4.6	0.94	5.34
	5	0.20	1.31	0.39	2.67	0.59	4.0	0.72	5.07	0.84	5.84
	7	0.18	1.76	0.35	3.42	0.53	4.8	0.64	6.97	0.76	6.94
	10	0.16	2.22	0.31	4.21	0.47	5.6	0.57	6.82	0.66	8.0
0.25	2.5	0.23	0.76	0.47	1.53	0.76	2.55	1.04	3.49	1.23	4.12
	3	0.22	0.82	0.45	1.72	0.72	2.76	0.97	3.71	1.14	4.37
	4	0.21	0.97	0.43	2.0	0.67	3.18	0.87	4.14	1.01	4.82
	5	0.20	1.11	0.4	2.3	0.62	3.55	0.79	4.53	0.92	5.24
	7	0.18	1.4	0.37	2.84	0.56	4.22	0.69	5.23	0.79	6.02
	10	0.17	1.81	0.34	3.57	0.48	5.0	0.59	6.14	0.68	7.07
натур. газ 0.5	3	0.22	0.73	0.46	1.54	0.75	2.49	1.02	3.39	1.21	4.02
	4	0.21	0.85	0.44	1.56	0.69	2.86	0.92	3.78	1.07	4.43
	5	0.2	0.98	0.41	1.77	0.65	3.22	0.84	4.14	0.98	4.82
	7	0.19	1.22	0.38	2.19	0.58	3.84	0.73	4.79	0.84	5.56
	10	0.18	1.59	0.36	2.79	0.51	4.62	0.46	7.87	0.72	6.53
0.75	3.5	0.22	1.01	0.46	1.5	0.74	2.44	1.01	3.31	1.2	3.95
	4	0.21	0.76	0.44	1.61	0.72	2.63	0.96	3.5	1.14	4.14
	5	0.20	0.87	0.42	1.84	0.63	2.94	0.88	3.84	1.03	4.5
	7	0.19	1.09	0.39	2.28	0.61	3.53	0.77	4.46	0.89	5.18
	10	0.18	1.42	0.36	2.9	0.54	4.28	0.66	5.23	0.76	5.98
этан 1.0	4	0.22	0.69	0.46	1.47	0.74	2.45	1.02	3.26	1.19	3.85
	5	0.21	0.79	0.43	1.68	0.7	2.71	0.92	3.6	1.05	4.44
	7	0.19	0.99	0.4	2.08	0.63	3.27	0.81	4.15	0.9	4.65
	10	0.19	1.19	0.37	2.6	0.56	4.0	0.69	4.93	0.8	5.7
1.5	5	0.21	0.67	0.45	1.44	0.73	2.35	1.0	3.2	1.18	3.8
	7	0.2	0.84	0.42	1.77	0.67	2.85	0.87	3.73	1.02	4.36
	8	0.19	0.92	0.4	1.94	0.64	3.08	0.83	3.97	0.96	4.63
	10	0.18	1.09	0.39	2.26	0.6	3.51	0.76	4.42	0.88	5.13
пропан 2	6	0.21	0.66	0.44	1.41	0.73	2.31	1.0	3.16	1.18	3.74
	7	0.20	0.73	0.43	1.56	0.7	2.53	0.93	3.39	1.1	3.98
	8	0.20	0.8	0.42	1.7	0.67	2.74	0.88	3.61	1.04	4.22
	10	0.19	0.94	0.4	2.0	0.63	3.14	0.81	4.02	0.94	4.68
н-бутан 3	8	0.2	0.75	0.44	1.38	0.72	2.27	0.98	3.08	1.16	3.66
	10	0.2	0.75	0.42	1.61	0.68	2.6	0.9	3.45	1.05	4.05

При оптимальных режимах парового риформинга углеводородных смесей на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь CO_2 , H_2O и нейтрального газа. Безразмерные потоки компонентов смесей равны (см. (20), (33)):

$$n_{\text{CO}_2} \cong 1 + \varepsilon - \varepsilon_a, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a),$$

$$n_{\text{CO}} = 0, \quad n_a = \varepsilon_a, \quad (47)$$

$$n_{\Sigma} = 1 + \varepsilon + m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a) = m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a.$$

Соответствующий мольный состав равен:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 + \varepsilon - \varepsilon_a}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a},$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a},$$

$$X_a = \frac{\varepsilon_a}{m - (1 + \varepsilon - \varepsilon_a) + \varepsilon_a}. \quad (48)$$

Углеводородная смесь после выхода из нижней камеры подается на холодильник (змеевик), где при комнатной температуре водяной пар конденсируется и удаляется из смеси.

После холодильника мы получаем смесь CO_2 и нейтрального газа:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 + \varepsilon - \varepsilon_a}{1 + \varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_a}{1 + \varepsilon}, \quad X_a = \frac{\varepsilon_a}{1 + \varepsilon}. \quad (49)$$

В общем случае при произвольных значениях подачи сырья G распределение потока водорода в нижней камере $n_{\text{H}_2}(x)$ находим из уравнения (39), которое можно переписать следующим образом:

$$OT \cdot \frac{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \cdot \left(\sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}}{\int_0^{n_{\text{H}_2}^*} \left(2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dn_{\text{H}_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{\text{H}_2}} + 1 \right) \cdot \left(\sqrt{1 + n_{\text{H}_2} + m - \Delta(n_{\text{H}_2})} \right) \frac{dn_{\text{H}_2}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}}}} = (x - x^*), \quad (50)$$

где $OT = (1/\beta)/(1/\beta_{\text{ОРТ}}) = G/G_{\text{ОРТ}}$. При $OT = 1$ мы получаем распределение потока n_{H_2} при оптимальных режимах.

После холодильника смесь подается на хроматограф, где определяется состав сухой смеси.

Ранее в работах [54–57] проводили сравнение составов этих смесей, полученных в результате расчетов (при различных OT), с экспериментальными данными, полученными в работах [52–54], для парового риформинга чистых метана, этана и пропана в ММ с фольгой состава Pd–6%Ru.

В табл. 5, 6 для ряда углеводородных смесей (метан–пропан, этан, пропан) проведено срав-

нение рассчитанных и экспериментальных значений потока водорода на выходе верхней камеры при различных значениях отношений OT .

Неплохое совпадение теории и эксперимента подтверждает сделанное выше предположение модели о наличии двух участков парового риформинга – короткого начального и основного. Интересно отметить, что экспериментальные значения I_S всегда занижены по сравнению с расчетными, что, по-видимому, можно объяснить утечкой водорода в системе.

Выше при построении приближенной математической модели процесса парового риформинга было предположено, что параметры этой модели α_i ($i = 1–5$) намного больше единицы. Как следствие этого, в нижней камере существуют два несоизмеримых участка: короткий начальный и основной, при этом за пределами начального участка реакции 1.–5. считаются равновесными. Проверим это предположение для рассматриваемого ММ с фольгой состава Pd–6%Ru при оптимальных режимах проведения процесса.

Напишем балансовое соотношение для водорода (в пересчете на H_2):

$$2(1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_a)\dot{N}_0 + 3\varepsilon_2\dot{N}_0 + 4\varepsilon_3\dot{N}_0 + 5\varepsilon_4\dot{N}_0 + m\dot{N}_0 = I_S + \dot{N}_0[m - 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)] + \dot{N}_0 n_{\text{H}_2}(1).$$

Учитывая, что при оптимальном режиме на выходе нижней камеры $n_{\text{H}_2}(1) \cong 0$, $\Delta(1) = 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$, получаем для концентрации сырья на входе \dot{N}_0 :

$$\dot{N}_0 = I_S / [4 + 3(\varepsilon - \varepsilon_a) - \varepsilon_a] \leq \frac{sQ \exp(-E/RT) \sqrt{10^5 p_{AT}}}{\delta [4 + 3(\varepsilon - \varepsilon_a)]} \times$$

Таблица 5. Расчет потока водорода на выходе верхней камеры ($I_S \times 10^4$), моль/с, при $m = 6$ для этана ($\varepsilon = 1$) и пропана ($\varepsilon = 2$)

Газ	T, K $G, \text{л/час}$	673	723	773	823
этан	1800	0.27 (0.25, –7.5%)	0.44 (0.43, –2.3%)	0.55 (0.54, –1.8%)	0.65 (0.57, –12%)
	3600	0.3 (0.29, –3.3%)	0.47 (0.44, –6.4%)	0.54 (0.53, –1.9%)	0.8 (0.76, –5%)
пропан	1800	–	–	0.37 (0.31, –16%)	0.4 (0.33, –17.5%)
	3600	–	–	0.5 (0.4, –20%)	0.73 (0.58, –20%)

Примечание. В скобках указаны экспериментальные данные [49, 50] и отклонения экспериментальных данных от теории в %.

Таблица 6. Расчет потока водорода на выходе верхней камеры ($I_G \times 10^4$), моль/с, при $m = 5$ для смесей метана и пропана

Смесь газов	T, K $G, 1/час$	773	823
CH_4 $\epsilon = 0$	1800	0.24 (0.2, -16.7%)	0.25 (0.2, -20%)
$CH_4+10\%C_3H_8$ $\epsilon = 0.2$	1800	0.28 (0.23, -18%)	0.3 (0.25, -17%)
$CH_4+15\%C_3H_8$ $\epsilon = 0.3$	1800	0.3 (0.25, -17%)	0.32 (0.27, -16%)
CH_4 $\epsilon = 0$	3600	0.43 (0.33, -23%)	0.47 (0.37, -21%)
$CH_4+10\%C_3H_8$ $\epsilon = 0.2$	3600	0.46 (0.38, -17%)	0.56 (0.44, -21%)
$CH_4+15\%C_3H_8$ $\epsilon = 0.3$	3600	0.48 (0.4, -17%)	0.6 (0.5, -17%)

Примечание. В скобках указаны экспериментальные данные [50] и отклонения экспериментальных данных от теории в %.

Таблица 7. Предэкспоненты Q и энергии активации E для различных мембран

Состав мембраны	$Q \times 10^6$, моль/ (м·с·Па)	E , кДж/моль	$Q \exp(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$
Pd	0.88	10	0.3–0.2
Pd–23%Ag	1.5	10	0.5–0.4
Pd–6%Ru	6.1	13.9	1
Pd–10%Ru	13.4	15.4	1.7–1.9
Pd–6%In	9.5	11	2.8–2
Pd–6%In–0.5%Ru	23.1	16.7	2–2.8

$$\times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx \right) < \frac{10^{-4}}{2}.$$

Следовательно, в рассматриваемом температурном интервале условия $\alpha_i \gg 1$ выполняются (табл. 1).

Предложенная теория применима не только для парового риформинга природного и попутного нефтяного газа, у которых основным компонентом является метан. Этот метод можно использовать для смесей произвольного состава, где доля высших алканов C_{2+} велика. В частности, его можно использовать для парового риформинга чистых метана, этана, пропана, н-бутана и так далее. При этом минимально-допустимое значение отношения m_{\min} может быть большим. Например, для этана ($\epsilon_2 = 1$) отношение $m_{\min} = 4$, для пропана ($\epsilon_3 = 1$) – $m_{\min} = 6$, для н-бутана ($\epsilon_4 = 1$) – $m_{\min} = 8$. Отличие от разобранных в данной работе случая заключается в том, что на начальном участке распределение потоков $n_i(z)$ будет качественно и количественно различным. Ранее это было показано в работах [54–57].

Представленные выше результаты относятся к фольговой мембране состава Pd–6%Ru, для которой предэкспоненциальный фактор Q и энергия активации перехода H_2 через мембрану равны: $Q_{Ru} = 6.1 \times 10^6$ [моль/м·с·Па] и $E_{Ru} = 13.9$ [кДж/моль], соответственно [56].

В работе [56] приведены соответствующие значения Q и E для палладиевых мембран составов: чистый Pd, Pd–23%Ag, Pd–6%Ru, Pd–10%Ru, Pd–6%In, Pd–6%In–0.5%Ru. Относительные водородопродвижности этих фольговых мембран по отношению к мембранам состава Pd–6%Ru, то есть отношения $Q \exp(-E/RT)/Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$, принадлежат интервалу [0.3–3] (табл. 7), где первые значения относятся к температуре 573 К, а вторые – к 1073 К. Эти отношения монотонно зависят от T . Основные предположения, положенные в основу приближенной модели парового риформинга смесей углеводородов, остаются верными для всех представленных в табл. 7 мембран. В частности, можно проверить (табл. 1), что все параметры α_i ($i = 1–5$) в интервале температур (673 К–1073 К) намного больше единицы, а параметр $\beta / \alpha_1 \ll 1$. Сле-

довательно, предположение о коротком начальном и основном участках имеет место для всех упомянутых выше мембран. Оптимальные значения подачи сырья G_{OPT} и потока на выходе верхней камеры $I_{S,OPT}$ находятся по общим формулам (44) и (40). Для конкретной смеси ($\varepsilon - \varepsilon_a = \text{const}$) средняя движущая сила

$$\left(\int_0^1 \sqrt{n_{H_2} / n_{\Sigma}} dx \right) \text{ и } \beta_{OPT} \text{ зависят только от } T \text{ и}$$

m и в рассматриваемом приближении не зависят от материала мембраны.

Поэтому величины G_{OPT} и $I_{S,OPT}$, приведенные в табл. 4 для мембраны состава Pd-6%Ru, необходимо умножить на коэффициент $Q \exp(-E/RT) / Q_{Ru} \exp(-E_{Ru}/RT)$.

Оптимальные значения потоков сырья G_{OPT} и потоков водорода $I_{S,OPT}$ для мембран состава Pd-10%Ru, Pd-6%In, Pd-6%In-0.5%Ru при больших температурах могут в два и более раз превышать соответствующие значения для мембраны состава Pd-6%Ru и на порядок больше, чем для мембран из чистого Pd. Расчеты потоков

$I_{S,OPT}$ для указанных выше мембран приведены на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование парового риформинга углеводородных смесей произвольного состава с использованием различных фольговых мембран (двойные и тройные сплавы Pd с Ag, Ru, In) с достаточно активными промышленными катализаторами в мембранном модуле.

Показано, что в нижней камере ММ существуют два несоизмеримых участка: начальный, размеры которого намного меньше радиуса камеры, и основной. На начальном участке мембрана не оказывает влияние на протекающие химические процессы, причем внутри этого участка все реакции приходят к равновесию. При этом равновесные потоки высших алканов C_{2+} за пределами начального участка практически равняются нулю. Влияние мембраны становится заметным на основном участке, где из-за слабого оттока H_2 через мембрану химические равнове-

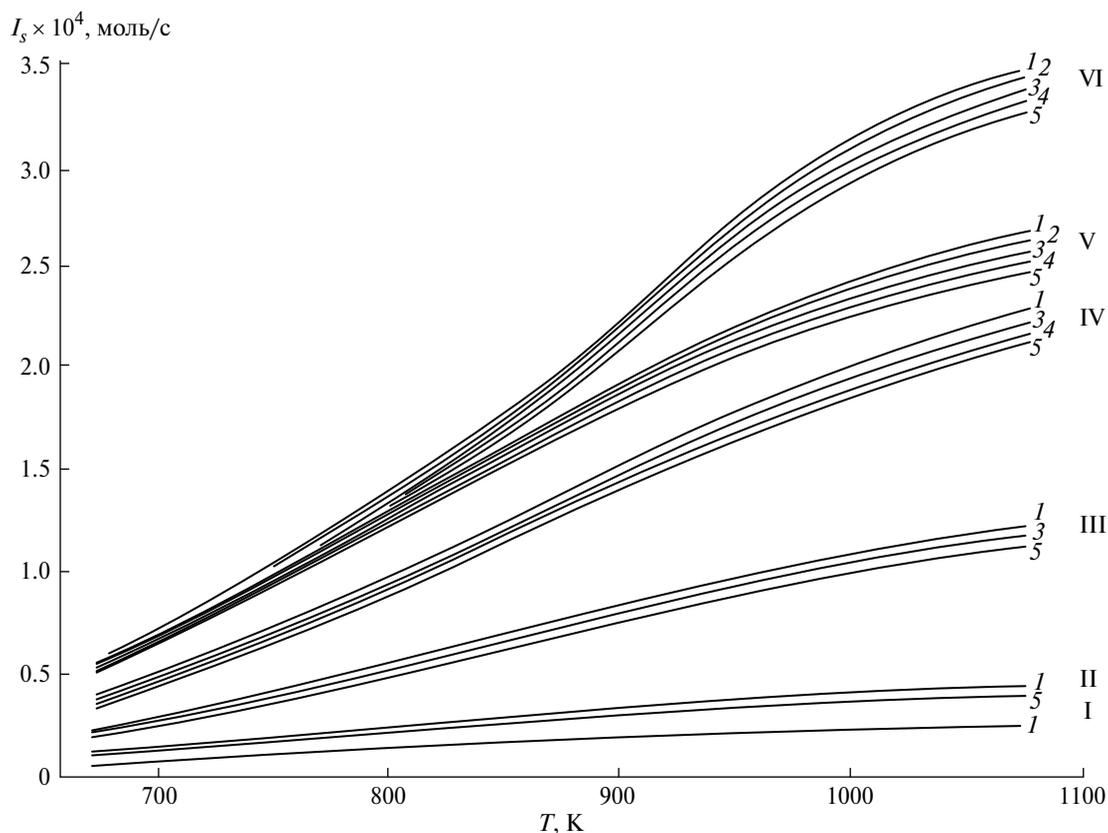


Рис. 7. Расчеты оптимальных потоков $I_{S,OPT}$ для мембран различного состава. Группа кривых I – чистый Pd, II – Pd-23%Ag, III – Pd-6%Ru, IV – Pd-10%Ru, V – Pd-6%In, VI – Pd-6%Ru-0.05%Ru. Кривые 1 – $(\varepsilon - \varepsilon_a) = -0.25$, 2 – 0, 3 – 0.5, 4 – 1, 5 – $(\varepsilon - \varepsilon_a) \geq 2$.

сия реакций практически не нарушаются. За пределами начального участка смесь состоит из CH_4 , H_2O , H_2 и окислов углерода. Распределение зависит от температуры, отношения m и параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$, характеризующего способность смеси генерировать водород.

Доказано, что при паровом риформинге смесей произвольного состава отношение входных потоков пара и углеводородов не должно быть менее чем $2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$. В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри нижней камеры, реакции приостанавливаются и невозможно достичь 100% конверсии CH_4 на выходе. Расчеты были проведены в интервале температур 700–1000 К для значений параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ из интервала $[-0.25, 3]$ для ряда допустимых значений $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$.

Найдены оптимальные потоки сырья G_{OPT} на входе, при которых выход водорода и конверсия всех углеводородов достигают 100%. Показано, что для конкретной смеси наиболее выгодно проводить риформинг при $m = 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$, так как поток водорода через мембрану (при условии, что выход равен единице) максимален. С ростом температуры этот поток увеличивается.

При оптимальных режимах на выходе нижней камеры смесь состоит из водяных паров, CO_2 и нейтральных газов. После охлаждения (удаления H_2O) мы получаем бинарную смесь: CO_2 –нейтральный газ. В верхней камере присутствует только водород.

Поток водорода на выходе верхней камеры при фиксированных T и m можно увеличить за счет увеличения площади фольги, ее утоньчения, а также применяя мембраны с более высокой водородопроницаемостью. При достаточно высоких температурах (~1000 К) можно получить потоки водорода в верхней камере, на порядок превышающие соответствующие потоки для чистого Pd.

Предлагаемый подход применим для парового риформинга произвольных смесей углеводородов, в частности для чистых алканов C_{2+} .

Подход применим для достаточно активных катализаторов, при которых равновесия реакций достигают на коротком участке от входа в камеру углеводородного сырья и пара. При более слабых катализаторах это равновесие может наступать где-то внутри нижней камеры, что приводит к снижению потока водорода в нижней камере и, как следствие, уменьшению его выхода в верхней.

Расчеты проведены в широком интервале температур для смесей, у которых значение параметра $(\varepsilon - \varepsilon_a)$ принадлежит интервалу $[-0.25] - 3]$ при $m \geq 2(1 + \varepsilon - \varepsilon_a)$.

Экспериментальные данные в основном согласуются с расчетами.

Некоторые расхождения можно объяснить неучетом некоторых реакций (например, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), а также дезактивацией катализатора.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0085-2019-0018 (номер госрегистрации ААА-А-А19-119022 690098-3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c'_i	концентрации компонентов газа, моль/м ³ ;
D	коэффициент диффузии в зернистом слое, м ² /с;
E	энергия активации в уравнении Сиверта, Дж/моль;
G'	объемная скорость подачи сырья и пара, л/с;
G	объемная скорость подачи, л/час;
G_{OPT}	оптимальная объемная скорость подачи, л/час;
h	высота камер, м;
I_{S, H_2}	локальный поток H_2 через мембрану, моль/м ² ·с;
I_S	суммарный поток H_2 через мембрану, моль/с;
$I_{S, OPT}$	оптимальный поток H_2 через мембрану, моль/с;
K_1	константы равновесия реакции 1., ат ² ;
K_2	константа равновесия реакции 2.;
K_3	константа равновесия реакции 3., ат ⁴ ;
K_4	константа равновесия реакции 4., ат ⁶ ;
K_5	константа равновесия реакции 5., ат ⁸ ;
\tilde{k}_1	кинетическая константа скорости реакции 1., моль·ат ^{1/2} /кг _{cat} ·с;
\tilde{k}_2	константа скорости реакции 2., моль/ат·кг _{cat} ·с;
\tilde{k}_3	константа скорости реакции 3., моль/ат ² ·кг _{cat} ·с;
\tilde{k}_4	константа скорости реакции 4., л/с;
\tilde{k}_i	константы равновесия Лэнгмюра для CO , CH_4 , H_2 , ат ⁻¹ ;
k_{H_2O}	константа Лэнгмюра для пара;
m	отношение входных интегральных потоков пара и сырья;
\dot{N}'_i	локальный мольный поток компонентов газа, моль/м ² ·с;
\dot{N}_i	интегральный мольный поток компонентов, моль/с;

\dot{N}_0	интегральный поток смеси углеводородов на входе, моль/с;
n_i	безразмерный локальный поток компонента i ;
n_Σ	безразмерный поток газовой смеси;
n_i^*	равновесные потоки компонентов газа на выходе начального участка;
P_{AT}	давление в нижней камере, ат;
P_i	парциальное давление компонентов смеси, Па;
Q	предэкспоненциальный множитель в законе Сивертса, моль/м ^{1/2} ·кг ^{1/2} ;
r', z'	цилиндрические координаты, м;
r'_{\max}, r'_{\min}	радиусы мембраны и выходного отверстия, м;
r	безразмерная, отсчитываемая от центра фольги;
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;
s	площадь фольги, м ² ;
T	температура, К;
u', v'	компоненты скорости смеси, м/с;
V_{cat}	объем засыпки катализатора, м ³ ;
\dot{V}_0	скорость подачи сырья на входе, м ³ /с;
\dot{V}_Σ	скорость подачи сырья и пара на входе, м ³ /с;
w_{cat}	массы засыпки катализатора, кг;
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от периферии фольги;
X_i	мольная доля i -го компонента смеси;
z	безразмерная координата на начальном участке;
α_{1-5}	безразмерные кинетические константы реакций 1.–5.;
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H ₂ через мембрану;
ε'	порозность;
ε_i	объемные доли алканов C ₂₊ в смеси;
ε	параметр, характеризующий способность смеси генерировать H ₂ ;
ε_a	объемная доля нейтрального газа;
ρ_{cat}	плотность катализатора, кг/м ³ ;
Φ	отвод водорода;
Φ_i	источник (сток) компонента i , моль/кг _{cat} ·с;
Δ	отклонение безразмерного потока H ₂ O от его значения на входе;
δ	толщина мембраны, м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramachandran R., Menon R.K.* An overview of industrial uses of hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. V. 23. P. 593.
2. *Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes I.I., Baxter L.L.* Hydrogen productions: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // *J. Ind. and Engin. Chem*. 2017. V. 49. P. 1.
3. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S.* Palladium membranes application in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification*. 2017. V. 121. P. 24.
4. *Sperle T., Chen D., Lodeng R., Holmen A.* Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 282. P. 195.
5. *Shen K.* Pre-reforming of liquefied petroleum gas over Nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 4908.
6. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шугаров А.Б., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработок попутного нефтяного газа в нормализованной газ посредством мягкого парового риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15.
7. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H.* Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 4482.
8. *Mahecha-Botero A., Boyd T., Gulamhusein A., Grace J.R., Lim J., Shirasaki Y., Kurokawa H., Yasuda I.* Catalytic reforming of natural gas for hydrogen production in a pilot fluidized-bed membrane reactor: Mapping of operation and feed conditions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 10727.
9. *Anzelmo B., Liguori S., Mardilovich I., Iulianelli Y.-H., Wilcox J., Basile A.* Fabrications & performance study of palladium on alumina supported membrane reactor: Natural gas steam reforming, a case study // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 7713.
10. *Martin-Gil V., Ahmad M.Z., Castro-Muñoz R., Fila V.* Economic framework of membrane technologies for natural gas applications // *Separ. Purif. Res.* 2019. V. 48. P. 298.
11. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Palladium Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
12. *Itoh N.* Inorganic membranes for reaction and separation // *AIChE J.* 1987. V. 33. P. 1576.
13. *Igarashi A., Ohtaka O., Motoki S.* Low temperature steam reforming on n-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZnO₂ // *Catal. Lett.* 1991. V. 13. P. 189.

14. *Avcı A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Önsan Z.I.* Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt–Ni catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 258. P. 255.
15. *Wang X., Gorte R.J.* Steam reforming of n-butane on Pd/ceria // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 15.
16. *Yuan L., Goldbach A., Xu H.* Permittion hysteresis in PdCu membranes // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 12692.
17. *Hawa H.W., Paglieri S.N., Morris C.C., Harale A., Way J.D.* Application of Pd–Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor // *Ser. Purif. Technol.* 2015. V. 147. P. 388.
18. *Nayebossadri S., Speight D., Book D.* Pd–Cu–M (M = Y, Ti, Zr, V, Nb and Ni) alloys for the hydrogen separation membrane // *ACS Appl. Mater Interfaces.* 2017. V. 9. P. 2650.
19. *Slovetsky D.I., Christov E.M.* Patent 2416460. 2011.
20. *Barkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Christov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separations of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. N 1. P. 3.
21. *Mazali I.O., Filho A.G., Viana B.C., Filho I.M., Alves O.L.* Size controllable synthesis of nanorized-TiO anatase using porous Vycor glass as template // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. P. 141.
22. *Pizzi D., Worth R., Baschetti M.G., Sarfi G.C., Noda K.* Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium–silver membranes deposited on ceramic supports // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. N 1. P. 446.
23. *Tong J., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y.* Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 260. N 1. P. 84.
24. *Li A., Grace J., Lim J.C.* Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 306. P. 159.
25. *Itoh N., Akiha T., Sato T.* Preparation of thin palladium composite membrane tube by CVD technique and its hydrogen permselectivity // *Catal. Today.* 2005. V. 104. P. 231.
26. *Mattox D.M.* Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Elsevier. 2010. P. 195.
27. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижев П.Е., Бабак В.Н., Савченко В.И.* Разделительные свойства фольги из сплавов Pd–(6%)In–(0.5%)Ru, Pd–(6%)Ru, Pd–(10%)Ru и влияние CO₂, CO, CH₄ и водяного пара на скорость потока H₂ через исследуемые мембраны // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2016. № 8. С. 1997.
28. *Ивлев В.М., Барханов Г.С., Максименко А.А., Белоголов Е.К., Донцов А.И., Рошин Н.Р.* Структура и свойства конденсированной фольги мембранного сплава Pd–In–Ru // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 2. С. 121.
29. *Ивлев В.М., Солнцев К.А., Донцов А.И., Максименко А.А., Канныкин С.В.* Водородопроницаемость тонкой конденсированной фольги Pd–Cu. Зависимость от температуры и фазовых составов // *Журнал технич. физики.* 2016. Т. 86. № 3. С. 149.
30. *Völkl J., Alefeld G.* Hydrogen diffusion in metals. New-York: Academic Press, 1967.
31. *Li X., Li A., Lim C.J., Grace J.R.* Hydrogen permeation through Pd-based composite membranes: Effects on porous substrate, diffusion barrier and sweep gas // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 499. P. 143.
32. *Abir H., Sheintuch M.* Modeling H₂ transport through a Pd or Pd/Ag membrane, and its inhibition by co-adsorbates, from first principles // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 466. P. 58.
33. *Babak V.N., Didenko L.P., Zakiev S.E.* Hydrogen transport through a membrane module based on a palladium foil // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. P. 719. (Бабак В.Н., Диденко Л.П., Закиев С.Е. Перенос водорода через мембранный модуль с помощью палладиевой фольги // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. С. 656.)
34. *Sievert A., Danz W.* Solubility of D₂ and H₂ in palladium // *Z. Physik. Chem.* 1936. V. 34B. P. 154.
35. *Schwaab M., Alberton A.L., Fontes C.E., Bittencourt R.C., Pinto J.C.* Hybrid modeling of methane reformers. 2. Modeling of the industrial reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N. 21. P. 9376.
36. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K.* Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. N 10. P. 4482.
37. *Pantoleontos G., Kikkinides E.S., Georgiadis M.C.* A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimization of the steam methane reforming reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. N 21. P. 16346.
38. *Wilde I., Fromet G.F.* Computation fluid dynamics in chemical reactor analysis and design: Application to the zone flow reactor for methane steam reforming // *Fuel.* 2012. V. 100. P. 48.
39. *Said S.A., Simakov D.S.A., Mokheimer E.M.A., Habib M.A., Ahmed S., Waseuddin M., Román-Leshkov Y.* Computational fluid dynamics study of hydrogen generation by low temperature methane reforming in a membrane reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 3158.
40. *Lee H., Kim A., Lee B., Lim H.* Comparative numerical analysis for an efficient hydrogen production via a steam methane reforming with a packed-bed reactor, a membrane reactor, and a sorption-enhanced membrane reactor // *Energy Convers. Manag.* 2020. V. 213. P. 112839.

41. *De Medeiros J.P.F., Dias V.F., da Silva J.M., da Silva J.D.* Thermochemical performance analysis of the steam reforming of methane in a fixed bed membrane reformer: A modelling and simulation study // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 6.
42. *Vakhshouri K., Hashemi M.M.Y.M.* Simulation study of radial heat and mass transfer inside a fixed bed catalytic reactor // *Int. J. Chem. Biol. Eng.* 2008. V. 23. N 1. P. 1.
43. *Ben-Mansour R., Abuelyamen A., Habib M.A.* CFD modeling of hydrogen separation through Pd-based membrane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 23006.
44. *Schädel B.T., Duisberg M., M & Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. P. 42.
45. *Mokheimer E.M.A., Hussain M.I., Ahmed S., Habib M.A., Al-Qutub A.A.* On the modeling of steam methane reforming // *J. Energy Resources Technology*. 2015. V. 137. P. 1.
46. *Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С.* Моделирование процесса производства водорода из метана // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. № 6. С. 634. (*Dubinina A.M., Tuponogov V.G., Ikonnikov I.S.* Modelling the process of producing hydrogen from methane // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. N 6. P. 697.)
47. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. N 1. P. 3.
48. *Didenko L.P., Voronetsky M.S., Sementsova L.A., Barelco V.V., Bikov L.A. et al.* Technical characteristics of the hydrogen-filtering module on a base of the palladium foil // *Int. Scientific J. Altern. Energy Ecol.* 2010. N 10. P. 154.
49. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* Паровая конверсия этана и его смесей с метаном в мембранном реакторе с фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технол.* 2023. Т. 13. № 2. С. 83. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., Gorbunov S.V.* Steam conversion of ethane and methane-ethane mixtures in a membrane reactor with a foil made of a Pd–Ru alloy // *Membranes and Membrane Technol.* 2023. V. 5. N 2. P. 69.)
50. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия пропана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. Вып. 1. С. 103. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with a commercial nickel catalyst // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. N 1. P. 92)
51. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П.* Паровая конверсия n-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru сплава // *Мембраны и мембранные технол.* 2020. Т. 10. № 2. С. 99. (*Didenko L.P., Sementsova L.A., Babak V.N., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V., Kvurt Yu.P.* Steam reforming of n-butane in membrane reactor with industrial nickel catalyst and foil made of Pd–Ru alloy // *Membranes and Membrane Technol.* 2020. V. 2. N 2. P. 85.)
52. *Диденко Л.П., Бабак В.Н., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Чижов П.Е., Горбунов С.В.* Получение водорода высокой чистоты паровой конверсией попутного нефтяного газа в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором // *Мембраны и мембранные технол.* 2021. Т. 11, № 5. С. 336. (*Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Dorofeeva T.V., Chizhov P.E., Gorbunov S.V.* Production of high-purity hydrogen by steam reforming of associated petroleum gas in membrane reactor with industrial nickel catalyst // *Membranes and Membrane Technol.* 2021. V. 11. N 5. P. 302.)
53. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А., Закиев С.Е.* Моделирование паровой конверсии метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором и фольгой из палладиевого сплава // *Теорет. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 3. С. 319. (*Babak V.N., Didenko L.P., Kvurt Y.P., Sementsova L.A., Zakiev S.E.* Simulation of steam reforming in a membrane reactor with a nickel catalyst and a palladium alloy foil // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 3. P. 390.)
54. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П.* Оптимальные условия проведения парового реформинга метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах // *Математич. методы в технологиях и технике*. 2021. № 6. С. 46.
55. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Паровой реформинг этана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2023. Т. 57. № 3. С. 292. (*Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt Y.P.* Steam reforming of ethane in a membrane reactor with a nickel catalyst at high temperatures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. N 3. P. 272.)
56. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Моделирование парового реформинга пропана в каталитическом мембранном реак-

- торе при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 167. (Babak V.N., Didenko L.P., Sementsova L.A., Kvurt Y.P. Modelling of steam reforming in a catalytic membrane reactor at high temperatures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. N 2. P. 170.)
57. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: 1. Intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. N. 1. P. 88.
58. Мещенко Н.Т., Веселов В.В., Шуб Ф.С., Темкин М.И. Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никель-хромовом катализаторе // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. XVIII. Вып. 4. С. 963.
59. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shiganov A.B., Belyaev V.O., Kirillov V.A., Sobyanin V.A. Low temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: Experiment and macrokinetic modeling // *Fuel.* 2014. V. 135. P. 76.
60. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. Киев: Наукова думка. 1974. 992 с.
61. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалов Э.З. Численные методы анализа. М.: ГИФМЛ, 1963.

УДК 66.047.3.049.6

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТ-ХИТОЗАНА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ПРОЦЕССА

© 2024 г. Е. К. Мохова*, М. Г. Гордиенко, Н. В. Меньшутина

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

*e-mail: lizi5263@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024.

После доработки 02.02.2024

Принята в печать 11.02.2024

В работе проводится интенсификация вакуумной сублимационной сушки биополимерных матрикс альгинат-хитозана на каждой стадии ведения процесса: от предварительной заморозки до непосредственно самой сушки. В основной части статьи представлены и описаны конструкции установок для проведения процесса замораживания с ультразвуковым воздействием и сушки с инфракрасным и ультразвуковым воздействием. Проведена серия экспериментов по исследованию кинетики замораживания и сушки при различных режимах. Выявлено, что применение ультразвука на этапе заморозки позволяет формировать материалы с широкими направленными каналами в объеме полимерного каркаса, что впоследствии приводит к активному массопереносу влаги на этапе сушки.

Ключевые слова: вакуумная сублимационная сушка, интенсификация, тепло- и массоперенос, зародышеобразование, ультразвук, инфракрасное излучение

DOI: 10.31857/S0040357124050062 EDN: WDCOOE

ВВЕДЕНИЕ

Матрикс – это высокопористые материалы, как правило, состоящие из биополимеров и обладающие рядом свойств, определяющих их применение в медицине, в том числе регенеративной, тканевой инженерии и биотехнологии [1–3]. Благодаря развитой поверхности и наличию пор различного размера биополимерные матрикс находят широкое применение как подложки для культивирования клеток, что особенно важно в области регенеративной медицины при разработке материалов для восстановления пораженных тканей и органов [4,5]. Кроме того, благодаря свойствам биосовместимости и биodeградации матрикс широко применяются в качестве местных перевязочных материалов и кровоостанавливающих средств [6].

Основными сферами потребления биополимеров являются медицина и смежные области науки. В данных сферах деятельности существует потребность в промышленном производстве биodeградируемых и композиционных полимерных материалов. Данные материалы получают путем вакуумной сублимационной сушки. Однако, ограниченная скорость тепло- и массопереноса, ввиду протекания сублимационной сушки в усло-

виях пониженных температур, обычно приводит к длительному времени сушки и низкой производительности процесса в целом [7]. Продолжительность сублимационной сушки может составлять 24 часа и более. Кроме того, процесс является энерго- и ресурсозатратным, а использование дополнительного оборудования, необходимого для осуществления процесса вакуумной сублимационной сушки, такого как вакуумный насос, компрессорные установки и холодильная техника, ведет к удорожанию технологии и конечного продукта. Вследствие высоких энергетических затрат, исследование и интенсификация процесса вакуумной сублимационной сушки является актуальным и важным направлением с целью повышения энергоэффективности и увеличения производительности в сфере получения полимерных материалов биомедицинского назначения [8].

Интенсификация процессов, в том числе процессов сушки, – это набор инновационных принципов, применяемых при проектировании оборудования и организации процессов, которые вносят значительные преимущества с точки зрения повышения эффективности процессов, снижения капитальных и операционных затрат, повышения качества продукции [9,10].

Целью работы являлась интенсификация вакуумной сублимационной сушки матриц на основе альгината натрия и хитозана – биополимеров, часто применяющихся в регенеративной медицине и биотехнологии. Для этого были разработаны конструкции установок для проведения предварительной заморозки с ультразвуковым воздействием и сушки с одновременным инфракрасным и ультразвуковым воздействием.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основными путями интенсификации процесса вакуумной сублимационной сушки являются новые энергоэффективные способы подвода тепла к высушиваемым образцам, включающие: инфракрасный нагрев [11], микроволновой нагрев [12], возможность генерации ультразвуковых импульсов в процессе сушки [13], а также их возможные комбинации. Также широко используются методы интенсификации, включающие оптимизацию режимов нагрева полок и циклическое изменение давления в вакуумной камере.

Необходимо отметить, что кроме интенсификации непосредственно стадии сублимационной сушки, в последние десятилетия широко развиваются методы интенсификации стадии предварительной заморозки [14].

Исследование и интенсификация процесса кристаллизации полимеров природного происхождения в рамках развития технологии сублимационной сушки являются актуальными направлениями на сегодняшний день.

Морфология кристаллов льда и распределение по размерам, влияющие на конечный вид и качество материала после сублимационной сушки, закладываются на стадии зародышеобразования [15]. Стоит отметить, что зародышеобразование является стохастическим явлением, происходящим в широком диапазоне температур [16]. Для образцов одинакового состава температура зародышеобразования может отличаться, это может привести к различному среднему диаметру образующихся кристаллов льда. Таким образом, на последующей стадии сублимационной сушки образцам в одной партии потребуется разное время для достижения целевого влагосодержания, что впоследствии приводит к неоднородности получаемой партии образцов с различным значением остаточной влаги.

Существуют различные способы влияния на размер кристаллов льда, не только интенсифицирующие процесс кристаллизации, но позволяющие контролировать стадию зародышеобразования: влияние магнитным и электрическим

полем, расширение под высоким давлением, а также ультразвуковая обработка.

Наиболее востребованным методом интенсификации и контролируемого зародышеобразования на сегодняшний день является ультразвуковое воздействие [17–19]. Во-первых, для осуществления ультразвукового замораживания (сонокристаллизации) не требуется контакта посторонних элементов непосредственно с раствором, а передача ультразвукового воздействия осуществляется путем создания акустического давления на стенке емкости, содержащей раствор, за счет колебаний, продуцируемых пьезоэлементом. Для реализации технологии сонокристаллизации требуется подключить пьезоэлемент к ультразвуковому генератору, что намного дешевле компрессионных установок. Во-вторых, отмечается положительное влияние ультразвука на процесс кристаллизации: зарождение кристаллов начинается при низких значениях переохлаждения жидкости; сокращение времени индукции зародышеобразования; узкое распределение кристаллов льда по размерам [20]. В-третьих, при ультразвуковой обработке создаются поверхностные напряжения в капиллярах, в результате чего образуются микроканалы, способствующие более легкому удалению влаги из материала при последующей вакуумной сублимационной сушке [21]. При ультразвуковой заморозке под действием внешнего давления происходит колебание микропузырьков, наполненных газом – это явление называется акустической кавитацией [21,22].

В работе [22] с использованием высокоскоростной камеры авторы смогли подтвердить наличие кавитационного потока, образующегося вокруг кавитационного пузырька в растворе сахарозы в процессе заморозки (рис. 1).

Движение кавитационных пузырьков способно ускорить процесс тепло- и массопереноса. При этом поверхности образующихся кавитационных пузырьков становятся центрами зарождения кристаллов льда.

В работе [23] приводится классификация по применению ультразвуковых волн в зависимости от частоты и мощности (рис. 2).

В соответствии с данной классификацией ультразвуковые волны в диапазоне от 20 до 100 кГц определяются как “мощный ультразвук”. Данные ультразвуковые волны, при высоком уровне мощности (>10 Вт), способны действовать на среду, в которой они распространяются, и модифицировать ее, вследствие возникновения акустической кавитации, ведущей к макроскопическим эффектам. Поэтому мощный ультра-

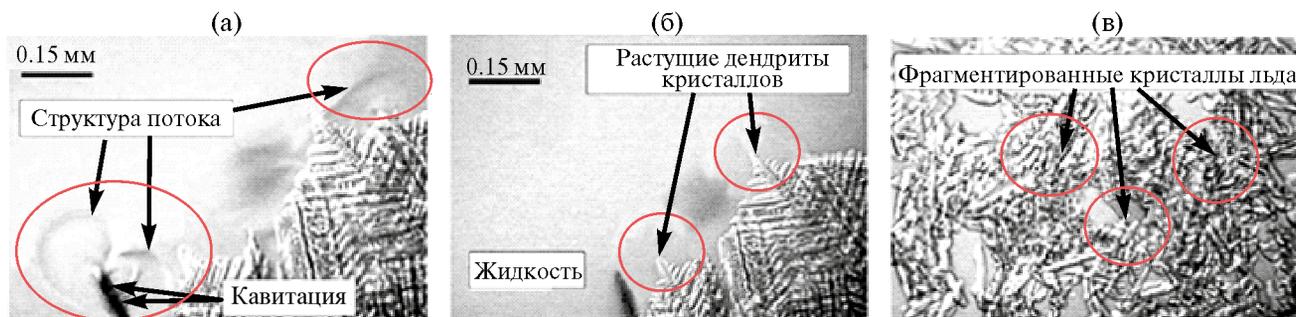


Рис. 1. Исследование замораживания раствора сахарозы с применением ультразвука: образование кавитационного потока (а); рост дендритных кристаллов льда (б); фрагментация кристаллов при воздействии ультразвуком (в).

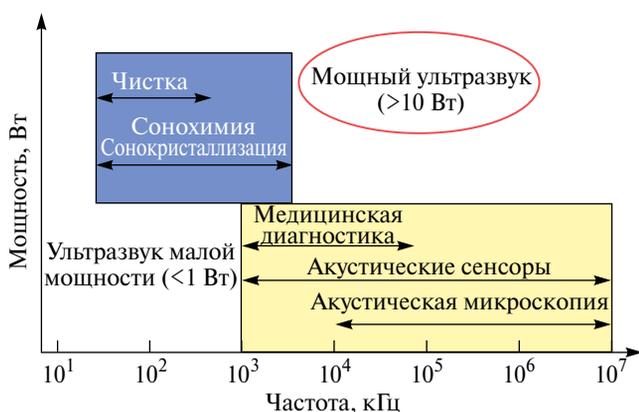


Рис. 2. Классификация ультразвуковых волн в зависимости от частоты и мощности.

звук находит широкое применение в сонохимии, а также используется для интенсификации тепло- и массообменных процессов. Напротив, ультразвук малой мощности (<10 Вт), находящийся в частотном диапазоне выше 1 МГц, в основном используется в медицинской диагностике и не влияет на среду распространения.

Применение мощного ультразвука на стадии заморозки материалов позволяет воздействовать на форму кристаллов льда и влиять на их направленность, в соответствии с этим могут быть получены структурноориентированные материалы, имеющие широкие направленные каналы в объеме полимерного каркаса.

Для интенсификации вакуумной сублимационной сушки применяются: микроволновой нагрев, инфракрасное излучение и их комбинации.

Инфракрасное излучение так же, как и микроволновое относится к электромагнитному излучению и занимает спектральную область между красным концом видимого света и микроволновым излучением [24–26]. Длина волны инфракрасного излучения колеблется от 380 до 750 нм [27]. Инфракрасное излучение так же, как и микроволновое, способно проникать внутрь

материалов и напрямую передавать тепловую энергию на определенную глубину. Однако глубина проникновения инфракрасного излучения обычно зависит от поглощающей способности материалов. Экспериментальные исследования показали, что коэффициент поглощения льда существенно меняется в зависимости от длины волны падающего излучения. Соответственно, варьированием длины волны инфракрасного излучения можно добиться достижения необходимых температурных профилей в высушиваемом материале, не допуская его перегрева.

Кроме использования источников электромагнитного излучения в технологии вакуумной сублимационной сушки, в настоящее время широко исследуются способы механического воздействия, также ведущие к сокращению времени сушки. Одним из перспективных способов воздействия является применение ультразвуковых импульсов, способствующих активному тепло- и массопереносу [28,29].

Механические способы воздействия в процессе сушки в литературе также называют нетермическими, поскольку вызываемые первичные эффекты напрямую не связаны с нагревом образца [30]. Однако звуковые волны, передаваемые образцу, подвержены затуханию, вследствие возникновения трения между частицами, а также вязкого поглощения, что приводит к частичному преобразованию ультразвуковой (механической) энергии в тепловую. В процессе сублимационной сушки перегрев образца происходит, когда количество энергии, передаваемой образцу, превышает количество энергии, необходимой для совершения фазового перехода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы была сконструирована установка для проведения процесса замораживания с ультразвуковым воздействием для интенсификации

фикации стадии предварительной заморозки. Принципиальная схема установки приведена на рис. 3а. При осуществлении процесса заморозки с применением ультразвука был выбран импульсный режим воздействия. Продолжительность импульса составляет 5 секунд, с повтором каждые 30 секунд (рис. 3б).

Исследуемые образцы альгинат-хитозана в чашках Петри (1) устанавливали на подставку (2), в нижней части которой установлен пьезоэлемент (3). В объем раствора опускали термодару (4) для фиксации изменений значений температуры при проведении эксперимента. Конструкцию элементов (1), (2), (3) и (4) помещали в морозильную камеру (5) с заданной температурой 247 К. С помощью генератора ультразвука (6) осуществлялось преобразование постоянного напряжения источника питания (7) в напряжение ультразвуковой частоты. В момент начала эксперимента включенный генератор ультразвука (6) приводил к возбуждению пластины пьезоэлемента (3), в результате чего исследуемый раствор подвергался ультразвуковому воздействию. Сигнал от термодары (4) передавался к регистратору температуры (8), и по интерфейсу RS-485 (9) информация об изменении температуры раствора записывалась на компьютер (10). В экспериментальной работе

использовался генератор ультразвука с выходной мощностью, равной 50 Вт, и частотой 40 кГц.

Импульсный режим воздействия ультразвуком является более выгодным в отличие от режима с постоянным воздействием, т.к. позволяет предотвращать перегревание нижней поверхности образца, связанного с преобразованием механической энергии в тепловую.

В рамках интенсификации этапа вакуумной сублимационной сушки была модернизирована коммерческая установка Coolsafe 100-9 (Дания) для проведения процесса с одновременным инфракрасным (ИК) и ультразвуковым (УЗ) воздействием (рис. 4).

Были использованы базовые элементы установки Coolsafe 100-9, такие как корпус и система охлаждения, однако рабочее пространство рабочей камеры было дополнено конструктивными элементами, позволяющими проводить процесс сушки с инфракрасным излучением и ультразвуковым воздействием [31]. Модернизация сушилки и использование элементов собственной конструкции позволили расширить возможности установки.

Система управления процессом вакуумной сублимационной сушки представлена микроконтроллером на базе Arduino, подключенным

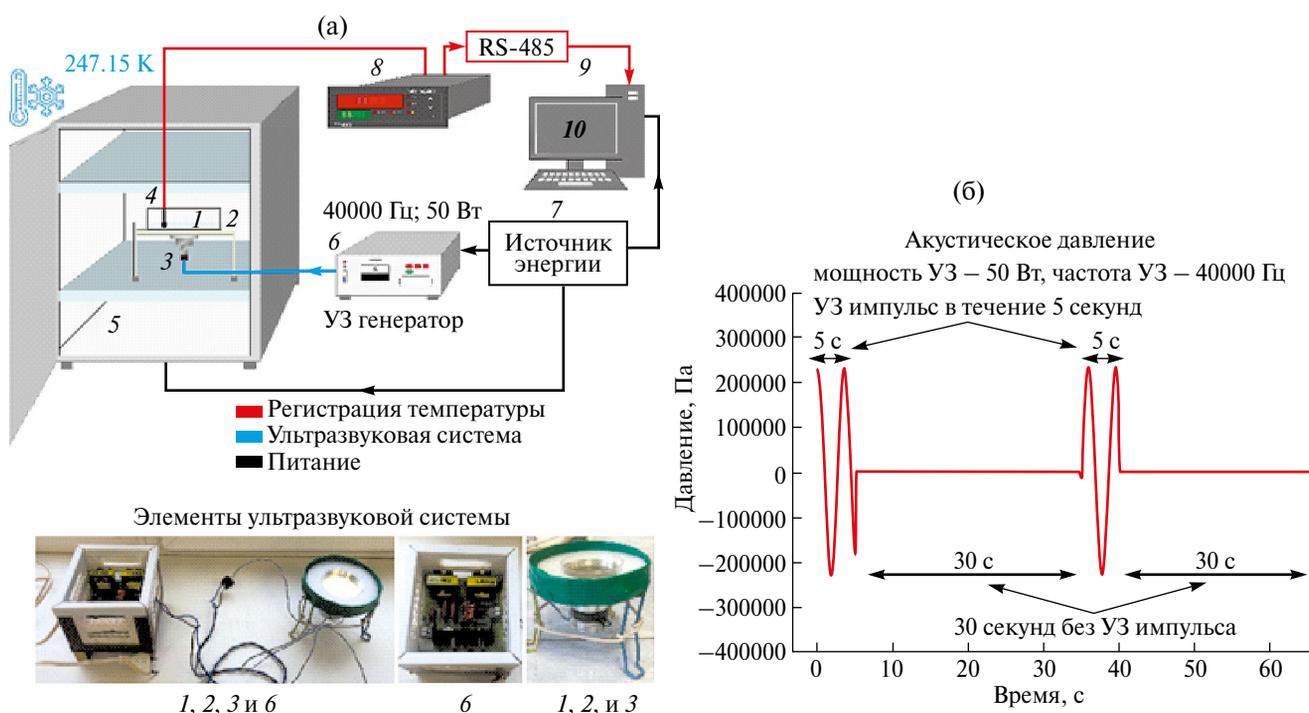


Рис. 3. Принципиальная схема конструкции для ультразвуковой заморозки (а): 1 – чашка Петри, 2 – подставка, 3 – пьезоэлемент, 4 – термодара, 5 – морозильная камера, 6 – генератор ультразвука, 7 – источник питания, 8 – регистратор температуры, 9 – интерфейс RS-485, 10 – ПК; режим ультразвуковой обработки (б).

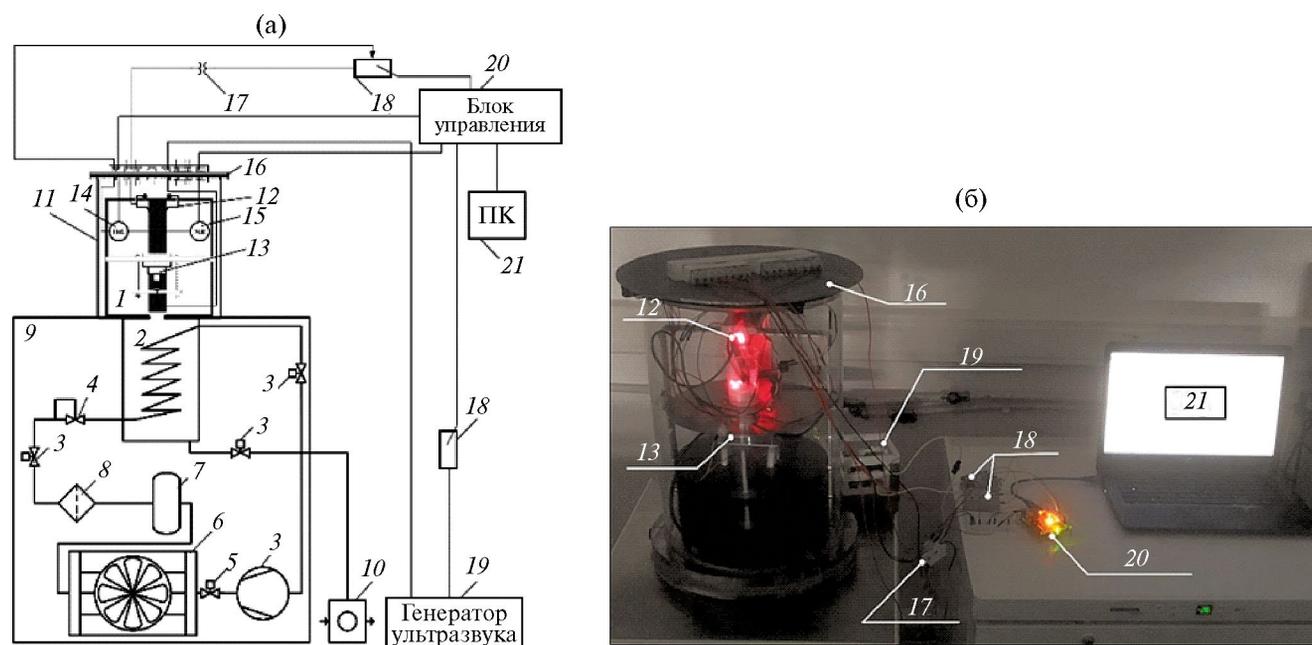


Рис. 4. Схема установки (а): 1 – рабочая камера, 2 – конденсатор, 3, 4 – клапаны, 5 – компрессор, 6 – конденсатор с воздушным охлаждением, 7 – сборник, 8 – фильтр-осушитель, 9 – корпус, 10 – вакуумный насос, 12 – источник ИК, 13 – источник УЗ, 14 – датчик температуры, 15 – датчик влагосодержания, 16 – крышка установки, 17 – понижающий трансформатор, 19 – реле переключения, 20 – блок управления, 21 – персональный компьютер; внешний вид установки (б).

Таблица 1. Описание режимов обработки матриц на этапах предварительной заморозки и вакуумной сублимационной сушки

Режим	Условия заморозки	Описание режима сушки
Режим 1	Обычная заморозка	Передача тепла от нагревательной полки
Режим 2	Заморозка с УЗ	
Режим 3	Обычная заморозка	УЗ (импульс 1 секунда, повтор импульса каждые 59 секунд) и ИК
Режим 4	Заморозка с УЗ	

Таблица 2. Температурно-временные параметры нагрева полок для режима 1

$T_{\text{полки}}, \text{K}$	Температурно-временной режим					
	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15
$\tau, \text{мин}$	0–240	240–600	600–900	900–1080	1080–1200	1200–1380

к компьютеру, а также цифровыми датчиками температуры, погружными аналоговыми датчиками влагосодержания и двумя реле переключения, с помощью которых регулируется работа инфракрасных нагревательных элементов и источника ультразвука.

При исследовании кинетики вакуумной сублимационной сушки матриц на основе альгинат-хитозана (**Алг-Хит**) были реализованы режимы, приведенные в табл. 1.

При осуществлении процесса вакуумной сублимационной сушки исследуемых образцов в режимах 1 и 2 температура нагревательных полок менялась с течением времени ступенчато, как представлено в табл. 2.

Для образцов, замороженных при различных условиях, были введены, краткие обозначения, приведенные в табл. 3.

Для каждого из исследуемых режимов сушки было проведено три повторных эксперимента, необходимых для расчета стандартного отклонения. При оценке стандартного отклонения сначала определялось среднее арифметическое выборки по уравнению (1):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1)$$

где \bar{x} – среднее арифметическое выборки; n – размер выборки; x – элемент выборки; i – номер элемента выборки.

Таблица 3. Краткие обозначения исследуемых матриц

Образец	Условия заморозки	Состав образцов
Алг-Хит	Обычная заморозка	Альгинат натрия 1.5% Хитозан 1%
Алг-Хит-УЗ	Заморозка с УЗ	

Расчет стандартного отклонения S производился по уравнению (2):

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (2)$$

Для оценки сопоставимости кинетических кривых сушки использовались факторы различия и подобия. Фактор различия (f_1) показывает процент ошибки между двумя кривыми сушки, полученными при разных режимах, по всем временным точкам. Фактор различия рассчитывается по уравнению (3):

$$f_1 = \frac{\sum_{t=1}^k |R_t - T_t|}{\sum_{t=1}^k R_t} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где k – количество временных точек; R_t – средняя температура сравнения в данный момент времени, К; T_t – средняя температура материала в данный момент времени, К.

Фактор различия равен нулю, если кривые сушки идентичны. По мере увеличения различия между двумя кривыми сушки значение фактора возрастает. Кинетические кривые сушки считаются сопоставимыми, если значение фактора различия f_1 находится в интервале от 0 до 15.

Фактор подобия (f_2) – это величина, представляющая собой логарифмическое преобразование значения суммы квадратов ошибок, рассчитанных по разности между значениями двух кривых сушки во всех точках времени. Фактор подобия рассчитывается по уравнению (4):

$$f_2 = 50 \cdot \log \left(\frac{100}{\sqrt{1 + \frac{\sum_{t=1}^k |R_t - T_t|^2}{k}}} \right). \quad (4)$$

Кинетические кривые сушки считаются сопоставимыми, если значение фактора подобия f_2 находится в интервале от 50 до 100.

Если хотя бы один из факторов не попадает в диапазон значений, при которых кинетические кривые считаются сопоставимыми, то принимается, что такие кривые значительно различаются.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследования кинетики замораживания, а также микрофотографии замороженного слоя, для образцов Алг-Хит и Алг-Хит-УЗ приведены на рис. 5.

Анализ температурных кривых заморозки образцов альгинат-хитозана позволил определить длительность каждой стадии процесса заморозки: I – охлаждение раствора, II – фазовый переход, III – полная кристаллизация раствора. Для Алг-Хит температура начала зародышеобразования составила 267.05 К, а температура фазового перехода 267.94 К. Для образца Алг-Хит-УЗ температура фазового перехода составила 271.94 К.

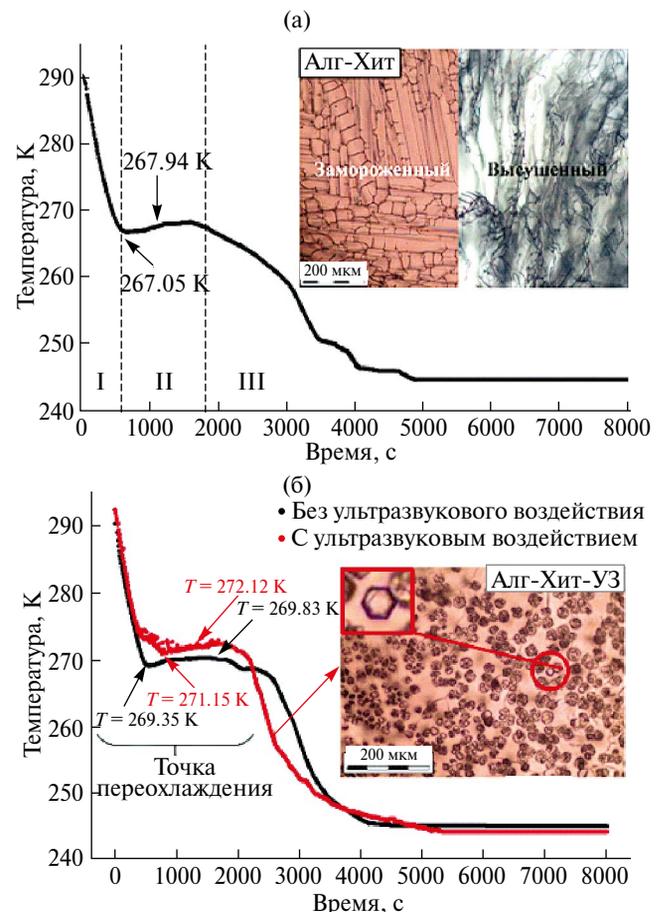


Рис. 5. Кинетика замораживания образцов альгинат-хитозана: образец Алг-Хит (а), сравнение образцов Алг-Хит и Алг-Хит-УЗ (б).

Для образцов Алг-Хит-УЗ (рис. 5б) были выявлены общая закономерность и преимущества применения ультразвука в процессе заморозки. Сокращение времени фазового перехода у образцов Алг-Хит-УЗ может быть связано с образованием большего количества центров кристаллизации. Ультразвук высокой мощности способствует образованию большого количества кавитационных пузырьков, сжатие которых вызывает зарождение кристаллов льда. Кроме того, еще одной причиной сокращения времени фазового перехода может быть явление, связанное с дроблением (за счет ультразвуковых колебаний) уже образованных кристаллов льда, которые в свою очередь могут выступать в качестве новых центров кристаллизации.

Необходимо отметить, что ультразвук также оказал влияние на температуру переохлаждения и фазового перехода для образцов Алг-Хит-УЗ. Температура переохлаждения и фазового перехода повышается. Соответственно, ультразвуковое воздействие позволяет инициировать начало зародышеобразования при более низкой степени переохлаждения. Это может быть связано с механизмом акустической кавитации, в результате которого схлопывание кавитационных пузырьков приводит к уменьшению энергетического барьера, необходимого для начала зарождения кристаллов льда. Также можно предположить, что поверхности кавитационных пузырьков могут выступать в качестве сторонних центров зародышеобразования.

Приведенные на рис. 5 снимки замороженного слоя образцов Алг-Хит и Алг-Хит-УЗ были получены во Всероссийском научно-исследовательском институте холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН. Исследования проводились по методике, описанной в работе [14].

Анализ снимков замороженного слоя показал характер расположения кристаллов льда в образцах Алг-Хит (левая сторона снимков, рис. 5а). При этом снимки высушенных образцов Алг-Хит (правая сторона снимков, рис. 5а) показывают, что структура пор четко повторяет форму кристаллов льда.

Применение ультразвука на этапе фазового перехода в процессе заморозки позволило уменьшить размер образующихся кристаллов льда. На микрофотографии для образца Алг-Хит-УЗ наблюдаются зоны с большим скоплением мелких кристаллов льда, а также зоны свободные от кристаллов льда (рис. 5б). Зоны свободные от кристаллов льда представляют собой микрокана-

лы, которые при последующей сублимационной сушке способствуют активному массопереносу влаги. Кроме того, ультразвук способствует формированию кристаллов в виде правильных шестигранников.

Далее был проведен анализ результатов исследования кинетики вакуумной сублимационной сушки при различных режимах обработки образцов альгинат-хитозана (рис. 6).

В табл. 4 приведены результаты расчета факторов f_1 и f_2 для кинетических кривых сублимационной сушки.

Из приведенных в табл. 4 результатов расчета факторов f_1 и f_2 видно, что для кинетических кривых, полученных в режиме 1 и 2, подобие не наблюдается, следовательно, подобными также не будут считаться кинетические кривые для режима 1 и 3, а также для режима 1 и 4. Анализ результатов (табл. 4), показал, что кинетические кривые для четырех режимов сублимационной сушки образцов на основе альгинат-хитозана не являются подобными между собой.

Анализ результатов кинетики сушки показал, что совместное применение ультразвука на

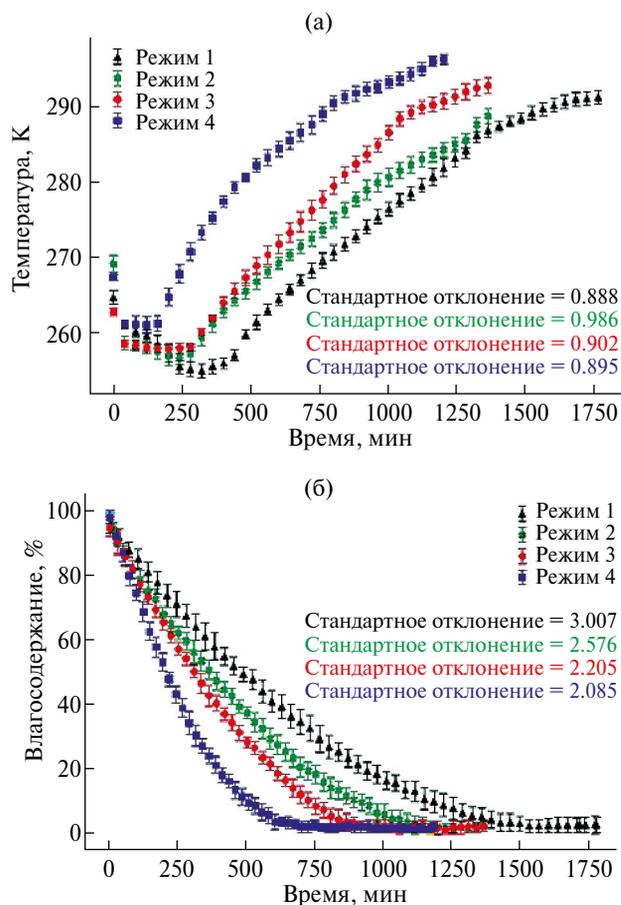


Рис. 6. Кинетика вакуумной сублимационной сушки образцов альгинат-хитозана: температура (а), влагосодержание (б).

Таблица 4. Температурно-временные параметры нагрева полок для режима 1

№ режима	f_1	f_2	Подобие
2	41.72	68.12	нет
3	34.80	70.08	нет
4	86.52	50.38	нет

этапе заморозки и применение инфракрасного и импульсного ультразвукового воздействия на последующем этапе вакуумной сублимационной сушки приводят к синергетическому эффекту, тем самым интенсификация проходит на всех этапах технологического процесса, и более эффективно на этапе сушки. Для образца Алг-Хит-УЗ время процесса при сравнении режимов 1 и 4 сокращается на 596 минут (9.9 часа), что составляет 30% экономии временных затрат.

Данный результат объясняется наличием микроканалов в образцах, обработанных ультразвуком на этапе заморозки. Сформированные микроканалы способствуют активному массопереносу влаги в процессе сушки.

Для подтверждения образования микроканалов в образцах, обработанных ультразвуком на

этапе заморозки, высушенные образцы цилиндрической формы Алг-Хит и Алг-Хит-УЗ, полученные в режимах 1 и 4 соответственно, разрезали с помощью тонкого лезвия в осевом сечении (вид спереди) для всестороннего исследования влияния ультразвука на морфологию поверхности материалов. Для анализа морфологии поверхности образцов использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN (TESCAN, Чешская Республика). Исследования были проведены на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева. На рис. 7 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) матриц на основе альгинат-хитозана в осевом сечении.

Анализ изображений СЭМ показал, что образцы Алг-Хит имеют неправильную пластин-

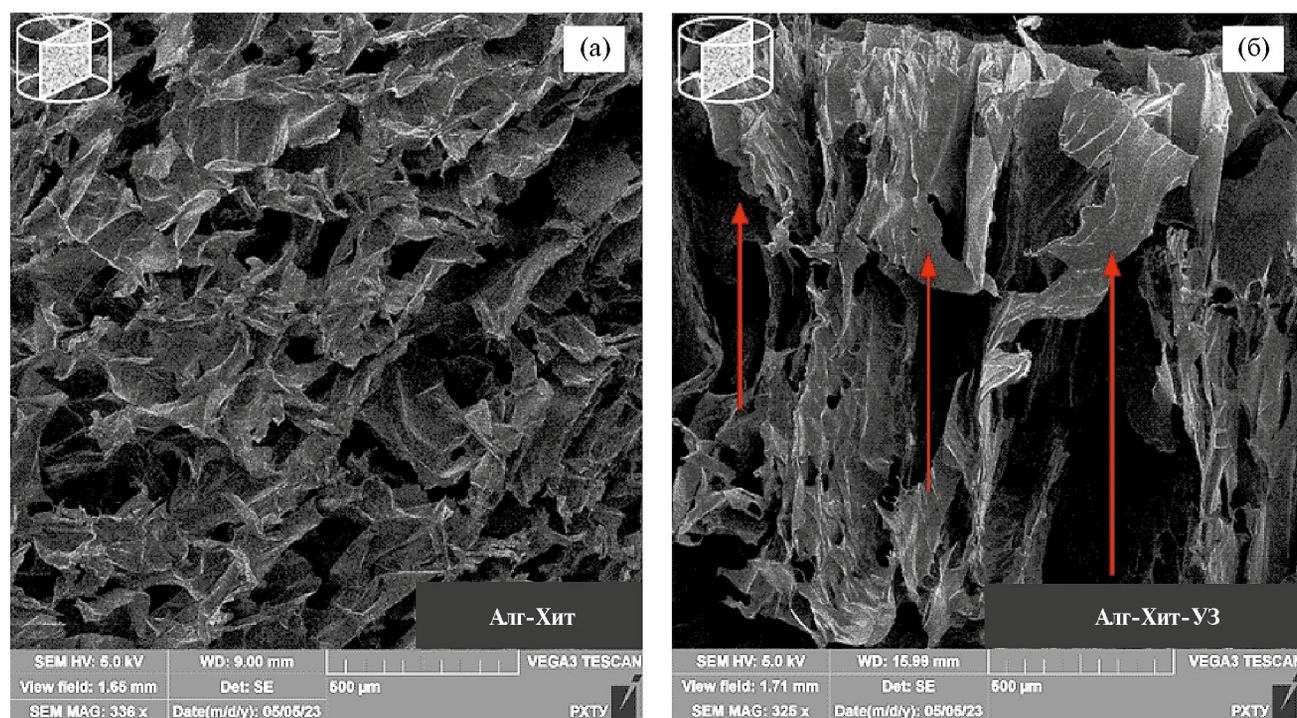


Рис. 7. Морфология поверхности матриц на основе альгинат-хитозана: хаотическое распределение пор в объеме полимерного каркаса (а), образование микроканалов в полимерном каркасе, обработанном ультразвуком на этапе заморозки (б).

чатую структуру альгинатного компонента с толщиной пластин до 3 мкм (рис. 7а). При сравнении снимков СЭМ образцов Алг-Хит и Алг-Хит-УЗ в осевом сечении видно, что ультразвук способствовал структурированию пластин альгинатного компонента в вертикальном положении, которое соответствует направлению воздействия ультразвуковых волн и соответственно акустического давления (рис. 7б). Средний размер пор образца Алг-Хит составил 160 мкм, а минимальный и максимальный размеры составили 70 и 250 мкм соответственно. Для образца Алг-Хит-УЗ в осевом сечении средний диаметр каналов составил 212 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен теоретический анализ в области интенсификации процесса вакуумной сублимационной сушки. Применение ультразвуковой обработки во время фазового перехода на стадии предварительной заморозки приводит к формированию множества зародышей кристаллов льда, тем самым стадия заморозки протекает более эффективно. Возникающие поверхностные напряжения в капиллярах приводят к формированию микроканалов, способствующих активному массопереносу влаги на последующем этапе сублимационной сушки. Для стадии вакуумной сублимационной сушки описаны основные механизмы интенсификации процесса за счет инфракрасного излучения и ультразвуковых колебаний.

Однако в научно-технической литературе не приводятся результаты интенсификации вакуумной сублимационной сушки на каждой стадии ведения процесса. Поэтому в работе предложены конструкции установок для проведения стадии предварительной заморозки с импульсным ультразвуковым воздействием, а также вакуумной сублимационной сушки с одновременным инфракрасным и ультразвуковым воздействием. Анализ кинетики заморозки показал, что импульсное воздействие ультразвуком с мощностью 50 Вт и частотой 40 кГц позволят интенсифицировать стадию предварительной заморозки. Совместное применение ультразвука на этапе заморозки и применение инфракрасного и импульсного ультразвукового воздействия на этапе сублимационной сушки приводит к синергетическому эффекту, тем самым интенсификация проходит на всех этапах технологического процесса, а экономия временных затрат составляет 30%.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

T полки	температура нагревательной полки;
τ	время выдерживания температуры полки, мин;
f_1	фактор различия;
f_2	фактор подобия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bedian L., Villalba-Rodriguez A.M., Hernandez-Vargas G., Parra-Saldivar R., Iqbal H.* Bio-Based Materials with Novel Characteristics for Tissue Engineering Applications – A Review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 98. P. 837.
2. *Храмцов Д.П., Сулягина О.А., Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А.* Нестационарный массоперенос в гелях с микроорганизмами // *Теорет. основы хим. технологии.* 2023. Т. 57. № 1. С. 71.
3. *Silva A.C.Q., Silvestre A.J.D., Vilela C., Freire C.S.R.* Natural Polymers-Based Materials: A Contribution to a Greener Future // *Molecules.* 2021. V. 27. № 1. P. 94.
4. *Farshidfar N., Irvani S., Varma R.S.* Alginate-Based Biomaterials in Tissue Engineering and Regenerative Medicine // *Mar. Drugs.* 2023. V. 21. № 3. P. 189.
5. *Andersen T., Auk-Emblem P., Dornish M.* 3D Cell Culture in Alginate Hydrogels // *Microarrays.* 2015. V. 4. № 2. P. 133.
6. *Gordienko M.G., Palchikova V.V., Kalenov S.V., Lebedev E.A., Belov A.A., Menshutina N.V.* The Alginate–Chitosan Composite Sponges with Biogenic Ag Nanoparticles Produced by Combining of Cryostructuring, Ionotropic Gelation and Ion Replacement Methods // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2022. V. 71. № 1. P. 34.
7. *Freeze-drying: The Basic Process* // *Encyclopedia of Food and Health* / Eds. Caballero B., Finglas P.M., Toldra F. Oxford: Academic Press, 2016. P. 104.
8. *Семенов Г.В., Краснова И.С.* Развитие технологии сублимационной сушки в современной России // *Сб. тр. Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ.* М., 2023. С. 58–60.
9. *Stankiewicz A., Moulijn J.A.* Process Intensification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. № 8. P. 1920.
10. *Becht S. et al.* An industrial view of process intensification // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2009. V. 48. № 1. P. 329.
11. *Nowak D., Lewicki P.P.* Infrared drying of apple slices // *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 2004. V. 5. № 3. P. 353.
12. *Duan X. et al.* Trends in Microwave-Assisted Freeze Drying of Foods // *Drying Technology.* 2010. V. 28. № 4. P. 444.

13. *Carcel J.A. et al.* Ultrasound Effects on the Mass Transfer Processes during Drying Kinetic of Olive Leaves (*Olea Europea*, var. *Serrana*) // DDF. 2010. V. 297–301. P. 1083.
14. *Mokhova E. et al.* Ultrasonic freezing of polymers of various compositions before freeze drying: Effect of ultrasound on freezing kinetics and ice crystal size // Drying Technology. 2023. V. 41. № 10. P. 1663.
15. *Hottot A., Nakagawa K., Andrieu J.* Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions // Chemical Engineering Research and Design. 2008. V. 86. № 2. P. 193.
16. *Passot S. et al.* Effect of Controlled Ice Nucleation on Primary Drying Stage and Protein Recovery in Vials Cooled in a Modified Freeze-Dryer // Journal of Biomechanical Engineering. 2009. V. 131. № 7. P. 5.
17. *Cogne C. et al.* Theoretical model of ice nucleation induced by inertial acoustic cavitation. Part 2: Number of ice nuclei generated by a single bubble // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 28. P. 185.
18. *Mozdzierz N.J. et al.* Mathematical modeling and experimental validation of continuous slug-flow tubular crystallization with ultrasonication-induced nucleation and spatially varying temperature // Chemical Engineering Research and Design. 2021. V. 169. P. 275.
19. *Morris L. et al.* Dynamic monitoring of glycine crystallisation with low power ultrasound reflection spectroscopy // Chemical Engineering Research and Design. 2021. V. 170. P. 213.
20. *Ma X., Mei J., Xie J.* Mechanism of ultrasound assisted nucleation during freezing and its application in food freezing process // International Journal of Food Properties. 2021. V. 24. № 1. P. 68.
21. *Garcia-Noguera J. et al.* Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration of Strawberries: Effect of Pretreatment Time and Ultrasonic Frequency // Drying Technology. 2010. V. 28. P. 294.
22. *Chow R. et al.* A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound // Ultrasonics. 2005. V. 43. № 4. P. 227.
23. *Legay M. et al.* Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances // International Journal of Chemical Engineering. 2011. V. 2011. P. 1.
24. *Pan Z. et al.* Study of banana dehydration using sequential infrared radiation heating and freeze-drying // LWT – Food Science and Technology. 2008. V. 41. № 10. P. 1944.
25. *Khampakool A., Soisungwan S., Park S.H.* Potential application of infrared assisted freeze drying (IRAFD) for banana snacks: Drying kinetics, energy consumption, and texture // LWT. 2019. V. 99. P. 355.
26. *Krishnamurthy K. et al.* Infrared Heating in Food Processing: An Overview // Comp Rev Food Sci Food Safety. 2008. V. 7. № 1. P. 2.
27. *Li A. et al.* Medium and short-wave infrared drying: Principles, applications, and future trends // Drying Technology. 2023. P. 1.
28. *Xu H. et al.* Effect of Power Ultrasound Pretreatment on Edamame Prior to Freeze Drying // Drying Technology. 2009. V. 27. № 2. P. 186.
29. *Brines C. et al.* Influence of the Ultrasonic Power Applied on Freeze Drying Kinetics // Physics Procedia. 2015. V. 70. P. 850.
30. *Schössler K., Jäger H., Knorr D.* Novel contact ultrasound system for the accelerated freeze-drying of vegetables // Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2012. V. 16. P. 113.
31. *Мохова Е.К., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В.* Устройство для интенсификации процесса вакуумной сублимационной сушки с одновременным регулированием инфракрасного нагрева и сменного источника ультразвука в объеме рабочей камеры. Пат. 218559. 2023.

УДК 541.124/128

ДИНАМИКА ДВУХСТАДИЙНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ МАРСЕЛИНА-ДЕ ДОНДЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары

*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024.

После доработки 18.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Динамика химических реакций зависит от кинетического закона и характеризуется временами релаксации, которые позволяют определить скорость и длительность их осуществления. М.И. Темкин проанализировал время релаксации простейшей двухстадийной каталитической реакции, протекающей квазистационарно в открытой изотермической системе по идеальному закону действующих масс. В данной статье исследованы особенности релаксационных процессов двухстадийных каталитических реакций, протекающих по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде, связывающему скорости реакции с химическими потенциалами реагентов.

Ключевые слова: динамика, времена релаксации, двухстадийные каталитические реакции, кинетика Марселина-Де Донде, химические потенциалы, открытая система

DOI: 10.31857/S0040357124050073 EDN: WDBNMF

ВВЕДЕНИЕ

Основным постулатом химической кинетики является закон действующих масс (ЗДМ), который описывает зависимость (функцию) скорости необратимой элементарной реакции от концентраций исходных реагентов и служит базой для анализа закономерностей протекания химических реакций в идеальных системах [1, 2]. Неидеальные кинетические законы (КЗ) представляют собой более сложные по сравнению с ЗДМ функции, которые применимы при более слабых ограничениях и позволяют точнее и обоснованнее исследовать кинетику химических реакций в реальных условиях [3–17].

Наиболее исследованным неидеальным КЗ является КЗ Марселина-де Донде (МДД), который выражает зависимость скорости элементарной реакции через термодинамические функции — химические потенциалы реагентов. Базовые требования к неидеальным КЗ включают положительность и обращение в нуль скорости реакции при нулевых концентрациях реагентов, совпадение с ЗДМ при нулевых функциях неидеальности реагентов и согласованность их с фундаментальными термодинамическими принципами.

КЗ МДД впервые был сформулирован в пионерских работах [3–6]. Позднее в [7–12] исследованы его термодинамические ограничения, в [13–16] проанализировано влияние неоднород-

ности катализатора на динамику каталитических процессов, в [17] изучены особенности биологической кинетики.

Динамика химической реакции включает два качественно различных этапа релаксации — вблизи стационарного состояния (в его малой окрестности) и вдали от него (от начала реакции до достижения малой окрестности). Вблизи стационарного состояния химическая система характеризуется линейным временем релаксации (временем уменьшения отклонения от равновесия в e -раз, аналог декремента затухания). При удалении от стационарного состояния проявляются более специфичные нетривиальные свойства динамики реакции, которые характеризуются нелинейным временем релаксации или ее длительностью (временем достижения любой достаточно малой окрестности стационарного состояния).

Развитию релаксационных методов анализа каталитических реакций, протекающих по идеальному ЗДМ, посвящено множество работ [9, 18–25]. В [18–20] получены оценки линейных времен релаксации для большого числа различных классов многостадийных каталитических реакций. В [21–24] исследована релаксация реакций окисления CO, синтеза метанола, синтеза аммиака и адсорбции CO₂ на различных катализаторах.

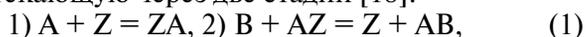
Релаксация химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ, в литературе ранее практически не исследовалась. В наших работах [25, 26] изучалась релаксация реакций с неидеальной кинетикой. В [25] установлены соотношения, позволяющие находить точные значения линейных и нелинейных времен релаксации реакций по суммарной стационарной концентрации веществ для любого момента времени в зависимости от стехиометрии стадийной схемы реакции. Рассмотрены примеры расчета точных значений времен релаксации для ряда реакций с кинетикой МДД. В [26] описан метод оценки времен релаксации в открытой неизотермической системе без интегрирования динамической модели реакции. Идея метода заключается в преобразовании исходной нелинейной системы дифференциальных уравнений в линейную, интегрирование которой возможно в точном виде. Для преобразования используются концентрационные и концентрационно-температурные стехиометрические автономные законы сохранения. Найденные с их помощью точные решения выражают концентрационные и температурные релаксационные инварианты химических реакций, которые зависят от механизма реакции, но не зависят от типа кинетического закона. Эти инварианты позволяют рассчитать время достижения любых заданных значений концентраций реагентов и температуры и могут быть использованы для решения обратной задачи установления механизмов химических реакций с произвольной кинетикой, протекающих в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Учитывая термодинамическую основу неидеального КЗ МДД, представляется актуальным исследовать связь релаксационных процессов с химическими потенциалами реагентов в простейших химических реакциях. Целью данной работы является исследование релаксационных процессов двухстадийных каталитических реакций, протекающих в открытой изотермической системе по КЗ МДД в зависимости от вида химических потенциалов реагентов. Под "открытой изотермической системой" понимается система, в которой существует обмен веществом с внешней средой [7, 8]. Ранее подобные исследования в неидеальных условиях не проводились. Важность исследования релаксационных процессов в данной постановке объясняется тем, что КЗ МДД, как отмечалось выше, остается справедливым в реальных условиях (при различных отклонениях от идеальных условий). Ниже рассматривается неидеальность, обусловленная взаимным влиянием интермедиатов (индуци-

рованная неоднородность), термин предложен в [28], и исследованы релаксационные процессы двухстадийных каталитических реакций в открытой изотермической системе, протекающих с учетом этой неидеальности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим каталитическую реакцию $A + B = AB$, протекающую через две стадии [18]:



где A и B – исходные вещества; AB – продукт реакции; Z – катализатор; AZ – промежуточное вещество. По механизмам, включающим аналогичные (1) двухстадийные схемы, протекает большое число каталитических реакций (Или-Ридиэла, Михаэлис-Ментена, Будара и др.), а также ферментативные реакции, включающие различные превращения ферментов (изомеризацию, иммобилизацию и ингибирование) [27].

Кинетическая модель реакции (1), протекающей квазистационарно при избыточной концентрации основных реагентов в открытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС), описывается одним обыкновенным дифференциальным уравнением (ОДУ) [7, 10–12]:

$$dx/dt = r_1 - r_2, \quad (2)$$

здесь: $x \equiv [AZ]$ и $z \equiv [Z]$ – концентрации свободной и занятой адсорбированным реагентом поверхности катализатора, безразмерные (б/р); $x + z = 1$ (закон сохранения количества катализатора); t – время; c ; r_1, r_2 – соответственно скорости первой и второй стадий при любом КЗ, 1/с.

Согласно кинетике МДД, скорости стадий выражаются соотношениями [3–8]:

$$\begin{aligned} r_1 &= w_{+1} \exp \mu_z - w_{-1} \exp \mu_x, r_2 = \\ &= w_{+2} \exp \mu_x - w_{-2} \exp \mu_z, \end{aligned} \quad (3)$$

где $w_{+1} = k_{+1}[A]$, $w_{-1} = k_{-1}$, $w_{+2} = k_{+2}[B]$, $w_{-2} = k_{-2}[AB]$ – частоты стадий, 1/с; $\mu_x = \mu_x^*/RT$, $\mu_z = \mu_z^*/RT$ – химические (с точностью до множителя) псевдопотенциалы интермедиатов (далее потенциалы, термин предложен Фейнбергом [6], б/р; μ_x^*, μ_z^* – размерные химические потенциалы; R – универсальная газовая постоянная; при постоянной температуре безразмерный потенциал пропорционален размерному потенциалу):

$$\mu_x = \mu_{x0} + \ln x + f_x, \mu_z = \mu_{z0} + \ln z + f_z, \quad (4)$$

здесь μ_{x0}, μ_{z0} – начальные потенциалы (далее опущены); $f_x(x, z)$ и $f_z(x, z)$ – неизвестные функции неидеальности интермедиатов, определяющие отклонение от ЗДМ, б/р.

Кинетическая модель (2) с учетом (3), (4) принимает вид

$$x' = (w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z - (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x. \quad (5)$$

Координаты стационарного состояния (с.с.) модели (5) определяются решениями алгебраического трансцендентного уравнения

$$(w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z = (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x. \quad (6)$$

Решение этого уравнения x_∞ , z_∞ всегда (независимо от вида функций неидеальности реагентов) единственно, т.к. определяется единственной точкой пересечения графиков положительной монотонной функции экспоненциальной разности потенциалов интермедиатов $\exp(\mu_x - \mu_z)$ с положительной горизонталью $w = (w_{+1} + w_{-2}) / (w_{-1} + w_{+2})$.

Движение к устойчивому с.с. характеризуется линейным и нелинейным временами релаксации. Линейное время релаксации описывает динамику реакции вблизи с.с. [1, 10, 18]:

$$\tau = 1/|\lambda|, \quad (7)$$

где $\lambda = dx'/dx$ – собственное число (с.с.) кинетической модели (5), вычисленное в с.с. Устойчивость с.с. определяется знаком с.с.: при $\lambda < 0$ с.с. устойчиво (затухающая релаксация), а иначе с.с. неустойчиво.

С.с. в (7) выражается через частоты стадий и позволяет точно рассчитать величину линейного времени релаксации. Однако сами значения частот стадий, как правило, не известны точно, что затрудняет использование выражения (7) на практике. Независящую от частот стадий (инвариантную) оценку τ можно получить, если сопоставить (7) с экспериментально измеряемой стационарной скоростью реакции. Для идеальной кинетики ЗДМ такая оценка впервые получена М.И. Темкиным [18]: $\tau \leq u_\infty/4$, где $u_\infty = 1/r_\infty$ – время оборота реакции; r_∞ – стационарная скорость реакции, а позднее обобщена в [19]. Такие оценки могут быть проверены экспериментально, но они менее точны, чем (7).

Полная длительность реакции (нелинейное время релаксации) характеризует динамику системы в целом (вблизи и вдали от с.с.). Это время теоретически бесконечно, и поэтому на практике его можно рассчитать только приближенно, например, как время первого достижения малой окрестности равновесия по любому интермедиату [3, 6, 22, 23]:

$$\tau_\varepsilon \approx \left\{ t : |x(x_\infty, \varepsilon) - x_\infty| \leq \varepsilon \right\}, \quad (8)$$

где $\varepsilon > 0$ – размер малой окрестности с.с., б/р.

Длительность релаксации с точностью до ε при априори заданном кинетическом законе

можно рассчитать с помощью соотношения, которое следует из (5) (определенный интеграл от 0 до $x_\infty - \varepsilon$):

$$\tau_\varepsilon = \left| \int dx / \left[(w_{+1} + w_{-2}) \exp \mu_z - (w_{-1} + w_{+2}) \exp \mu_x \right] \right|. \quad (9)$$

Расчетное значение τ_ε можно использовать при решении обратных задач, т.к. его нетрудно проверить на практике по результатам экспериментов.

Динамика реакции (1) зависит от функций неидеальности, вид которых априори не известен. Разложим эти функции в ряд и ограничимся линейными слагаемыми этого ряда, т.е. в первом приближении будем считать их линейными по концентрациям интермедиатов

$$f_x = a_{11}x + a_{12}z; f_z = a_{21}x + a_{22}z, \quad (10)$$

где a_{11} , a_{12} и a_{21} , a_{22} – коэффициенты неидеальности интермедиатов, отражающие их взаимное влияние (индуцированная неоднородность). Для этих функций соотношения (4) и (5) запишутся:

$$\mu_x = \ln x + a_{11}x + a_{12}z; \mu_z = \ln z + a_{21}x + a_{22}z. \quad (11)$$

$$x' = (w_{+1} + w_{-2})z \exp(a_{21}x + a_{22}z) - (w_{-1} + w_{+2})x \exp(a_{11}x + a_{12}z). \quad (12)$$

Кинетика ЗДМ. В этом случае все коэффициенты неидеальности реагентов в (10) равны нулю и уравнение (12) линейно

$$x' = (w_{+1} + w_{-2})z - (w_{-1} + w_{+2})x. \quad (13)$$

При этом реакция (1) характеризуется единственным с.с.

$$x_\infty = (w_{+1} + w_{-2}) / (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}). \quad (14)$$

Из (7) и (13) следует $\lambda = -(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) < 0$, т.е. с.с. устойчиво и линейные времена релаксации (7) определяются соотношениями [18–23]:

$$\tau = (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) \leq u_\infty/4, \quad (15)$$

где $u_\infty = 1/r_\infty$; $r_\infty = w_{+1}z_\infty - w_{-1}x_\infty = w_{+2}x_\infty - w_{-2}z_\infty$.

Выражение для нелинейного времени релаксации (9) принимает вид

$$\tau_\varepsilon \approx \tau \left| \ln \left[\frac{(w_{-1} + w_{+2})(z_\infty - \varepsilon)}{-(w_{+1} + w_{-2})(x_\infty + \varepsilon)} \right] \right|. \quad (16)$$

Неидеальная кинетика МДД. В этом случае коэффициенты неидеальности интермедиатов в (11) отличны от нуля, а кинетическая модель (12) становится нелинейной и не интегрируется в квадратурах. При этом неидеальное уравнение стационарности запишется:

$$\begin{aligned} (w_{+1} + w_{-2})z_{\infty}^* \exp(a_{21}x_{\infty}^* + a_{22}x_{\infty}^*) = \\ = (w_{-1} + w_{+2})x_{\infty} \exp(a_{11}x_{\infty}^* + a_{12}z_{\infty}^*). \end{aligned} \quad (18)$$

где x_{∞}^* , z_{∞}^* – координаты неидеального с.с. Далее все неидеальные величины, аналоги идеальных величин, также обозначены звездочкой (*).

Критерий неподвижности с.с. В общем случае (при любых коэффициентах неидеальности) уравнение (18) не решается точно аналитически. В частном случае, из (18) следует, что если функции неидеальности реагентов одинаковы, т.е. коэффициенты неидеальности попарно равны

$$a_{11} = a_{21} \equiv \alpha, a_{12} = a_{22} \equiv \beta, \quad (19)$$

то с.с. для кинетики МДД и ЗДМ совпадают (с.с. неподвижно).

Исследуем подробнее времена релаксации реакции (1) при различных сочетаниях значений коэффициентов a_{11} , a_{21} , a_{12} , a_{22} функций неидеальности интермедиатов.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

1) Функции неидеальности интермедиатов одинаковы, т.е. все коэффициенты неидеальности равны $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = \alpha = \beta$. Тогда условия (19) выполняются и координаты с.с. не изменяются по сравнению с кинетикой ЗДМ (с.с. неподвижно). При этом, согласно (7), с.ч.

$$\lambda^* = -(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2})\exp(\alpha) < 0, \quad (20)$$

т.е. равновесие остается устойчивым.

Линейное время релаксации (7) принимает значение

$$\tau^* = \exp(-\alpha) / (w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) = \tau \exp(-\alpha). \quad (21)$$

Стационарная скорость реакции (1) при постоянстве скорости подачи реагентов и скорости вывода продуктов равна стационарной скорости любой стадии (3), что с учетом (14) дает

$$\tau^* \leq \tau_{\max}^* \equiv u_{\infty}^*/4. \quad (22)$$

Следовательно, при $\alpha > 0$ линейное время релаксации и, соответственно, его верхняя оценка уменьшаются, а при $\alpha < 0$ увеличиваются в $\exp(\alpha)$ раз.

Нелинейное время релаксации (9) выражается соотношением

$$\tau_{\epsilon}^* \approx \tau^* \left| \delta(x_{\infty}^* - \epsilon) - \delta(0) \right|, \quad (23)$$

где $\delta \equiv \left| \ln \left[(w_{-1} + w_{+2})x - (w_{+1} + w_{-2})(1-x) \right] \right|$.

Из (20)-(23) следует, что при равных коэффициентах неидеальности (однородная неидеальность), времена релаксации и, соответственно, скорость реакции (1) изменяются по сравнению с идеальной кинетикой. Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных $\alpha = \beta$ при $w_{+1} = 3$, $w_{-1} = 1$, $w_{+2} = 2$, $w_{-2} = 1$ и $\epsilon = 0.001$ показана на рис. 1 и 2.

На рис. 1 и 2 (и последующих рис. 3–6) значения и оценки идеальных времен релаксации, рассчитанные по формулам (15), (16), одинаковы и равны $\tau = 0.1429 < \tau_{\max} = 0.3500$ и $\tau_{\epsilon} = 0.7027$. Значения неидеальных времен релаксации и их оценки, рассчитанные по формулам (20)–(23),

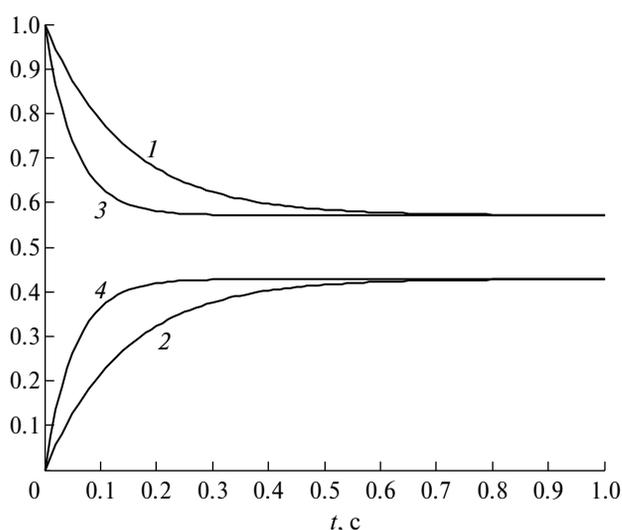


Рис. 1. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ (x, z) при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $\alpha = \beta = 1 > 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

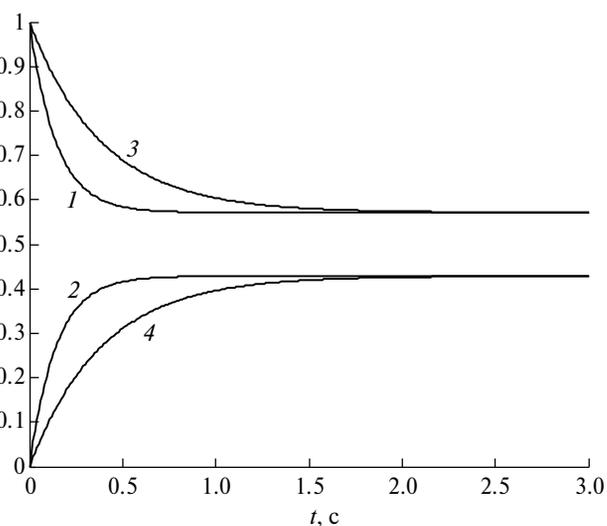


Рис. 2. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ (x, z) при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $\alpha = \beta = -1 < 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

составляют $\tau^* = 0.0526 < \tau^*_{max} = 0.1288$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 0.3588$ (рис. 1) и $\tau^* = 0.3833 < \tau^*_{max} = 0.9514$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 2.6508$ (рис. 2).

2) Условие (19) выполняется, но функции неидеальности интермедиатов различны $\alpha \neq \beta$. Тогда с.с. реакции (1) с кинетикой МДД не изменяется по сравнению с кинетикой ЗДМ. Линейное время релаксации (7) зависит от координат с.с. и определяется соотношением

$$\tau^* = \tau \exp(-\gamma), \quad (24)$$

где $\gamma \equiv \alpha x^*_{\infty} + \beta z^*_{\infty}$. Отсюда следует, что τ^* уменьшается при $\gamma > 0$, т.е. реакция ускоряется в $\exp(\gamma)$ раз. При $\gamma < 0$ соответственно τ^* увеличивается, а реакция замедляется во столько же раз. При этом соотношение (22) между τ^* и временем оборота не изменяется.

Нелинейное время релаксации (9) не выражается через элементарные функции и для реакции (1) определяется выражением

$$\tau^*_{\epsilon} \approx \tau^* \left| \delta(x^*_{\infty} - \epsilon) - \delta(0) \right|, \quad (25)$$

где $\delta \equiv \exp(-\delta_1) \text{Ei}(1, (\alpha - \beta)x + \beta - \delta_1)$; $\delta_1 \equiv \alpha(w_{+1} + w_{-2}) + \beta(w_{-1} + w_{+2})$; Ei – экспоненциальный интеграл [29].

Соотношения (24), (25) показывают, что при неравных коэффициентах неидеальности (неоднородная неидеальность) времена релаксации и скорость реакции изменяются по сравнению с ЗДМ более сложным образом, чем при однородной неидеальности. Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных значений γ при тех же значениях частот стадий и ϵ приведена на рис. 3, 4.

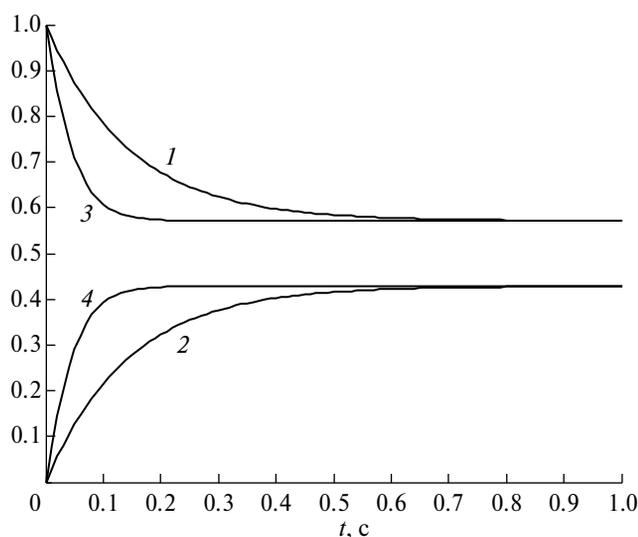


Рис. 3. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^* , z^*) при $\gamma = 1.4286 > 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

Неидеальные времена релаксации и их оценки, рассчитанные по формулам (24), (25), составили $\tau^* = 0.0342 < \tau^*_{max} = 0.0839$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 0.2015$ (рис. 3) и $\tau^* = 0.5961 < \tau^*_{max} = 1.4605$, $\tau^*_{\epsilon} \approx 2.5103$ (рис. 4).

3) Функции неидеальности реагентов различны, причем условия (19) не выполняются. Тогда с.с. реакции (1) с кинетикой МДД сдвигается по сравнению с кинетикой ЗДМ (становится подвижным). Линейное время релаксации согласно (7) равно

$$\tau^* = 1/|\lambda^*|, \quad (26)$$

где $\lambda^* = -(w_{-1} + w_{+2})[1 - (a_{11} - a_{12})x^*_{\infty}] \phi - (w_{+1} + w_{-2})[1 - (a_{21} - a_{22})z^*_{\infty}] \psi$; $\phi \equiv \exp(a_{11}x^*_{\infty} + a_{12}z^*_{\infty})$; $\psi \equiv \exp(a_{21}x^*_{\infty} + a_{22}z^*_{\infty})$. В этом случае с.с. остается устойчивым при $\lambda^* < 0$, а при $\lambda^* \geq 0$ теряет устойчивость и физичность.

Нелинейное время релаксации (9) описывается выражением

$$\tau^*_{\epsilon} = \exp \left(-\tau \left[\frac{(w_{+1} + w_{-2})a_{12} + (w_{-1} + w_{+2})a_{11}}{+} \right] \left| \text{Ei}(1, \tau s) \right| \right), \quad (27)$$

где $s = (a_{11} - a_{12}) [(x^*_{\infty} + \epsilon)(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) - (w_{-1} + w_{+2})]$. Динамика изменения концентраций реагентов для этого наиболее общего случая при тех же значениях частот стадий приведена на рис. 5, 6.

На рис. 5 показана динамика реагентов при $a_{11} = 2$, $a_{12} = 0$, $a_{21} = 0$, $a_{22} = 1$ (при отсутствии их взаимного влияния). В этом случае с.с. остается устойчивым, но меняет положение $x^*_{\infty} \approx 0.4698$, $z^*_{\infty} \approx 0.5302$, $\lambda^* \approx -25.2898$ и неидеальные времена релаксации и их оценки, вычисленные по формулам (26), (27), равны

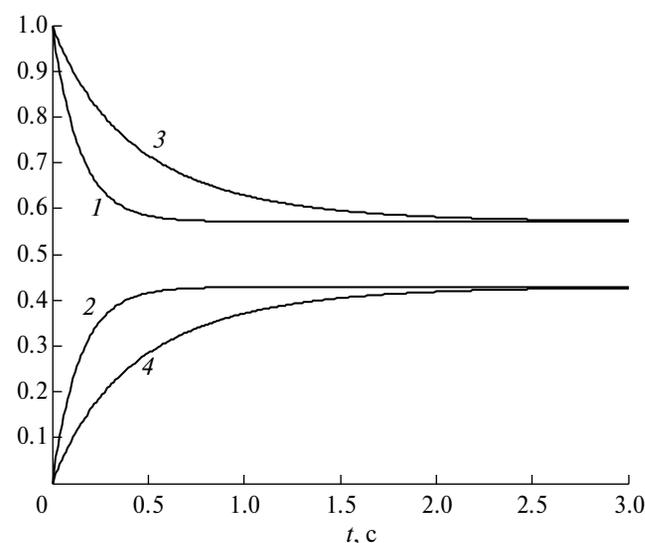


Рис. 4. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^* , z^*) при $\gamma = -1.4286 < 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

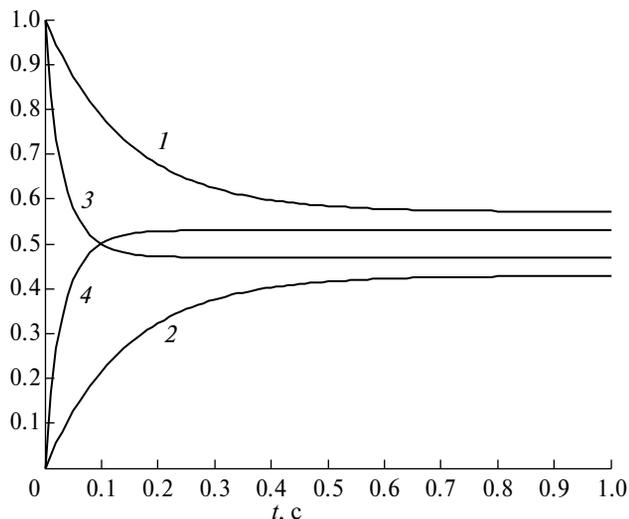


Рис. 5. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 2; a_{12} = 0; a_{21} = 0; a_{22} = 1$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

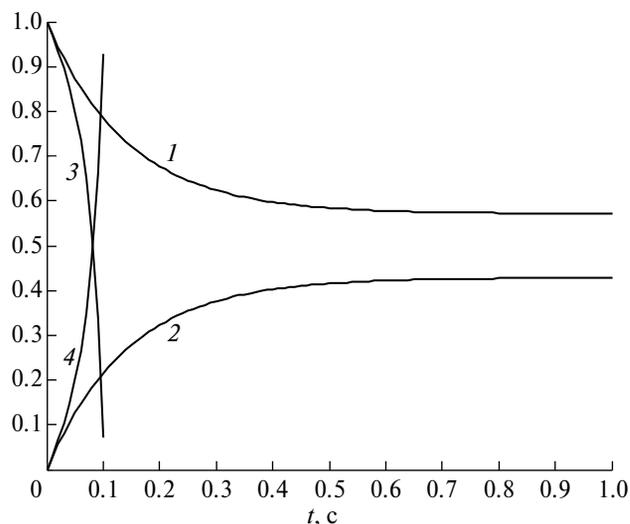


Рис. 6. Динамика концентраций интермедиатов реакции (1) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 0; a_{12} = 5; a_{21} = 0; a_{22} = 0$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

$\tau^* \approx 0.0395 < \tau_{max}^* = 0.3460, \tau_c^* \approx 0.2033$. На рис. 6 показана динамика реагентов при нефизичных значениях коэффициентов неидеальности $a_{11} = 0; a_{12} = 5; a_{21} = 0; a_{22} = 0$ (влияние только второго реагента на первый). В этом случае с.с. становится неустойчивым и время релаксации не определяется.

Отметим, что модели неидеальной кинетики, в том числе с кинетикой МДД, не должны противоречить термодинамическим ограничениям. Эти ограничения выполнены, если матрица частных производных по концентрациям реагентов для потенциалов (11) реакции (1) неотрица-

тельно определена (все ее главные миноры – неотрицательны) [7-12], т.е. при $(1/x^* + a_{11})(1/z^* + a_{22}) \geq a_{12}a_{21}$. Иначе, неидеальная кинетическая модель может быть не пригодной для описания кинетики реакции (1).

Из проведенного анализа следует, что динамика каталитической реакции (1) с кинетикой МДД отличается от динамики этой же реакции, протекающей по ЗДМ. Это отличие зависит от вида и параметров функций неидеальности и оказывает существенное влияние на времена релаксации, стационарные режимы и скорость реакции.

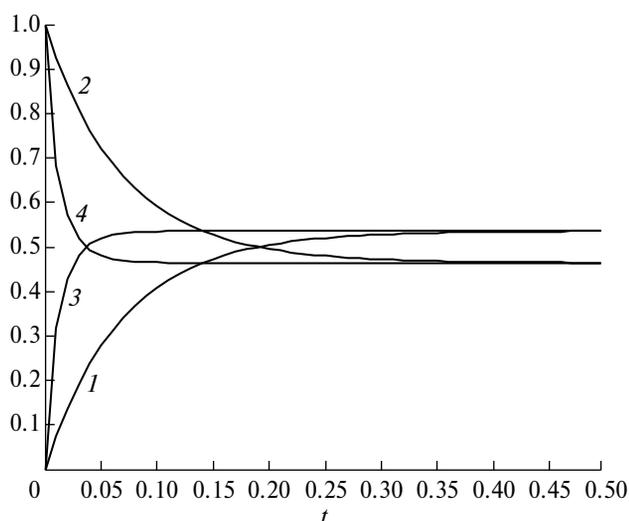


Рис. 7. Динамика концентраций интермедиатов реакции (28) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = 1, a_{12} = 2$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

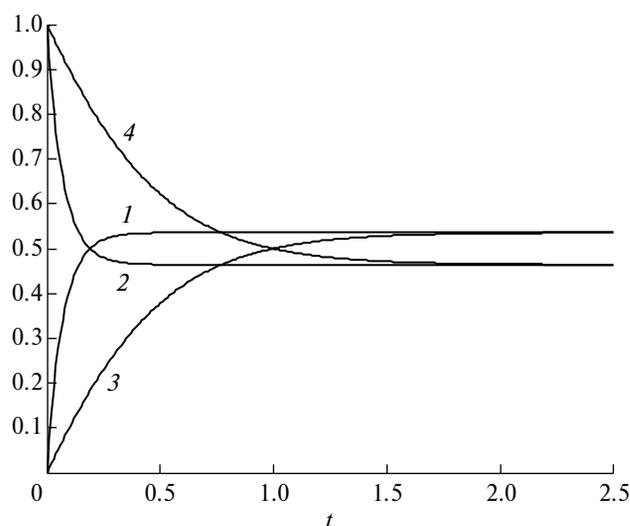
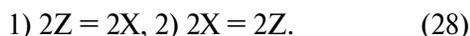


Рис. 8. Динамика концентраций интермедиатов реакции (28) с кинетикой ЗДМ при $\alpha = 0$ и МДД (x^*, z^*) при $a_{11} = -1, a_{12} = -2$: 1 – z ; 2 – x ; 3 – z^* ; 4 – x^* .

ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пусть реакция протекает по нелинейной схеме Бонхоффера-Фаркаша (основные вещества опущены для краткости):



Кинетическая модель такой реакции имеет вид

$$x' = 2(w_{+1} + w_{-2})z^2 \exp(a_{21}x + a_{22}z) - 2(w_{-1} + w_{+2})x^2 \exp(a_{11}x + a_{12}z). \quad (29)$$

Динамика этой реакции при тех же значениях частот стадий показана на рис. 7, 8.

Как видно из рис. 7 и 8, динамика реакции (28) с кинетикой МДД подчиняется тем же закономерностям, что и динамика линейной реакции: ускоряется при положительных величинах γ и замедляется — при отрицательных величинах γ .

Анализ показал, что установленная закономерность справедлива и для двухстадийных реакций любой нелинейности. Таким образом, полученный в работе результат применим к целому классу каталитических реакций и является достаточно общим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В открытом изотермическом реакторе динамика каталитической реакции с кинетикой МДД и химическими потенциалами с линейными функциями неидеальности интермедиатов изменяется по сравнению с динамикой этой же реакции с ЗДМ:

1. Если химические потенциалы интермедиатов одинаковы (однородная неидеальность), то координаты с.с. не изменяются, а времена релаксации изменяются пропорционально любому из равных коэффициенту неидеальности интермедиатов.

2. Если химические потенциалы интермедиатов различны, но попарно равны (неоднородная неидеальность), то координаты с.с. не изменяются, а времена релаксации изменяются (по сравнению с однородной неидеальностью) пропорционально линейной комбинации двух различных коэффициентов неидеальности и координат с.с.

3. Если химические потенциалы интермедиатов любые, то изменяются координаты с.с. и времена релаксации (по сравнению с однородной и неоднородной неидеальностью) пропорционально нелинейной комбинации всех коэффициентов неидеальности и координат с.с.

Найденные неидеальные динамические эффекты могут быть реализованы на практике,

например, путем изменения режимов перемешивания реакционной смеси в реакторе. Использование таких режимов может быть положено в основу разработки технологий повышения эффективности осуществления каталитических реакций за счет мониторинга и регулирования неидеальности условий их проведения.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за обсуждение работы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a_{11}, a_{21}, a_{12}, a_{22}$	коэффициенты неидеальности интермедиатов, б/р;
f_x, f_z	функции неидеальности интермедиатов, б/р;
r_1, r_2	скорости стадий, 1/с;
t	время, с;
x, z	концентрации свободной и занятой адсорбированным реагентом поверхности катализатора, б/р;
w_{+1}, w_{+2}	частоты прямых стадий, 1/с;
w_{-1}, w_{-2}	частоты обратных стадий, 1/с;
α	краткое обозначение равных коэффициентов неидеальности $a_{11} = a_{21}$, б/р;
β	краткое обозначение равных коэффициентов неидеальности $a_{12} = a_{22}$, б/р;
ε	размер малой окрестности стационарного состояния, б/р;
λ	собственное число, б/р;
μ_x, μ_z	химические потенциалы интермедиатов, б/р;
τ	линейное время релаксации, с;
τ_ε	нелинейное время релаксации, с.

ИНДЕКСЫ

∞	стационарное значение;
*	неидеальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prigogine I., Defey R.* Chemical thermodynamics. London. New York. Toronto: Longmans green and Co., 1954. [Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.]
2. *Kuperman С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
3. *Marcelin R.* Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique //Ann. Phys. 1915. V.3. № 9. P. 120.
4. *Donder T.D., Rysselberghe P.* Thermodynamic theory of affinity. Stanford University Press, 1936. [Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Металлургия, 1984.]

5. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V.47. P. 81.
6. *Feinberg M.* On chemical kinetics of a certain class // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V.46. № 1. P. 1.
7. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
8. *Горбань А.Н.* Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
9. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
10. *Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011.
11. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014.
12. *Вуков V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.* Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter, 2018.
13. *Акрамов Т.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Об исследовании динамических свойств неидеальных химических систем // Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. С. 206.
14. *Снаговский Ю.С.* Общая форма кинетического закона и особенности вывода кинетических уравнений для области средних покрытий биографически неоднородной поверхности // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
15. *Чумаков Г.А., Слинко М.Г., Беляев В.Д.* Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций // Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653.
16. *Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г.* Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
17. *Varfolomeev, S.D., Semenova, N.A., Вуков, V.I., Tsybenova, S.B.* Kinetics of chemical processes in the human brain. trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspartic acid // DAN USSR. 2019. V. 484. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0012501619020039>. [*Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой кислоты // Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441 <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>].
18. *Темкин М.И.* Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095.
19. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007.
20. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.* Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions // Russ J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 3. P. 309]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114030191> [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций // Хим. физика. 2014. Т.33. № 6. С. 18. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14060041>].
21. *Быков В.И., Горбань А.Н., Пушкарева Т.П.* Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине // Теоретич. и эксперимент. химия. 1982. Т. 18. № 4. С. 431.
22. *Шуб Ф.С., Кузнецов А.Д., Большева Т.В., Темкин М.И.* Процесс установления стационарной скорости синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 385.
23. *Шапатаина Е.Н., Кучаев В.Л., Темкин М.И.* Релаксация скорости синтеза аммиака // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 660.
24. *Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.* Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem., 2016. V. 89. № 5. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062> [*Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Ланидус А.Л.* Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 582.]
25. *Kol'tsov N.I.* Relaxation Times of Chemical Reactions with Arbitrary Kinetics // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. № 4. P. 499. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040048> [*Кольцов Н.И.* Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 437. <https://doi.org/10.31857/S004446182204003X>]
26. *Kol'tsov N.I.* Relaxation invariants of chemical reactions // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V.135. № 5. P. 2307. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02253-3>
27. *Жоров Ю.М.* Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983.
28. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
29. *Андреева Т.Г.* Математика: Специальные функции и некоторые приложения. СПб.: РГМУ, 2013. С. 9.

УДК 532.546

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СТВОЛЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ

© 2024 г. Е. Р. Бадертдинова^{а, *}, М. Х. Хайруллин^{а, б}, М. Н. Шамсиев^{б, с}, Р. М. (мл.) Хайруллин^а

^аФГБОУ ВО “КНИТУ”, Казань

^бИММ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

^сГБОУ ВО АГТУ ВШН, Альметьевск

*e-mail: badertdinova@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024

После доработки 09.09.2024

Принята в печать 10.09.2024

Предложена математическая модель тепломассопереноса в системе “пласт–горизонтальная скважина”. Ставится обратная коэффициентная задача по оценке фильтрационных свойств нефтяного пласта. В качестве исходной информации используются кривые изменения температуры, полученные на основе применения многоточечной технологии. Предлагается вычислительный алгоритм для решения обратной коэффициентной задачи на основе методов регуляризации. Он позволяет строить профиль притока вдоль ствола горизонтальной скважины, оценивать фильтрационные свойства пласта при различных режимах течения жидкости в стволе.

Ключевые слова: нефтяной пласт, горизонтальная скважина, ламинарное течение, турбулентное течение, термогидродинамические исследования, кривые изменения температуры, регуляризация, коэффициент проницаемости, профиль притока

DOI: 10.31857/S0040357124050084 EDN: WCXTTZ

ВВЕДЕНИЕ

Распределение температуры и давления вдоль ствола эксплуатируемой горизонтальной скважины и их изменение во времени являются результатом гидродинамических и термогидродинамических процессов, происходящих при фильтрации флюида в продуктивном пласте и при движении в стволе. Изменение скорости, плотности, давления и температуры потока в пласте и стволе горизонтальной скважины может быть найдено при решении системы уравнений, связывающей эти параметры.

Одна из первых математических моделей “нефтяной пласт–горизонтальная скважина” с постоянной производительностью была представлена в [1]. Предполагалось, что фильтрация однофазная, стационарная и течение жидкости в стволе скважины полностью ламинарное или турбулентное. В работах [2, 3] при тех же предположениях, что и в [1], была установлена связь между дебитом скважины и депрессией за счет использования гипергеометрической функции Гаусса. В них было показано, что если величина падения давления вдоль ствола сопоставима с депрессией на пласт, то производительность го-

ризонтальной скважины снижается. Потери давления при установившемся движении жидкости в стволе горизонтальной скважины можно представить в виде суммы трех компонент в соответствии с законами сохранения массы, импульса и энергии: гравитационной, силы трения и ускорения [4]. В работе [5] предложены критерии, когда необходимо учитывать трение в стволе горизонтальной скважины для определения депрессии. В этих работах не учитывались потери давления, вызванные притоком флюида в ствол горизонтальной скважины.

В [6] представлена модель однофазного течения в горизонтальном стволе скважины, учитывающая не только перечисленные выше перепады давления, но и потери давления, вызванные притоком жидкости. Экспериментально было показано, что при ламинарном течении в горизонтальном стволе потери давления увеличиваются, а при турбулентном течении уменьшаются.

Полуаналитический подход для моделирования нестационарной фильтрации “пласт–горизонтальная скважина” предложен в работах [7, 8]. В этой модели ствол горизонтальной скважины делился на сегменты. В каждом сегменте учиты-

вались потери давления от трения и ускорения.

Задачи интерпретации результатов промышленного эксперимента характеризуются тем, что в связи с практической недоступностью нефтяного пласта для прямого изучения, о его структуре и свойствах судят по косвенным проявлениям. Проблемы интерпретации геолого-промышленной информации приводят к некорректным, в смысле Адамара математическим задачам [9].

Пластовые температура и давление определяют термодинамические процессы в пласте. Аналитическая зависимость между изменениями пластовых температур и давлений для вертикальной скважины была впервые установлена Э.Б. Чекалюком. На основе этой зависимости был предложен метод термодинамического зондирования для оценки фильтрационных параметров пласта в окрестности скважины [10]. Температурные измерения вдоль ствола скважины широко используются в нефтепромысловом деле и геофизике для решения геолого-промысловых задач [11, 12].

Для определения фильтрационных параметров пласта в работах [13, 14] были разработаны вычислительные алгоритмы на основе методов регуляризации. В качестве исходной информации использовались результаты гидродинамических и термогидродинамических исследований скважин. В этих работах не учитывались потери давления, вызванные притоком жидкости в горизонтальную часть ствола. Метод определения фильтрационных свойств пласта, эксплуатируемого горизонтальной скважиной, по стационарному распределению температуры вдоль ствола рассматривался в [15, 16].

Целью настоящей работы является создание математической модели теплопереноса в системе “пласт-горизонтальная скважина” при различных режимах течения флюида в стволе с учетом потери давления, вызванной притоком жидкости из пласта, и вычислительного алгоритма определения фильтрационных параметров неоднородного нефтяного пласта по изменениям температуры и давления, снятых одновременно несколькими глубинными измерительными приборами, установленными в различных участках горизонтальной части ствола.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

Исследования движения жидкостей в перфорированных трубах имеют важное теоретическое и практическое значение. При исследовании таких задач, как правило, дискретное распре-

деление точек перфорации заменяется непрерывным, и исследования задач сводятся к изучению движения жидкости в трубах с проницаемыми стенками. Обзору по исследованию математических моделей течения жидкостей в трубах с проницаемыми стенками посвящена работа [17].

Термогидродинамические исследования горизонтальных скважин и пластов на основе многодочечковых технологий позволяют оценить фильтрационные свойства пласта и построить приток флюида вдоль ствола. Данная информация необходима для регулирования притока флюида в ствол горизонтальной скважины [18, 19]. В сопряженной задаче уравнения, описывающие процессы теплопереноса в стволе горизонтальной скважины, следуют из законов сохранения массы, импульса, энергии с учетом присоединенной массы [20, 21].

При постановке прямой задачи тепло- и массообмена (рис. 1) мы будем считать, что движение жидкости в стволе является одномерным, а процесс распределения давления в стволе квазистационарным, т.е. предполагается, что поток в стволе скважины стабилизируется гораздо быстрее, чем в нефтяном пласте. Квазистационарный подход к исследованию процессов теплопередачи между потоком жидкости в скважине и горными породами был рассмотрен в работах [20–22].

Прямая задача теплопереноса в системе “пласт-горизонтальная скважина” при этих предположениях имеет вид:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{2w}{r_c}, w = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_c}, 0 < x \leq L, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial p_1}{\partial x} = \rho \frac{\partial(v^2)}{\partial x} + \frac{\Psi}{4r_c} \rho v |v|, 0 < x \leq L, \quad (2)$$

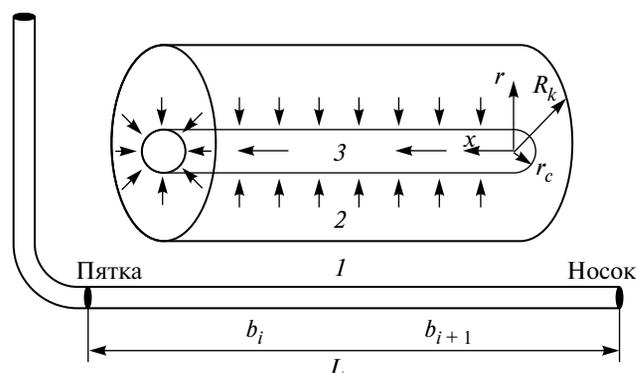


Рис. 1. Схема “пласт – горизонтальная скважина”. 1 – зона однородности, 2 – пласт, 3 – ствол горизонтальной скважины.

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + v \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} + \varepsilon_D \frac{\partial p_1}{\partial x} \right) = \frac{2(\theta - \omega \rho C_f)}{\rho C_f r_c} \left(T_2|_{r=r_c} - T_1 \right), \quad (3)$$

$$\beta^* \frac{\partial p_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k}{\mu} r \frac{\partial p_2}{\partial r} \right), \quad (4)$$

$$0 \leq x \leq L, r_c < r < R_k, 0 < t \leq t_{\text{exp}},$$

$$C_R \frac{\partial T_2}{\partial t} = \rho C_f \frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} + \varepsilon_D \frac{\partial p_2}{\partial r} \right), \quad (5)$$

$$0 \leq x \leq L, r_c < r < R_k, 0 < t \leq t_{\text{exp}},$$

с начальными

$$p_2(x, r, 0) = p_{20}(x, r), T_2(x, r, 0) = T_{20}(x, r), \quad (6)$$

$$0 \leq x \leq L, r_c < r < R_k,$$

и граничными условиями

$$\int_S \frac{k}{\mu} \frac{\partial p_2}{\partial r} dS = q, 0 < t \leq t_{\text{exp}}, \quad (7)$$

$$p_2(x, R_k, t) = p_{2k}, T_2(x, R_k, t) = T_{2k}. \quad (8)$$

Здесь $p_1 = p_1(x)$, $T_1 = T_1(x, t)$ – давление и температура в стволе горизонтальной скважины, $p_2 = p_2(x, r, t)$, $T_2 = T_2(x, r, t)$ – давление и температура в пласте, p_{2k} – пластовое давление, T_{2k} – пластовая температура, q – дебит горизонтальной скважины, S – поверхность ствола горизонтальной скважины, r_c – радиус ствола скважины, R_k – радиус контура питания, β^* – упругость пласта, $v(x)$ – скорость флюида в стволе скважины, ρ – плотность флюида, ε_D – коэффициент Джоуля-Томсона, θ – коэффициент теплопередачи, C_R – коэффициент объемной теплоемкости пласта, C_f – удельная теплоемкость флюида, ω – скорость фильтрации в пласте, L – длина ствола горизонтальной скважины, t_{exp} – время работы скважины.

Модель горизонтальной скважины, приведенной на рис. 1, эффективна, например, в пластах небольшой толщины 10–20 м (нефтяные месторождения РТ). В то же время наклонно-направленные скважины эффективны в пластах большей мощности. В таких горизонтальных скважинах нужно учитывать гравитацию. Более подробный анализ профилей горизонтальных скважин, используемых при разработке нефтяных месторождений, приводится в монографии [23].

Для численного решения системы (1)–(8) применяется метод конечных разностей. Область фильтрации покрывается неравномерной сеткой, которая сгущается к скважине. Построение такой сетки проводится с помощью преобра-

зования координат $\xi = \ln r$ [24]. Для построения разностной схемы, аппроксимирующей краевую задачу (1)–(8), используется интегро-интерполяционный метод [25]. На каждом временном слое сначала рассчитывается давление в стволе скважины и пласте, затем температура в пласте и стволе.

Корреляционные соотношения коэффициента трения для ламинарного и турбулентного течения в стволе горизонтальной скважины с учетом притока флюида из пласта были получены в работе [6]. В случае турбулентного течения в стволе горизонтальной скважины коэффициент гидравлического сопротивления рассчитывался по следующей формуле [6, 26]

$$\psi = \psi_0 \left(1 - 29.03 \left(\text{Re}_w / \text{Re} \right)^{0.8003} \right),$$

$$\text{Re} = 2r_w \nu \rho / \mu, \text{Re}_w = 2r_w \omega \rho / \mu,$$

$$\psi_0 = \left(-41 \lg \left(\frac{\varepsilon}{3.7065} - \frac{5.0462}{\text{Re}} \right) \cdot \lg \left(\frac{\varepsilon^{1.1078}}{2.8257} + \left(\frac{7.149}{\text{Re}} \right)^{0.8981} \right) \right)^{-2}.$$

где ε – относительная шероховатость, Re , Re_w – числа Рейнольдса. Необходимо отметить, что коэффициент ψ_0 зависит только от числа Рейнольдса Re и относительной шероховатости.

При проведении расчетов коэффициент гидравлического сопротивления для ламинарного потока в стволе горизонтальной скважины брался в виде [6]:

$$\psi = \psi_0 \left(1 + 0.04304 \left(\text{Re}_w \right)^{0.6142} \right), \psi_0 = 16 / \text{Re}.$$

Для решения обратной коэффициентной задачи, когда процесс тепломассопереноса описывается уравнениями (1)–(8), система “пласт–горизонтальная скважина” аппроксимируется серией сегментов. Каждый сегмент представляет собой цилиндрическую область фильтрации с постоянным коэффициентом проницаемости (рис. 1). Оценка коэффициента проницаемости ищется в классе кусочно-постоянных функций. В качестве исходной информации используются кривые изменения температуры, снятые одновременно несколькими глубинными измерительными приборами, установленными на разных участках горизонтального ствола.

Обратная задача формулируется следующим образом: определить коэффициент проницаемости $k = k(x, r)$, когда процессы тепломассопереноса в нефтяном пласте и стволе горизонтальной скважины описываются системой (1)–(8).

Дополнительно известны изменения температуры при пуске скважины, измеренные глубинными приборами, установленными в различных участках ствола горизонтальной скважины:

$$T_{1,i}(t) \equiv T_1(x_i, t) = \varphi_i(t), i = \overline{1, N}, 0 < t \leq t_{\text{exp}}. \quad (9)$$

Здесь x_i , $i = \overline{1, N}$, – координаты расположения глубинных измерительных приборов. Участки размещения глубинной измерительной аппаратуры определяются на основе геофизических исследований скважины.

Естественное температурное поле вокруг действующей скважины нарушается за счет теплообмена с окружающей средой. После остановки скважины начинается процесс восстановления давления и температуры. Процессы восстановления зависят от многих факторов, прежде всего от предистории эксплуатации скважины. Для анализа кривых восстановления температуры необходимо знать ее распределение в пласте перед остановкой скважины. Эта информация не может быть получена экспериментально, а также не может быть достаточно точно

вычислена. Поэтому в работе рассматривается задача интерпретации результатов термогидродинамических исследований после пуска горизонтальной скважины.

Оценка коэффициента проницаемости ищется в классе кусочно-постоянных функций $k(x, r) = k_i$, $b_{i-1} \leq x < b_i$, $i = \overline{1, N}$. Границы зон однородностей b_i , $i = \overline{1, N}$ являются известными. Решение обратной задачи (1)–(9) ищется из минимизации среднеквадратичного отклонения между наблюдаемыми и вычисленными величинами:

$$F(\alpha) = \sum_{i=1}^N \int_0^{t_{\text{exp}}} [T_{1,i}(t) - \varphi_i(t)]^2 dt, \quad (10)$$

где $\varphi_i(t)$ и $T_{1,i}(t)$ – наблюдаемые и вычисленные значения температуры, полученные из численного решения уравнений (1)–(8), $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ искомый параметр, $0 < m_i \leq \alpha_i \leq M_i$ ($m_i, M_i = \text{const}$). Итерационная последовательность для минимизации среднеквадратичного отклонения (10) строится на основе метода Левенберга-Марквардта.

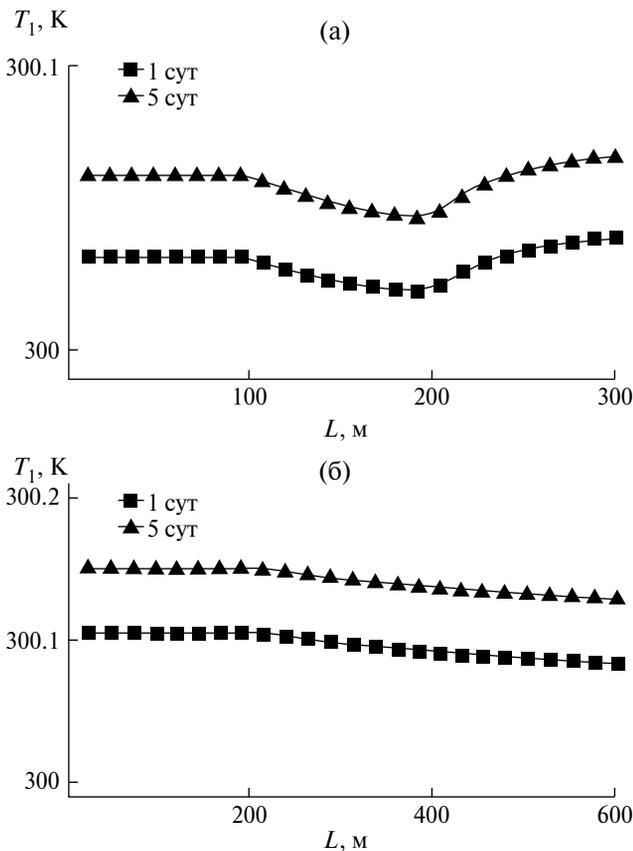


Рис. 2. Кривые изменения температуры вдоль ствола скважины от носка к пятке в разные моменты времени. (а) – ламинарный поток, (б) – турбулентный поток.

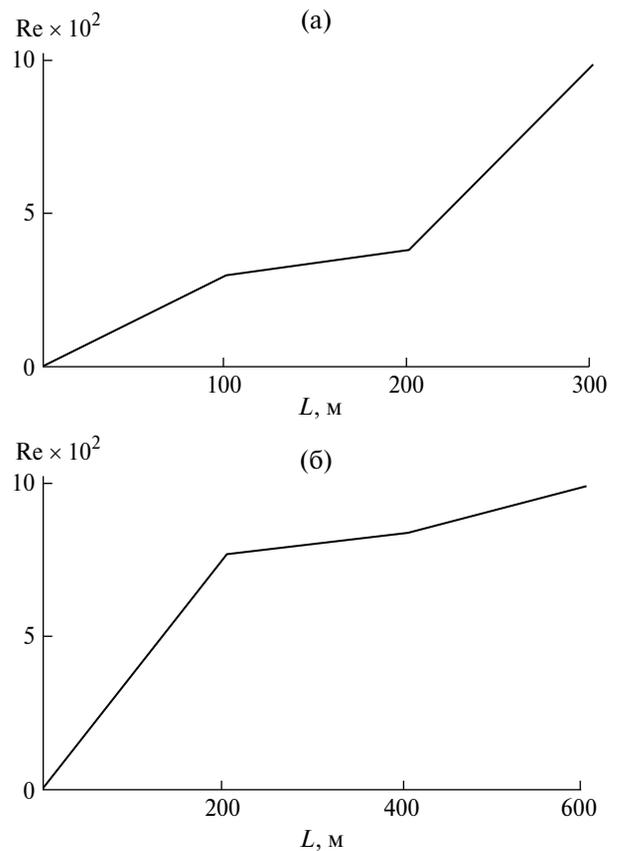


Рис. 3. Изменение числа Рейнольдса вдоль ствола. (а) – ламинарный поток, (б) – турбулентный поток.

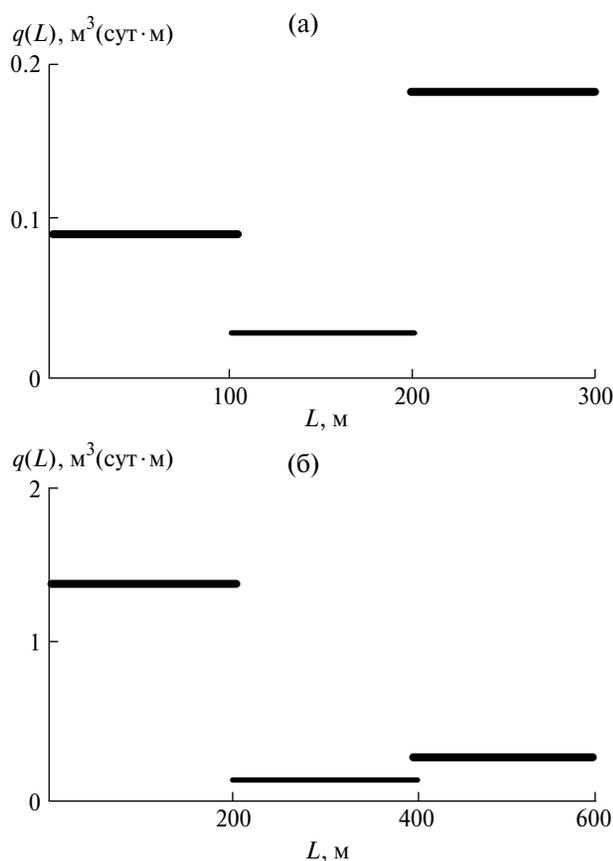


Рис. 4. Распределение притока жидкости по стволу скважины от носка к пятке. (а) – ламинарный поток, (б) – турбулентный поток.

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Численное решение обратной коэффициентной задачи исследовалось при различных режимах течения флюида в стволе.

Неоднородный по проницаемости нефтяной пласт разрабатывается горизонтальной скважиной с открытым стволом. Горизонтальная скважина запускается в эксплуатацию с постоянным отбором жидкости из пласта. Исходные данные: $C_R = 1.48 \times 10^6$ Дж/(м³·К), $C_f = 1929$ Дж/(кг·К), $T_{2k}^R = 300$ К, $\theta = 5$ Вт/(м²·К), $p_{2k} = 18$ МПа, $\beta^* = 10^{-4}$ МПа⁻¹, $\mu = 3$ мПа·с, $\rho = 800$ кг/м³, $\varepsilon_D = 0.4$ К/МПа, $r_c = 0.1$ м, $R_k = 8$ м, $t_{\text{exp}} = 5$ сут.

а) Границы зон однородностей, координаты приборов и соответствующих значений коэффициентов проницаемости в этих зонах равны: $b_0 = 0$, $b_i = b_{i-1} + 100$, $x_i = b_i - 50$, $i = 1, 3$, $k_1 = 0.01$ мкм², $k_2 = 0.003$ мкм², $k_3 = 0.02$ мкм², $q = 50$ м³/сут, $L = 300$ м.

б) Границы зон однородностей, координаты приборов и соответствующих значений коэффициентов проницаемости в этих зонах равны: $b_0 = 0$, $b_i = b_{i-1} + 200$, $x_i = b_i - 10$, $i = 1, 3$, $k_1 = 0.05$ мкм²,

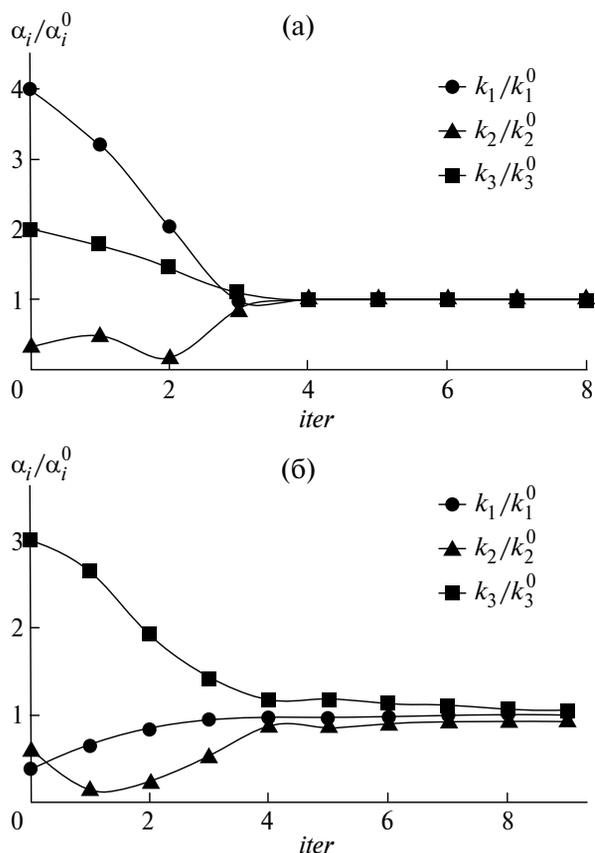


Рис. 5. Сходимость вычислительного алгоритма при возмущенных исходных данных. (а) – ламинарный поток, (б) – турбулентный поток.

$k_2 = 0.005$ мкм², $k_3 = 0.01$ мкм², $q = 300$ м³/сут, $L = 600$ м.

Результаты численных расчетов на модельной задаче показали, что при различных режимах течения в стволе скважины для однородного нефтяного пласта температура возрастает за счет эффекта Джоуля-Томсона со временем, но вдоль ствола практически не изменяется. Температура вдоль ствола горизонтальной скважины не будет постоянной в случае неоднородного нефтяного пласта. На рис. 2 приводятся кривые вычисленной температуры вдоль ствола горизонтальной скважины на разные моменты времени в случае неоднородного нефтяного пласта (от носка к пятке). Изменение температуры на рис. 2 показывает чувствительность предложенной модели к вариациям коэффициента проницаемости.

На рис. 3 приводится изменение чисел Рейнольдса (от носка к пятке) вдоль ствола горизонтальной скважины в случае неоднородного нефтяного пласта.

Предложенная математическая модель (1)–(8) позволяет построить профиль притока (от

носки к пятке) (рис. 4). Результаты численно-го эксперимента показывают, что наибольший приток наблюдается в зонах, где коэффициент проницаемости имеет наибольшее значение.

Приводятся результаты численного решения обратной коэффициентной задачи. Для заданных значений оцениваемых параметров решается прямая задача (1)–(8) и в качестве исходной информации используются кривые изменения температуры. Сходимость итерационного процесса исследуется численно. Результаты расчетов показали, что итерационный процесс сходится за 15–20 итераций. Устойчивость решения обратной коэффициентной задачи анализируется с использованием кривых изменения температуры, заданных с погрешностями. В этом случае после решения прямой задачи в полученные зависимости температуры от времени вносятся возмущения $\varphi_{\delta}(t_i) = \varphi(t_i) + \omega$, где ω – случайная величина, распределенная по нормальному закону $N(0, \sigma)$, где $\sigma = \delta_{\varphi}/3$, δ_{φ} – погрешность измерения температуры. В расчетах погрешность измерения температуры глубинными приборами бралась равной 0.005 К. Результаты численных экспериментов показали, что предложенный метод устойчив относительно погрешностей исходной информации. На рис. 5 приводится сходимость итерационного процесса при возмущенных исходных данных, где α_i^0 – истинные значения оцениваемых параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель для описания термогидродинамических процессов в нефтяном пласте и стволе горизонтальной скважины. Сформулирована обратная коэффициентная задача для оценки коэффициента проницаемости в классе кусочно-постоянных функций. В качестве исходной информации используются кривые изменения температуры, снятые одновременно несколькими глубинными измерительными приборами, установленными на разных участках горизонтальной части ствола скважины. Создан вычислительный алгоритм интерпретации результатов термодинамических исследований горизонтальных скважин, который позволяет оценить значения коэффициентов проницаемостей в этих зонах. Результаты расчетов показывают, что предложенный вычислительный алгоритм позволяет определять проницаемость неоднородного пласта с достаточной для практических целей точностью и строить профиль притока флюида вдоль ствола горизонтальной скважины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00144).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_f	коэффициент удельной теплоемкости жидкости, Дж/(кг·К)
C_R	коэффициент объемной теплоемкости пласта, Дж/(м ³ ·К)
$iter$	количество итераций
L	длина ствола горизонтальной скважины, м
M_i	константа
Re, Re_w	числа Рейнольдса
R_k	радиус контура питания, м
$T_1 = T_1(x, t)$	температура в стволе горизонтальной скважины, К
S	поверхность ствола горизонтальной скважины, м ²
$T_2 = T_2(x, r, t)$	температура в пласте, К
T_{2k}	начальная пластовая температура, К
b_i	границы зон однородностей, м
k	коэффициент проницаемости пласта, мкм ²
k/μ	коэффициент проводимости пласта, мкм ² /(мПа·с)
m	пористость пласта
m_i	константа
$p_1 = p_1(x)$	давление в стволе горизонтальной скважины, МПа
$p = p(x, r, t)$	давление в пласте, МПа
p_{2k}	начальное пластовое давление, МПа
q	дебит скважины, м ³ /сут
r_c	радиус скважины, м
t_{exp}	время промыслового эксперимента, сут
$v(x)$	скорость флюида в стволе скважины, м/с
$w(x, r)$	скорость фильтрации, м/с
x_i	координаты расположения глубинных измерительных приборов, м
α_i	искомые параметры
β^*	коэффициент упругоэластичности, 1/МПа
ε	относительная шероховатость
ε_D	коэффициент Джоуля-Томсона, К/МПа
θ	коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
μ	вязкость жидкости, мПа·с
ρ	плотность жидкости, кг/м ³
$\varphi_i(t)$	наблюдаемые значения температуры, К
ψ	коэффициент гидравлического сопротивления

ИНДЕКСЫ

exp	эксперимент (experiment)
i	номер параметра
к	контур питания
с	скважина
f	жидкость (fluid)
R	пласт (reservoir)
D	Джоуль-Томсон
w	скорость фильтрации в пласте

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dikken B.J.* Pressure drop in horizontal wells and its effect on production performance // *J. Petr. Technolgy.* 1990. № 42(11), P. 1426.
2. *Landman M.J.* Analytical Modeling of Selectivity Perforated Horizontal Wells // *J. Pet. Sci. and Eng.* 1994. № 10. P. 179.
3. *Birchenko V.M., Usnich A.V., Davies D.R.* Impact of frictional pressure losses along the completion on well performance // *J. Pet. Sci. and Eng.* 2010. V. 73. September. P. 204.
4. *Joshi S.* Horizontal well Technology. Tulsa: PennWell Publ. Comp. 1991.
5. *Novy R.A.* Pressure drops in horizontal wells: When can they be ignored? // *SPE Res Eng.* № 10 (01). P. 29.
6. *Ouyang L.B., Arbabi S., Aziz Kh.* Single-phase wellbore-flow for horizontal, vertical, and slanted wells // *Soc. of Petrol. Eng. J.* 1998. № 3 (02). P.124.
7. *Penmacha V.R., Aziz Kh.* Comprehensive Reservoir Wellbore Model for Horizontal Wells // *Soc. of Petrol. Eng. J.* 1998. № 39521. P.17
8. *Penmacha V.R., Arbabi S., Aziz Kh.* Effects of Pressure Drop in Horizontal Wells and Optimum Well Length // *Soc. of Petrol. Eng. J.* 1997. № 37494. P. 9.
9. *Алифанов, О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В.* Экстремальные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1988.
10. *Чекалюк Э.Б.* Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра. 1965.
11. *Valiullin R.A., Yarullin R.K., Sharafutdinov R.F., Ramazanov A.Sh., Sadretdinov A.A., Mukhamadiev R.S., Bazhenov V.V., Imaev A.I., Semikin D.A., Rakitin M.V.* Multi-sensor technologies for horizontal well production logging. Current status and application experience in the fields of Russia // *Soc. of Petrol. Eng. Russian Oil and Gas Exploration & Production Technical Conf. and Exhibition.* Moscow, October 2014. P. 1143–1158.
12. *Kremenetsky M.I., Melnikov S.I., Ipatov A.I., Kolesnikova A.A., Shorohov A.A., Buyanov A.V., Musaleev K.Z.* New possibilities of well testing and production logging in horizontal wells with non-uniform inflow profile // *Soc. of Petrol. Eng. Russian Petroleum Technology Conf.* Moscow, 2017. P. 187752
13. *Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Абдуллин А.И., Бадертдинова Е.Р.* Термогидродинамические исследования горизонтальных нефтяных скважин // *Теплофиз. выс. температур.* 2012. Т. 50. № 6. С. 830.
14. *Хайруллин М.Х., Бадертдинова Е.Р., Хайруллин Р.М.* Оценка фильтрационных свойств нефтяного пласта по результатам термогидродинамических исследований горизонтальных скважин // *Прикл. мех. и техн. физика.* 2020. Т. 61. № 6 (364). С. 29.
15. *Yoshika K., Zhu D., Hill A.D.* Interpretation of Temperature and Pressure Profiles Measured in Multilateral Wells Equipped with Intelligent Completions // *Soc. of Petrol. Eng. J.* 2005. № 94097.
16. *Yoshioka K., Zhu, D., Hill A.D.* A New Inversion Method to Interpret Flow Profiles From Distributed Temperature and Pressure Measurements in Horizontal Wells // *Proc. at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California.* 2007. P. 109749.
17. *Zhang Q., Wang Z., Wang X., Zhai Y., Wei J., Gao Q.* Analysis of the modeling of single phase flow in a perforated pipe with wall fluid influx // *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 275–277. P. 491.
18. *Al-Klelaiwi, Birchenko V.M., Konopczynski M.R., and Davais D.R.* Advanced well: A Comprehensive Approach to the Selection Between Passive and Active Inflow-Conrol Completions// *SPE Production and Operations.* 2010. August. P.305.
19. *Закиров С.Н., Индрунский И.М., Закиров Э.С., Закиров И.С.* Новые принципы и технологии разработки месторождений нефти и газа. Часть II. М.-Ижевск: Инст. комп. исслед., 2009.
20. *Васильев О.Ф., Воеводин А.Ф.* О газотермодинамическом расчете потоков в простых и сложных трубопроводах (постановка задачи) // *Изв. Сиб. отд. АН СССР.* 1968. №13. вып.3. С. 53.
21. *Бондарев Э.А., Красовский Б.А.* Температурный режим нефтяных и газовых скважин. Новосибирск: “Наука” Сиб. отд, 1974.
22. *Ramey H.J.* Wellbore heat transmission // *J. Petr. Technology.* 1962. №4. P. 427.
23. *Борисов Ю.П.* Разработка нефтяных месторождений горизонтальными и многозабойными скважинами. М.: Недра, 1964.
24. *Каневская Р.Д.* Математическое моделирование гидродинамических процессов разработки месторождений углеводородов. М.-Ижевск: Инст. комп. исслед, 2002.
25. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача., Москва: УРСС, 2003.
26. *Economides M.J., Hill A.D.* Ehlig-Economides C. New Jersey: Petrol. Prod. Syst., Prentice Hall Inc., 1994.

УДК: 544.344.016+536.44:544.344.013–16–14+544.344.3

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ДИПРОПИЛАМИН – ДИИЗОПРОПИЛАМИН ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПРАКТИКИ

© 2024 г. М. П. Смотров, В. В. Данилина, К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов*

Институт химии, Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

*e-mail: dgcherkasov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024

После доработки 19.08.2024

Принята в печать 01.09.2024

Фазовые равновесия, взаимная растворимость компонентов и критические явления изучены визуально-политермическим методом в смесях компонентов тройной системы вода – дипропиламин – диизопрпиламин в интервале $-5-90^{\circ}\text{C}$. Политермы фазовых состояний были построены по четырнадцати сечениям треугольника состава. В смесях компонентов обнаружено расслоение на две жидкие фазы. При температурах ниже 0°C в ряде смесей наблюдалось образование насыщенных растворов с твердой фазой льда. Методом отношения объемов жидких фаз найдена температурная зависимость составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости. Растворимость компонентов определена при двенадцати температурах и изотермические фазовые диаграммы построены при $-5.0, -4.7, -3.0, -2.0, -1.9, 0.0, 10.0, 15.0, 25.0, 27.3, 30.0$ и 90.0°C . Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры характерна для тройных жидкостных систем с одной входящей двойной жидкостной системой с преобладающим взаимодействием компонентов. Во всем температурном интервале исследования такой системой является дипропиламин – диизопрпиламин. Установлено, что при $27.3-90.0^{\circ}\text{C}$ на фазовой диаграмме существует поле расслоения, простирающееся от стороны треугольника состава вода – дипропиламин до стороны вода – диизопрпиламин. Ниже 27.3°C поле двух жидких фаз примыкает к стороне концентрационного треугольника вода – дипропиламин. В интервале $-4.7 - -1.9^{\circ}\text{C}$ расслоение становится метастабильным. С понижением температуры взаимная растворимость компонентов возрастает и площадь поля двух жидких фаз уменьшается. Отмечается возможность применения смеси дипропиламин – диизопрпиламин при экстракционном извлечении воды и экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов, для опреснения морской воды и гиперсоленых растворов.

Ключевые слова: фазовые равновесия, растворимость, фазовая диаграмма, расслоение, монотектическое состояние, критическая точка, дипропиламин, диизопрпиламин

DOI: 10.31857/S0040357124050095 EDN: WCUQQZ

ВВЕДЕНИЕ

Алифатические амины, благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств и реакционной способности, а также высокой доступности, находят все большее применение как реагенты и катализаторы в фармацевтической промышленности [1–8], экстракции, разделении и растворении соединений различных классов [9–16], в экстрактивной кристаллизации солей из их водных растворов [17–20]. В связи с проблемой дефицита пресной воды исследователи обратили внимание на низкомолекулярные амины как лучшие экстрагенты воды в процессе опреснения при изменении температуры из при-

родных рассолов низкой и высокой солености [21–32].

Алифатические амины и смеси на их основе находят применение для извлечения соединений ценных металлов. Новая гидрофобная бифункциональная ионная жидкость на основе три-*n*-октиламина и октановой кислоты предложена для экстракции соединений некоторых редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) из водных нитратных растворов [9]. Авторы исследования построили изотермы экстракции, определили закономерности межфазного распределения изученных соединений в зависимости от времени проведения процесса экстракции, кон-

центрации высаливателя и ионной жидкости в смесях, pH водной фазы и температуры. Дипропиламин использовали при селективной экстракции и отделении урана и тория из раствора, полученного при выщелачивании природного монацита серной кислотой [10]. Извлечение до 98% тория было достигнуто при использовании раствора дипропиламина в керосине при pH 1. Селективное извлечение урана (до 97%) этим же экстрагентом осуществлялось при pH 3. Показана возможность получения товарных чистых продуктов тория и урана.

В работе [15] впервые диизопрпиламин и диэтанолламин использовали для разделения азеотропной смеси углекислого газа и тетрафторэтилена. Механизм разделения был проанализирован с помощью симулятора процесса ASPEN Plus. Дипропиламин предложено использовать для экстракции полициклических ароматических соединений из остатков прямого ожигения угля [16]. Пропускание углекислого газа через экстракт приводит к осаждению извлекаемых соединений за счет изменения полярности системы.

Влияние нитрата натрия на фазовое поведение водно-аминовых смесей в широком интервале температур исследовано в работах [17–19]. Рассчитан выход кристаллов этой соли в результате ее экстрактивной кристаллизации под действием диизопрпиламина [19]. Выявлены наилучшие условия извлечения хлорида натрия из его водных растворов при введении этого амина [20].

В исследовании [21] оцениваются свойства аминов, содержащих от пяти до тринадцати атомов углерода, которые связаны с экстракционным извлечением воды из солевых растворов. Отмечается, что наилучшим сочетанием свойств обладают вторичные и третичные амины.

В работах [22–26] подробно рассматриваются процессы опреснения воды методом ее экстракции органическими растворителями при изменении температуры и изучается влияние температуры на равновесное распределение воды, солей (хлорида натрия и ряда других) и растворителя. Полученные результаты призваны решить проблему сброса гиперсоленых растворов в окружающую среду. При этом для селективного извлечения воды из солевого сырья предлагается применить безмембранные технологии с использованием низкотемпературного тепла и растворителей низкой полярности с зависящей от температуры растворимостью в воде. В качестве растворителя, наиболее оптимального по ряду физико-химических свойств, предложен диизо-

пропиламин. В обзоре [27] проанализированы потенциальные воздействия процесса опреснения и сбрасываемых рассолов на окружающую среду и представлены предложения по смягчению их последствий.

Диизопрпиламин, N-этилциклогексиламин и N,N-диметилизопрпиламин, проявляющие различную растворимость в воде и основность, были исследованы в качестве добавки к растворам, содержащим ионы Mg^{2+} или Ca^{2+} для их осаждения в виде гидроксидов [28]. Установлено, что только диизопрпиламин осаждает > 90% ионов магния и > 33% ионов кальция из гиперсоленых растворов. Повышение температуры до 70°C приводит к расслоению раствора с возможностью регенерации амина.

Авторы работы [29] оценили эффективность опреснения воды семью различными аминами. Среди них дипропиламин был выбран в качестве лучшего растворителя, обладающего более высоким потенциалом извлечения воды из рассолов и эффективностью удаления солей.

Моделирование методом молекулярной динамики используется для понимания структурного и термодинамического поведения воды в двухфазных системах в процессе опреснения высокосоленых рассолов. В работе [30] для этого исследовали взаимодействие солевого раствора с диизопрпиламином и трипропиламином. Используя данные молекулярного моделирования, проанализированы характеристики 60 аминов и сгруппированы в кластеры на основе их различных термодинамических свойств [31]. Обнаружено, что вторичные амины с шестиуглеродной разветвленной или линейной структурой демонстрируют наиболее многообещающие свойства для процессов опреснения с экстракцией растворителем при изменении температуры. В монографии [32] этот способ обессоливания воды также упоминается как перспективный.

Таким образом, в процессе извлечения воды при изменении температуры дипропиламин и диизопрпиламин показывают наилучшие результаты благодаря значительному изменению растворимости в водно-аминных смесях в небольшом температурном интервале и ряду других физико-химических свойств. Определение растворимости смешанного растворителя дипропиламин–диизопрпиламин в воде может выявить наилучшие условия для опреснения рассолов различного состава. Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в ранее неисследованной тройной системе вода–дипропиламин–диизопрпиламин в интервале

–5–90°C с целью оценки изменения растворимости компонентов этой системы.

Двойные системы, входящие в тройную изученную систему. Изученная тройная система $\text{H}_2\text{O} - (\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} - (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ включает три двойные системы. Кратко их охарактеризуем.

Растворимость компонентов в двойных системах вода–дипропиламин и вода–диизопропиламин исследовалась неоднократно и результаты исследований согласовываются удовлетворительно. Детальное исследование фазовых равновесий в смесях компонентов двойной системы вода–дипропиламин в интервале от –25 до 90°C проведено визуально-политермическим методом [33]. Установлено, что на фазовой диаграмме при –1.9°C поле кристаллизации льда соприкасается с полем расслоения, образуя трехфазное неинвариантное монотектическое равновесие двух жидких и одной твердой фаз. Растворимость компонентов с понижением температуры возрастает. Фазовая диаграмма этой двойной системы характеризуется областью расслоения с нижней критической температурой растворения (НКТР) при –4.7°C и содержании 27.2 мас. % дипропиламина в критическом растворе, который находится в метастабильной области. То есть расслоение и критические явления в таком растворе наблюдали только при переохлаждении смесей. В области высоких концентраций амина (около 90 мас. %) на линии солидуса обнаружен максимум при –15.6°C. Этот экстремум соответствует составу конгруэнтно плавящегося химического соединения дипропиламина и воды в молярном соотношении 2 : 1 [$2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$]. При –20.4°C в смесях компонентов системы осуществляется трехфазное неинвариантное эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются кристаллы льда и обнаруженного соединения $2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. В эвтектической смеси содержание дипропиламина составляет 80.4 мас. %.

Наиболее подробно растворимость компонентов двойной системы вода–диизопропиламин исследована визуально-политермическим методом в интервале от –20 до 90°C в работе [20]. Подтверждено, что фазовая диаграмма этой двойной системы характеризуется областью расслоения с НКТР при 27.3°C и содержанием 28.98 мас. % диизопропиламина в критическом растворе. Кривая кристаллизации льда пологая с коротким горизонтальным участком в области составов, отвечающих критическим растворам.

Двойная система дипропиламин–диизопропиламин при 20°C является гомогенной [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деионизированную воду высокой чистоты (удельное сопротивление 18,2 МОм·см при 25°C) получали с помощью установки Gamma SMART (Synergy UV) для фильтрации и очистки воды.

Препараты диизопропиламина (ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) и дипропиламина (Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) дополнительной очистке не подвергались, ввиду того что, их физико-химические константы (температура кипения, плотность и показатель преломления) в пределах погрешности совпали со справочными данными [35]. Подготовленные препараты дипропиламина и диизопропиламина хранили в сухой атмосфере.

Визуально-политермический метод использовали для изучения фазовых равновесий и определения растворимости в смесях компонентов тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин в интервале –5–90°C. Смеси воды и аминов готовили взвешиванием на аналитических весах AND HR-250AZ6 с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г в термостойких стеклянных ампулах объемом 6 мл. Для определения температур фазовых переходов в интервале –5–10°C запаянные ампулы со смесями поочередно помещали в прозрачную рабочую камеру криотермостата “Крио-вист-Т-05” (рабочая жидкость – 95%-ный этиловый спирт). Ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками (рабочая жидкость – дистиллированная вода) использовали для исследования в диапазоне 10–90°C. Температуру поддерживали с точностью до 0.1°C и измеряли электронным лабораторным термометром ЛТ-300-Н с той же точностью. Нагревание и охлаждение ампул со смесями веществ вблизи температуры фазового перехода осуществлялись с небольшой скоростью (около 0.5°C/мин). Определение температуры появления и растворения второй жидкой фазы проводили при нагревании и охлаждении смесей. При изучении метастабильного состояния смеси компонентов медленно охлаждали до появления расслаивания. Их интенсивное, длительное перемешивание приводило к кристаллизации.

Методом отношения объемов жидких фаз были найдены составы смесей трех компонентов, в которых наблюдались критические явления и равные объемы двух жидких фаз при температуре фазового перехода. Критерием установления термодинамического равновесия в гетерогенных смесях компонентов являлась воспроизводимость измерений температур фа-

зовых переходов. Растворимость компонентов определяли с относительной погрешностью 0.5–1.0%. Процедура политермического исследования фазовых переходов, графического определения растворимости компонентов и построения изотермических фазовых диаграмм подробно описана в [36].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Политермические исследования. Политермическое изучение фазовых равновесий и растворимости в тройной системе вода – дипропиламин – диизопропиламин было проведено для смесей компонентов по четырнадцати сечениям трех типов треугольника состава. Смесей компонентов по сечениям I–X характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды: 5.00:95.00 (сечение I), 14.00:86.00 (сечение II), 30.00:70.00 (сечение III), 45.00:55.00 (сечение IV), 53.00:47.00 (сечение V), 56.00:44.00 (сечение VI), 58.00:42.00 (сечение VII), 60.70:39.30 (сечение VIII), 65.00:35.00 (сечение IX), 73.00:27.00 (сечение X). Смесей компонентов по сечениям XI–XIII характеризовались переменным содержанием дипропиламина и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды: 14.00:86.00 (сечение XI), 29.00:71.00

(сечение XII), 45.00:55.00 (сечение XIII). Смесей компонентов по сечению XIV характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс диизопропиламина и дипропиламина – 64.50:35.50.

На политермах фазовых состояний по сечениям II–XIV присутствует линия, отделяющая поле гомогенного состояния ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза). На политермах по сечениям XI–XIII эта линия проходит через минимум (например, на рис. 1б). На политермах по сечениям I–IV, VII и IX построена кривая, отвечающая плавлению льда (например, на рис. 1а); она разделяет поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$ (S – твердая фаза, представляющая лед). В ряде смесей компонентов по сечениям II–IV с небольшим содержанием диизопропиламина (0.0–2.3 мас. %) при переохлаждении наблюдали появление метастабильного расслаивания (например, на рис. 1а поле этого состояния обозначено пунктирной линией).

Для нахождения зависимости состава критического раствора от температуры исследовали фазовые переходы в смесях компонентов восьми дополнительных сечений. Они характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды: 0.86:99.14, 4.63:95.37,

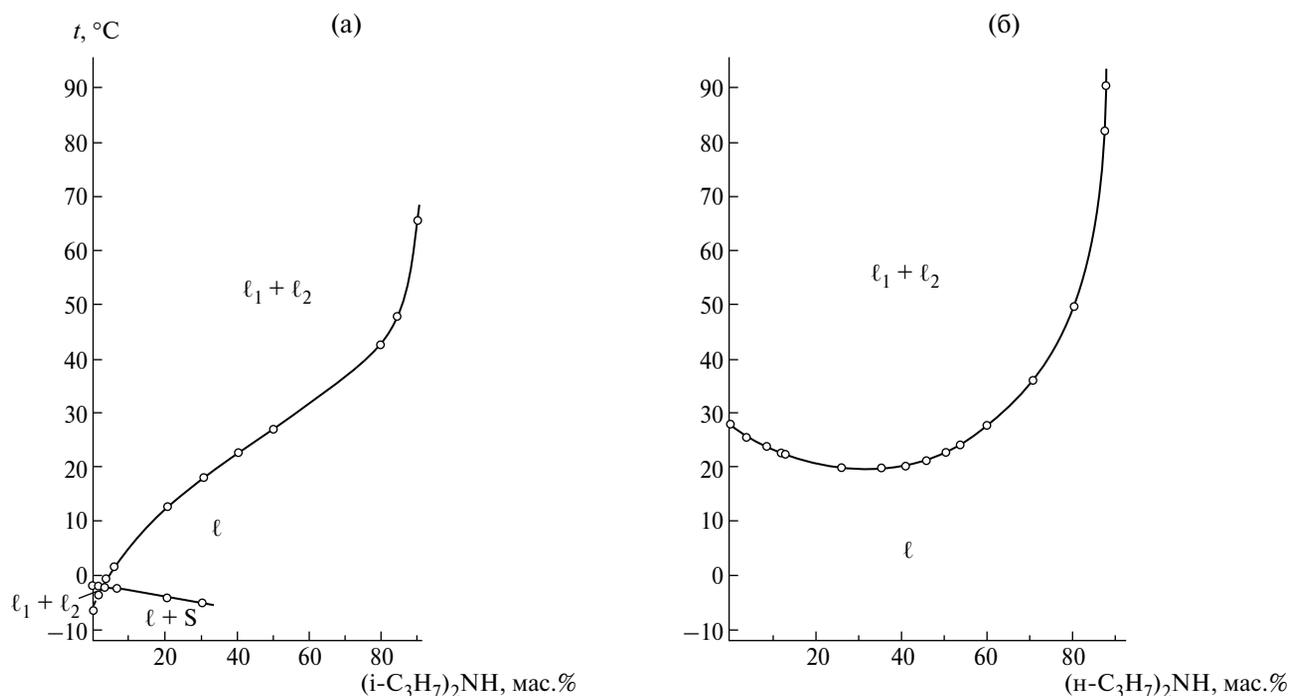


Рис. 1. Политермы фазовых состояний по сечениям III (а) и XIII (б) концентрационного треугольника тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин (ℓ – гомогенное состояние, $\ell_1 + \ell_2$ – две жидкие фазы, $\ell + S$ – насыщенные растворы).

7.98:92.02, 13.30:86.70, 18.22:81.78, 21.80:78.20, 25.69:74.31, 26.19:73.81. Графические зависимости содержания диизопрпиламина и дипропиламина в критических растворах от температуры представлены на рис. 2. Они представляют собой плавные линии, начинающиеся в точках K' , отвечающих составу метастабильного критического раствора двойной системы вода – дипропиламин при -4.7°C [33], а заканчиваются при 27.3°C в точках K , соответствующих составу критического раствора двойной системы вода – диизопрпиламин [20]. С повышением температуры содержание диизопрпиламина в критических растворах возрастает, а дипропиламина снижается.

Растворимость и изотермические фазовые диаграммы. Нами были построены изотермы фазовых состояний изучаемой системы при двенадцати температурах: 90.0, 30.0, 27.3, 25.0, 15.0,

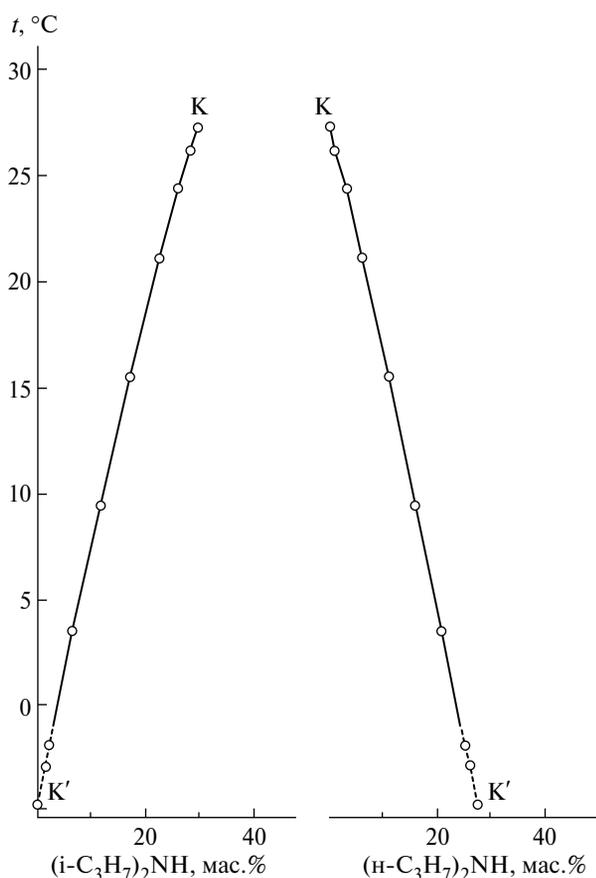


Рис. 2. Содержание диизопрпиламина и дипропиламина в критических растворах с равновесием жидкость–жидкость в тройной системе вода – дипропиламин – диизопрпиламин в зависимости от температуры. K – состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода – диизопрпиламин. K' – состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода – дипропиламин (метастабильное состояние).

10.0, 0.0, -1.9 , -2.0 , -3.0 , -4.7 , -5.0°C (рис. 3, 4). Данные о растворимости компонентов системы при этих температурах представлены в таблице. Построенные изотермы фазовых состояний позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

На изотермической фазовой диаграмме тройной системы при 90.0°C (рис. 3) существует большая по размерам полособразная область расслоения $\ell_1 + \ell_2$, которая простирается от стороны $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ концентрационного треугольника до стороны $\text{H}_2\text{O}-(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Кроме того, имеются поля однородных растворов ℓ_1 и ℓ_2 . С понижением температуры, вследствие увеличения растворимости компонентов в двойных системах, область расслоения уменьшается и растворимость компонентов тройной системы возрастает.

На диаграмме при 27.3°C область расслоения касается стороны треугольника $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ в точке K , отвечающей составу критического раствора двойной системы вода–диизопрпиламин (рис. 3). При понижении температуры область расслоения отходит от стороны $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Ниже 27.3°C (изотермы при 25.0 , 15.0 и 10.0°C , рис. 3) на диаграммах существует область расслоения, примыкающая к стороне треугольника состава $\text{H}_2\text{O}-(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ с критической точкой K . Видно, что с понижением температуры площадь области расслоения значительно уменьшается. При 25.0 , 15.0 и 10.0°C критическая точка K бинадальной кривой располагается против стороны треугольника состава вода – диизопрпиламин, что в соответствии с концепцией Мерцлина [37] косвенно указывает на преобладающий характер взаимодействия компонентов в системе дипропиламин – диизопрпиламин. Таким образом, критическая точка является важным элементом фазовой диаграммы и ее положение на бинадальной кривой характеризует взаимодействие компонентов системы. Обращают на себя внимание подробные исследования линий и поверхностей критических точек в трех- и четырехкомпонентных системах, проводимые научным коллективом под руководством профессора Гойкка [38–42].

Ниже 0°C в системе начинается кристаллизация льда. При понижении температуры поле кристаллизации льда $\ell + S$ (S – лед) увеличивается в размерах, и на фазовой диаграмме при -1.9°C оно контактирует в точке ℓ_2 с полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ на стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода – дипропиламин (рис. 4). При этой температуре в двойной

Таблица. Растворимость компонентов тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин, мас. %

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора					
	H_2O	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	H_2O	$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
1	2	3	4	5	6	7
-5.0	66.2	0.0	33.8	41.0	48.7	10.3
	61.6	10.0	28.4	35.8	62.9	1.3
	50.5	21.6	27.9	34.2	65.8	0.0
	43.9	35.9	20.2			
-4.7	69.8	0.0	30.2	42.8	51.1	6.1
	64.2	10.4	25.4	40.0	60.0	0.0
	52.1	22.3	25.6	77.8 ^a	27.2 ^a	0.0 ^a
	44.9	36.7	18.4			
-3.0	85.4	0.0	14.6	87.8 ^c	12.2 ^c	0.0 ^c
	84.8	4.5	10.7	85.7 ^c	13.9 ^c	0.4 ^c
	72.2	11.7	16.1	72.7 ^b	26.1 ^b	1.2 ^b
	60.5	25.9	13.6	69.1 ^c	29.6 ^c	1.3 ^c
	50.2	41.1	8.7	58.3 ^c	41.7 ^c	0.0 ^c
	43.4	56.6	0.0			
-2.0	89.6	0.0	10.4	89.5 ^c	10.5 ^c	0.0 ^c
	90.3	4.8	5.0	85.2 ^c	13.9 ^c	0.9 ^c
	83.0	13.5	3.5	72.9 ^b	25.2 ^b	1.9 ^b
	67.6	29.0	3.5	68.4 ^c	29.3 ^c	2.3 ^c
	54.5	44.6	1.0	54.7 ^c	45.1 ^c	0.2 ^c
	52.5	47.5	0.0	53.7 ^c	46.3 ^c	0.0 ^c
-1.9	90.0	0.0	10.0	72.9 ^b	25.1 ^b	2.0 ^b
	90.6	4.8	4.6	68.3	29.3	2.4
	89.8	10.2	0.0	54.8	44.8	0.4
	83.9	13.7	2.5	52.8	47.2	0.0
0.0	90.8	9.2	0.0	67.1	28.8	4.1
	84.1	13.7	2.2	53.8	44.1	2.1
	73.0 ^b	23.5 ^b	3.5 ^b	50.0	50.0	0.0
10.0	93.6	6.4	0.0	40.3	51.4	8.3
	77.3	12.6	10.1	38.8	53.6	7.6
	73.2	14.9	11.9	38.4	55.4	6.2
	72.3 ^b	15.6 ^b	12.1 ^b	37.4	57.7	4.9
	58.8	25.2	16.0	34.7	64.5	0.8
	47.1	38.6	14.3	34.0	66.0	0.0
	42.0	47.3	10.7			

Таблица. Окончание

1	2	3	4	5	6	7
15.0	94.3	5.7	0.0	38.3	43.2	18.5
	78.9	8.2	12.9	37.1	47.3	15.6
	72.0	11.7	16.3	35.6	49.2	15.2
	71.6 ^b	11.5 ^b	16.9 ^b	34.4	53.1	12.5
	57.1	19.6	23.3	32.4	60.3	7.3
	52.9	22.7	24.4	30.5	64.5	5.0
	43.1	35.2	21.7	29.2	70.8	0.0
25.0	95.8	4.2	0.0	29.3	37.2	33.5
	84.8	1.4	13.8	28.2	38.9	32.9
	70.5 ^b	2.6 ^b	26.9 ^b	27.4	42.4	30.2
	69.4	2.2	28.4	25.9	48.2	25.9
	51.8	5.8	42.4	24.9	54.7	20.4
	46.2	7.5	46.3	23.7	63.9	12.4
	38.5	16.5	45.0	22.6	69.1	8.3
	32.3	26.5	41.2	22.1	74.3	3.6
	29.8	33.7	36.5	22.8	77.2	0.0
27.3	96.2	3.8	0.0	27.2	34.6	38.2
	85.7	0.4	13.9	26.3	36.3	37.4
	70.5 ^d	0.0 ^d	29.5 ^d	25.7	39.8	34.5
	54.2	1.4	44.4	24.4	45.4	30.2
	41.1	6.7	52.2	22.8	58.5	18.7
	34.9	14.9	50.2	22.5	60.9	16.6
	29.7	24.3	46.0	21.5	78.5	0.0
	27.6	31.2	41.2			
30.0	96.5	3.5	0.0	24.2	33.4	42.5
	89.8	0.0	10.2	23.7	36.6	39.7
	40.2	0.0	59.8	22.7	42.1	35.2
	34.7	5.6	59.7	21.1	56.9	22.0
	31.0	13.3	55.7	20.1	63.5	16.4
	26.3	21.6	52.1	18.7	78.2	3.1
	25.0	28.1	46.9	19.8	80.2	0.0
	24.6	31.3	44.1			
90.0	98.6	1.4	0.0	5.4	33.6	61.0
	97.5	0.0	2.5	6.6	88.0	5.4
	6.1	0.0	93.9	6.2	93.8	0.0
	5.8	15.8	78.4			

^a Состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода – дипропиламин (метастабильное состояние)

^b Составы смесей, отвечающих критической точке растворимости тройной системы

^c Составы смесей, отвечающих метастабильной области расслаивания тройной системы

^d Состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода – диизопропиламин

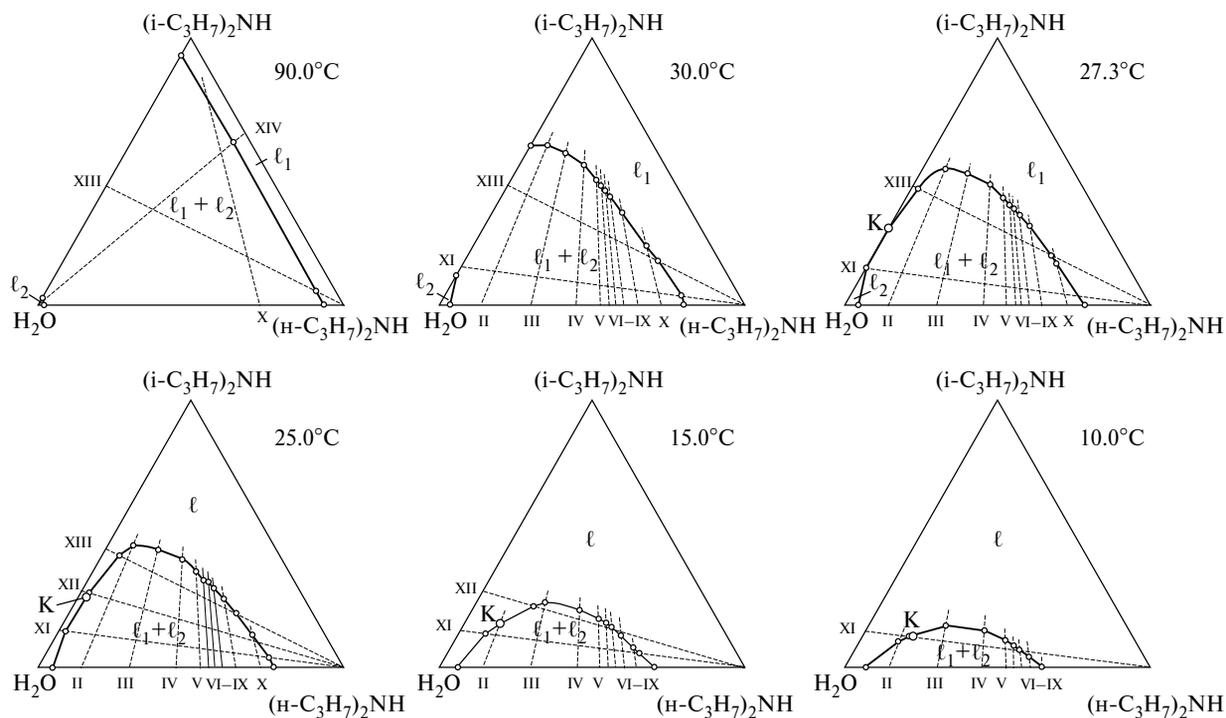


Рис. 3. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин при 90,0, 30,0, 27,3, 25,0, 15,0 и 10,0 °С. Сплошные линии разделяют поля фазовых состояний; тонкие пунктирные линии показывают положение сечений на концентрационном треугольнике.

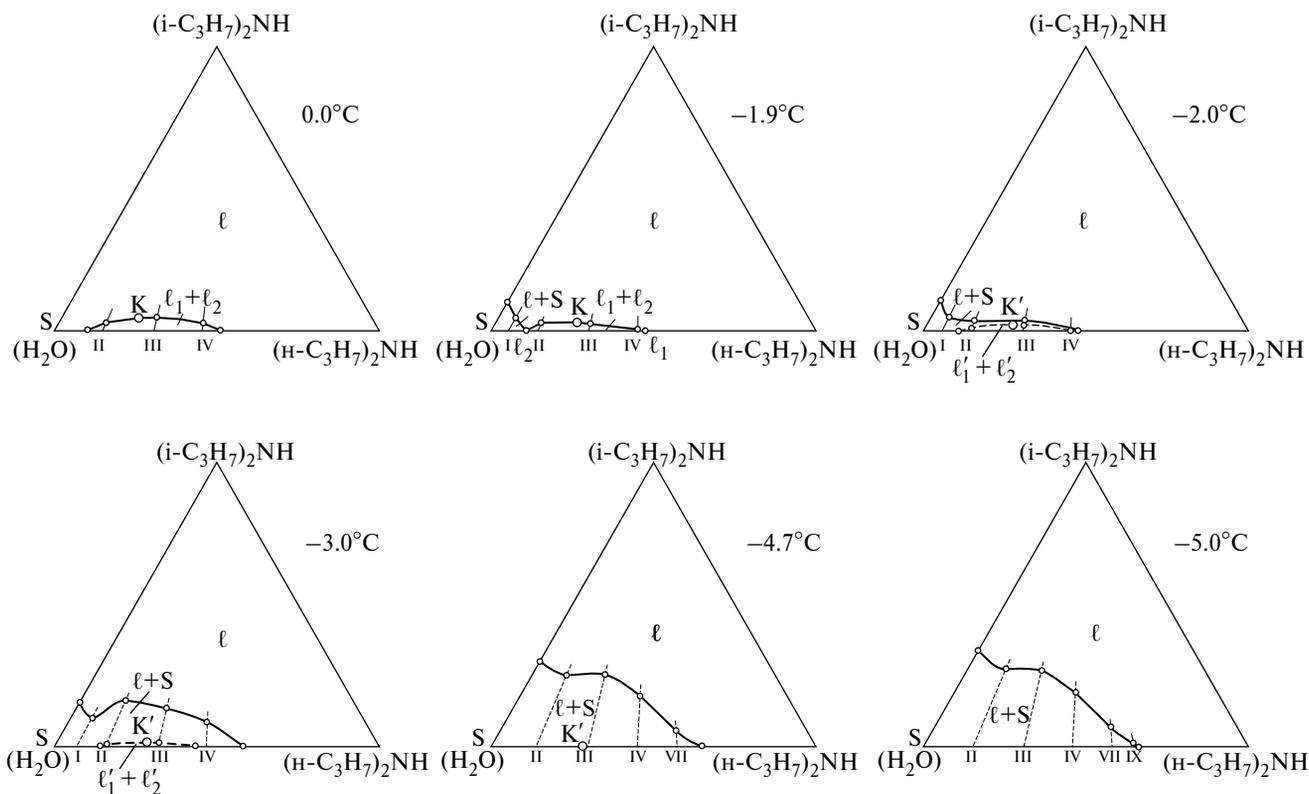


Рис. 4. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин при 0,0, -1,9, -2,0, -3,0, -4,7 и -5,0 °С. Сплошные линии разделяют поля фазовых состояний; тонкие пунктирные линии показывают положение сечений на концентрационном треугольнике.

системе вода–дипропиламин осуществляется монотектическое равновесие, обозначенное на диаграмме отрезком $S\ell_2\ell_1$ (рис. 4). С дальнейшим понижением температуры поле кристаллизации льда $\ell+S$ закрывает поле расслоения, которое становится метастабильным. Метастабильное поле расслоения $\ell_1'+\ell_2'$ обозначено плавной пунктирной линией с критической точкой K' на изотермах при -2.0° и -3.0°C (рис. 4). Понижение температуры ведет к уменьшению его площади и при -4.7°C (изотерма на рис. 4) оно сжимается в критическую точку K' , отвечающую составу метастабильной нижней критической точки двойной системы вода–дипропиламин. На фазовой диаграмме при -5.0°C (рис. 4) остается только поле кристаллизации льда $\ell+S$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что диизопрпиламин и дипропиламин являются структурными изомерами, их растворимость в воде при одинаковых температурах значительно отличается. Водные растворы диизопрпиламина ниже 27.3°C гомогенные, в то время как смеси воды и дипропиламина даже при более низких температурах в значительном концентрационном интервале расслаиваются. Это открывает широкие перспективы управления растворимостью в трехкомпонентных смесях воды и аминов при изменении температуры и концентрации компонентов. Варьированием содержания аминов в смеси при фиксированной концентрации воды при одной и той же температуре можно получить как гомогенные, так и расслаивающиеся смеси. Анализ фазовых диаграмм показывает, что относительно небольшое понижение температуры (например, от 30.0 до 10.0°C) приводит к резкому возрастанию растворимости в смесях компонентов. Повышение температуры ведет к значительному увеличению площади поля расслоения, что указывает на повышение концентрации смеси аминов в органической фазе и их значительное снижение в водной фазе. Эта информация является важной для использования аминов и их смесей в качестве экстрагентов и антирастворителей при экстрактивной кристаллизации солей. Полученные в нашем исследовании данные о растворимости несомненно являются полезными для планирования эксперимента по экстракционному извлечению воды из морской воды и рассолов в процессе их опреснения, для которого диизопрпиламин и дипропиламин признаны лучшими среди других алифатических аминов [21–26].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

t температура, $^\circ\text{C}$.

ИНДЕКСЫ

- 1 органическая фаза;
- 2 водная фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bao H., Zhou B., Luo S.-P., Xu Z., Jin H., Liu Y. P/N Heteroleptic Cu(I)-photosensitizer-Catalyzed Deoxygenative Radical Alkylation of Aromatic Alkynes with Alkyl Aldehydes Using Dipropylamine as a Traceless Linker Agent // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 14. P. 7563.
2. Personne H., Siriwardena T.N., Javor S., Reymond J.-L. Dipropylamine for 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl (Fmoc) Deprotection with Reduced Aspartimide Formation in Solid-Phase Peptide Synthesis // ACS Omega. 2023. V. 8. № 5. P. 5050.
3. Zhang X.-Y., Zheng L., Guan B.-T. Lithium Diisopropylamide Catalyzed Allylic C–H Bond Alkylation with Styrenes // Org. Lett. 2018. V. 20. № 22. P. 7177.
4. Algera R.F., Ma Y., Collum D.B. Sodium Diisopropylamide in Tetrahydrofuran: Selectivities, Rates, and Mechanisms of Alkene Isomerizations and Diene Metalations // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 33. P. 11544.
5. Ma Y., Algera R.F., Collum D.B. Sodium Diisopropylamide in N,N-Dimethylethylamine: Reactivity, Selectivity, and Synthetic Utility // J. Org. Chem. 2016. V. 81. № 22. P. 11312.
6. Nxumalo W., Dinsmore A. Magnesium of N-Heterocycles Using $i\text{-PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$ and Catalytic Diisopropylamine // Synth. Commun. 2015. V. 45. № 21. P. 2478.
7. Xue F., Zhou X., Zhou R., Zhou X., Xiao D., Gu E., Guo X., Xiang J., Wang K., Yang L., Zhong W., Qin. Y. Improvement of the C-glycosylation Step for the Synthesis of Remdesivir // Org. Process Res. Dev. 2020. V. 24. № 9. P. 1772.
8. Dong G., Chen Q., Jiang F., Yu D., Mao Q., Xia W., Shi R., Wang J., Xu L. Diisopropylamine dichloroacetate enhances radiosensitization in esophageal squamous cell carcinoma by increasing mitochondria-derived reactive oxygen species levels // Oncotarget. 2016. V. 7. № 42. P. 68170.
9. Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Complex extraction of rare earth elements from nitrate solutions with a tri-n-octylamine-octanoic acid bifunctional ionic liquid // J. Mol. Liq. 2023. V. 390. Part B. 123073.
10. Orabi A.H., Mohamed B.T., Ismaiel D.A., Elyan S.S. Sequential separation and selective extraction of uranium

- and thorium from monazite sulfate leach liquor using dipropylamine extractant // *Miner. Eng.* 2021. V. 172. 107151.
11. *Haghtalab A., Asadi E., Shahsavari M.* High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium Measurement of CO₂ Solubility into Aqueous Solvents of (Diisopropylamine + L-Lysine) and (Diisopropylamine + Piperazine + L-Lysine) at Different Temperatures and Compositions // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. № 11. P. 4254.
 12. *Wanderley R.R., Ponce G.J.C., Knuutila H.K.* Solubility and Heat of Absorption of CO₂ into Diisopropylamine and *N,N*-Diethylethanolamine Mixed with Organic Solvents // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 7. P. 8552.
 13. *Wagaarachchige J.D., Idris Z., Arstad B., Kummamuru N.B., Sætre K.A. S., Halstensen M., Jens K.-J.* Low-Viscosity Nonaqueous Sulfolane–Amine–Methanol Solvent Blend for Reversible CO₂ Capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 17. P. 5942.
 14. *Zhang Y., Liu D., Dai, S., Lu H.* Surfactant-Free Microemulsion Based on CO₂-Induced Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 42. P. 9024.
 15. *Javed N., Salman M., Pachon E. R., Huang S., Liu X., He M.* Separation of CO₂ and TFE by using diethanolamine and diisopropylamine // *Sep. Sci. Technol.* 2024. V. 59. № 2. P. 193.
 16. *Wang Y.-G., Niu Z.-S., Shen J., Bai L., Niu Y.-X., Wei X.-Y., Li R.-F., Zhang J., Zou W.-Y.* Extraction of direct coal liquefaction residue using dipropylamine as a CO₂-triggered switchable solvent // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 159. P. 27.
 17. *Cherkasov D.G., Il'in K.K.* Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. № 3. P. 388. [*Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. № 3. С. 396.]
 18. *Il'in K.K., Cherkasov D.G., Kurskii V.F.* Phase equilibria and critical phenomena in a sodium nitrate–water–diethylamine ternary system // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. V. 84. № 3. P. 370. [*Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф.* Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия–вода–диэтиламин // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 3. С. 434.]
 19. *Межуева М.А., Данилина В.В., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г.* Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2019. Т. 19. Вып. 4. С. 401. [*Mezhueva M.A., Danilina V.V., Kurskiy V.F., Cherkasov D.G.* Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine // *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology.* 2019. V. 19. № 4. P. 401.]
 20. *Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K.* Phase Equilibria, Critical Phenomena, and Extractive Crystallization of the Salt in the Sodium Chloride–Water–Diisopropylamine Ternary System // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 883. [*Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К.* Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия–вода–диизопропиламин // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 6. С. 785.]
 21. *Davison R.R., Smith W.H., Hood D.W.* Structure and Amine–Water Solubility in Desalination by Solvent Extraction // *J. Chem. Eng. Data.* 1960. Vol. 5. № 4. P. 420.
 22. *Shah K.M., Billinge I.H., Chen X., Fan H., Huang Y., Winton R.K., Yip N.Y.* Drivers, challenges, and emerging technologies for desalination of high-salinity brines: A critical review // *Desalination.* 2022. V. 538. 115827.
 23. *Barbosa G.D., Dach E., Liu X., Yip N.Y., Turner C.H.* Computational and experimental study of different brines in temperature swing solvent extraction desalination with amine solvents // *Desalination.* 2022. V. 537. 115863.
 24. *Shah K.M., Dach E., Winton R., Fan H., Yip N.Y.* Phase equilibria insights into amine–water–NaCl interactions in liquid–liquid biphasic systems for temperature swing solvent extraction desalination // *Desalination.* 2023. V. 548. 116259.
 25. *Boo C., Billinge I.H., Chen X., Shah K.M., Yip N.Y.* Zero Liquid Discharge of Ultrahigh Salinity Brines with Temperature Swing Solvent Extraction // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. № 14. P. 9124.
 26. *Boo C., Winton R.K., Conway K.M., Yip N.Y.* Membrane-less and Non-evaporative Desalination of Hypersaline Brines by Temperature Swing Solvent Extraction // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2019. V. 6. P. 359.
 27. *Panagopoulos A., Haralambous K.-J.* Environmental impacts of desalination and brine treatment – Challenges and mitigation measures // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 161. 111773.
 28. *Boo C., Qi H., Billinge I.H., Shah K.M., Fan H., Yip N.Y.* Thermomorphic Hydrophilicity Base-Induced Precipitation for Effective Descaling of Hypersaline Brines // *ACS ES&T Eng.* 2021. V.1. № 9. P. 1351.
 29. *Choi O.K., Seo J.H., Kim G.S., Hendren Z., Kim G.D., Kim D., Lee J.W.* Non-membrane solvent extraction desalination (SED) technology using solubility-switchable amine // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. 123636.
 30. *Sappidi P., Barbosa G., Rabideau B.D., Weinman S.T., Turner C.H.* Molecular Simulation of High-Salinity Brines in Contact with Diisopropylamine and Tripro-

- pylamine Solvents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 21. P. 7917.
31. *Barbosa G.D., Turner C.H.* Computational Assessment of an Amine-Based Solvent Library for High-Salinity Brine Desalination // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 20. P. 8033.
 32. *Theodore L., Dupont R.R.* Introduction to Desalination: Principles, Processes, and Calculations. John Wiley & Sons, 2022.
 33. *Смотров М.П., Уметчиков В.А., Данилина В.В., Черкасов Д.Г.* Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода–дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18. Вып. 4. С. 378. [*Smotrov M.P., Umetchikov V.A., Danilina V.V., Cherkasov D.G.* Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System Water+Dipropylamine. // *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology.* 2018. V. 18. № 4. P. 378.]
 34. *Jackson W.M., Drury J.S.* Miscibility of Organic Solvent Pairs. 1959. *Ind. Eng. Chem.* V. 51. № 12. P. 1491.
 35. *Химическая энциклопедия.* Т. 1–5. / Под ред. *Кнунянц И.Л.* М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998.
 36. *Ильин К.К., Черкасов Д.Г.* Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2020.
 37. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1969.
 38. *Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Toikka M., Toikka A.* Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid – ethanol – ethyl formate – water at 298.15 K and 308.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2019. V. 485. P. 111.
 39. *Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A.* Solubility and critical surface in the system propionic acid–ethanol–ethyl propionate–water at 293.15, 303.15 and 313.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 113.
 40. *Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Golikova A., Tsvetov N., Toikka M., Toikka A.* Liquid-liquid equilibrium of acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water quaternary system: Data review and new results at 323.15 K and 333.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2020. V. 503. 112321.
 41. *Toikka A.M., Gorovits B.I., Toikka M.A.* Thermodynamic Analysis of Peculiarities of the State Diagrams of Chemically Reacting Systems in the Vicinity of Critical Points // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. № 3. P. 478. [*Тойкка А.М., Горовиц Б.И., Тойкка М.А.* Термодинамический анализ особенностей диаграмм состояния химически реагирующих систем в окрестности критических точек // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 3. С. 332.]
 42. *Misikov G.K., Petrov A.V., Toikka A.M.* Application of artificial neural networks for the analysis of data on liquid–liquid equilibrium in three-component systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. Т. 56. № 2. С. 200. [*Мисиков Г.Х., Петров А.В., Тойкка А.М.* Применение метода искусственных нейронных сетей для анализа данных о равновесии жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. № 2. С. 197.]

УДК: 536.46+51.7

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. С. В. Поляков^{а,*}, В. О. Подрыга^а, Н. И. Тарасов^а, К. Ф. Коледина^б

^аФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук, Москва

^бЛаборатория математической химии Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

*e-mail: polyakov@imamod.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024

После доработки 16.09.2024

Принята в печать 20.09.2024

В работе рассмотрен процесс изомеризации углеводородного флюида в химическом реакторе со слоем катализатора, предназначенном для синтеза перспективных продуктов и материалов. Выделены основные параметры течения, необходимые для корректного описания гидроизомеризации в химическом реакторе. Построена новая математическая модель, включающая регуляризованные на основе квазигидродинамического подхода уравнения Навье-Стокса, усредненные по репрезентативному элементарному объему, и систему уравнений конвекции-диффузии для расчета концентрации сырья и продуктов реакции. Для предложенной модели разработан вычислительный алгоритм и выполнена его компьютерная реализация. Оригинальность разработанной методологии моделирования состоит в объединении квазигидродинамического подхода с методами расчета течений углеводородов в пористых средах. В рамках данной методологии проведены пробные расчеты конкретной прикладной задачи, показавшие корректность разработанного численного подхода.

Ключевые слова: химический реактор, катализ, математическое моделирование, квазигидродинамическая система уравнений, уравнения конвекции-диффузии, пористая среда

DOI: 10.31857/S0040357124050104 EDN: WCQTXK

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вновь усилился интерес к исследованию сложных нелинейных процессов в химических реакторах. Это связано с разработкой новых и оптимизацией существующих технологий переработки углеводородного сырья и синтеза перспективных продуктов и материалов. Все возрастающие требования к качеству переработки и свойствам продукции и развитие аппарата математического моделирования, опирающегося на компьютерные и суперкомпьютерные вычисления, ставят перед исследователями задачи совершенствования технологии исследований. Требованием момента является учет в математических моделях множества физико-химических факторов, в том числе многофазности и многокомпонентности протекания многостадийных химических реакций в условиях реальной геометрии химической установки.

Одной из актуальных сегодня задач является моделирование процесса изомеризации углеводородного флюида, стимулируемого его про-

хождением через слой металлического катализатора. Представленный процесс производят в специальных химических реакторах различной конфигурации и наполнения. Данные устройства позволяют осуществлять синтез продуктов нефтехимии с широкой номенклатурой, в том числе дизельного топлива с заданными параметрами. Технология производства дизельного топлива рассматривается, например, в работах [1–6].

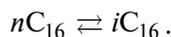
Основной целью данной работы является численный анализ процессов гидроизомеризации гексадекана в присутствии катализатора на основе алюмофосфата. В работе рассматривается упрощенный вариант задачи, связанный с прохождением флюида, содержащего гексадекан и водород, через слоистую пористую среду, включающую гранулы стекла и катализатора. В слое катализатора рассматривается основной механизм гидроизомеризации. При формировании модели течения используются усредненные по репрезентативному элементарному объему регуляризованные уравнения Навье-Стокса

и уравнения конвекции-диффузии. Для численного решения используется сеточный метод конечных объемов. На его основе разработана программа, с помощью которой проведены тестовые расчеты.

ПРОЦЕСС ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Рассмотрим лабораторный химический реактор [5], изображенный на рис. 1. Реактор имеет входной и выходной патрубки, расположенные соответственно в левой и правой частях. В центральной области в качестве химически нейтрального уплотнителя для фиксации катализатора используется стеклянная крошка. Представленная лабораторная установка допускает варьирование толщины слоя катализатора. В рамках данной работы рассмотрим процессы, проходящие при толщине катализатора 0.1 м. В качестве материала катализатора используется алюмофосфат. Для удобства дальнейшего анализа обозначим цифрами 1, 2, 3, 4, 5 – свободную левую зону реактора, зону левого уплотнителя, зону катализатора, зону правого уплотнителя и правую свободную зону.

В качестве сырья рассмотрим гексадекан, который в присутствии катализатора превращается в целевой продукт (изо-гексадекан) в соответствии со следующей одностадийной химической реакцией [3]:



Здесь nC_{16} – обозначение гексадекана $C_{16}H_{34}$, iC_{16} – обозначение изо-гексадекана $C_{16}H_{34}$. Выбранное упрощение химизма процесса имеет свои преимущества и недостатки. С одной стороны, получается более простая математическая задача, с другой стороны, снижается до определенного уровня точность моделирования.

Многофазность среды в реакторе существенно влияет на динамику химических превраще-

ний и итоговый выход целевого продукта реакции. В рассматриваемом нами случае в сырье присутствует молекулярный водород, побочными продуктами реакции являются такие газовые фракции, как метан, этан, пропан и бутан. Таким образом, среда в реакторе является двухфазной (в ней присутствуют жидкость и газ). На предварительном этапе исследования будем считать концентрации молекулярного водорода и побочных продуктов реакции малыми. Поэтому в дальнейшем рассматривается лишь основная реакция изомеризации в слое катализатора, а течение считается однофазным.

Для корректного описания процессов в химическом реакторе необходимо воспроизвести течение сырья и продукта реакции, их распределение и взаимодействие в исследуемом объеме. Для этого требуется сформировать соответствующую модель и разработать методику ее численного анализа. В данной работе рассматриваются все аспекты математического и численного моделирования, а также результаты верификации разработанного программного кода.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель течения. Вопрос моделирования течения флюида (жидкости, газа или многофазной многокомпонентной среды) через пористое тело до настоящего времени является нетривиальным. При его разрешении часто используются два следующих подхода. В рамках первого подхода, в области свободного течения флюида используется стандартная система уравнений Навье-Стокса, а в пористой зоне – специальные законы движения среды (Дарси, Форхгеймера и др) [7, 8]. На границах различных зон ставятся необходимые условия сопряжения решений. В рамках второго подхода, уравнения Навье-Стокса (или их аналоги) рассматриваются во всей области реактора и усредняются по репрезентативному элементарному объему (REV)

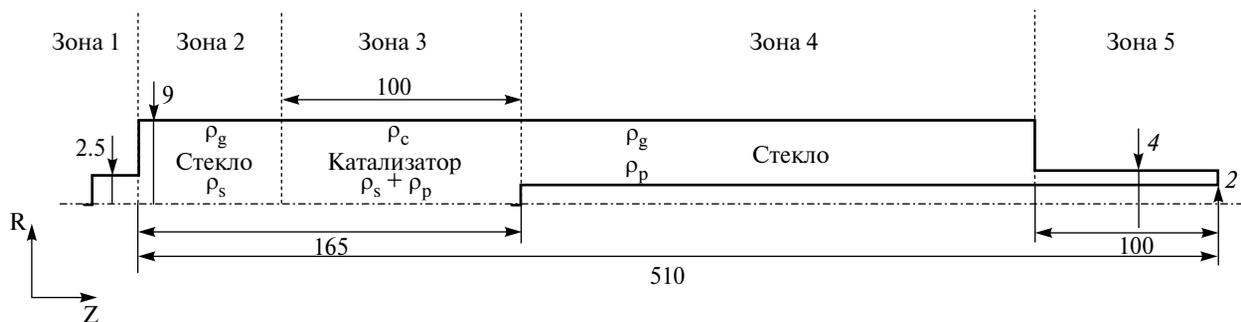


Рис. 1. Расчетная область (единицы измерения – 0.001 м).

на основе законов сохранения массы, импульса и энергии. В результате формулируется общая система уравнений, описывающая течение флюида как в свободной, так и в пористой областях. Эта система уравнений известна в литературе как осредненные по объему уравнения Навье-Стокса (VANS) [9–11]. С учетом особенностей процессов в химическом реакторе, включающих: переменное значение пористости, наличие областей свободного течения и относительно высокую скорость фильтрации, наиболее подходящим в рассматриваемом нами случае представляется использование VANS-постановки.

В рамках рассматриваемой нами модели не учитывается присутствие в объеме газовой фазы и течение считается однофазным. В общем случае плотность жидкой фазы зависит от ее состава и давления. В принятом приближении мы пренебрегаем зависимостью от давления и считаем суммарную плотность константой, которую составляют в различных подзонах реактора сырье и продукт реакции в разных пропорциях.

В этих предположениях при рассмотрении изотермического процесса система уравнений VANS во всем объеме может быть записана в следующем виде [10]:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla(\rho\mathbf{u}) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla\left(\frac{1}{\varepsilon}\rho\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}\right) = -\varepsilon\nabla p + \nabla(\Pi_{NS}) - G\mathbf{u}, \quad (2)$$

где $\partial/\partial\bullet$ – частная производная, ∇ – оператор набла, \otimes – внешнее произведение векторов, t – время, $\varepsilon = \varepsilon(x, y, z) = V_f(x, y, z)/V$ – пористость, $V_f(x, y, z)$ – объем жидкой фазы, V – общий

объем среды, $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)^T$ – вектор скорости

фильтрации, p – давление, Π_{NS} – тензор Навье-Стокса, определяющийся выражениями:

$$\Pi_{NS} = \left\{ \Pi_{\alpha\beta}^{NS} \right\},$$

$$\Pi_{\alpha\beta}^{NS} = \mu \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} \right) - \delta_{\alpha\beta} \frac{2}{3} \mu \operatorname{div} \mathbf{u},$$

$$\alpha, \beta = x, y, z;$$

где μ – динамическая вязкость, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера, x, y, z – пространственные координаты, $G = \frac{\varepsilon\mu}{K} + \frac{\rho F(\varepsilon)}{\sqrt{K}} |\mathbf{u}|$ – коэффициент стока

импульса, связанный с движением жидкости через пористую среду, K – проницаемость пори-

стой среды, $F(\varepsilon)$ – эмпирический коэффициент Форхгеймера. Система (1), (2) дополняется необходимыми граничными и начальными условиями.

При модификации модели удобно воспользоваться квазигидро-динамическим (КГид) подходом [12–14]. В рассматриваемой постановке система (1), (2) будет иметь вид:

$$\nabla(\mathbf{u} - \mathbf{w}) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla\left(\frac{1}{\varepsilon}\rho(\mathbf{u} - \mathbf{w}) \otimes \mathbf{u}\right) = -\varepsilon\nabla p + \nabla(\Pi_{NS} + \Pi_{QGD}) - G\mathbf{u}, \quad (4)$$

где

$$\mathbf{w} = \frac{\tau}{\rho} \left[\left(\frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u}, \nabla \right) \mathbf{u} + \varepsilon \nabla p + G \mathbf{u} \right],$$

$$\Pi_{QGD} = \frac{1}{\varepsilon} \rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{w},$$

\mathbf{w} – КГид поправка к скорости фильтрации, (\bullet, \bullet) – скалярное произведение, τ – параметр регуляризации КГид подхода, Π_{QGD} – поправка к тензору Навье-Стокса, обеспечивающая совместно с конвективным слагаемым в левой части (4) симметрию тензора диффузии импульса.

В качестве обоснования данного выбора отметим два обстоятельства. Во-первых, КГид уравнения лучше описывают кинетические свойства течения в условиях неравновесной химически реагирующей среды [13]. Во-вторых, численная реализация КГид уравнений имеет дополнительный фактор устойчивости в виде параметра регуляризации.

Система уравнений (3), (4) приводится к безразмерному виду посредством следующих преобразований:

$$x = L_0 \bar{x}, \quad y = L_0 \bar{y}, \quad z = L_0 \bar{z}, \quad \mathbf{u} = u_0 \bar{\mathbf{u}},$$

$$t = \frac{u_0}{L_0} \bar{t}, \quad p = \rho_0 u_0^2 \bar{p}.$$

Опуская черту над безразмерными переменными, получаем вместо (3), (4) следующие уравнения:

$$\nabla(\mathbf{u} - \mathbf{w}) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \left[\frac{1}{\operatorname{Re}} (\nabla \otimes \mathbf{u} + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T) - \frac{1}{\varepsilon} (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} - \mathbf{u} \otimes \mathbf{w} - \mathbf{w} \otimes \mathbf{u}) \right] - \varepsilon \nabla p - G \mathbf{u}, \quad (6)$$

где

$$\mathbf{w} = \tau_0 \left[\frac{1}{\varepsilon} (\mathbf{u}, \nabla) \mathbf{u} + \varepsilon \nabla p + G \mathbf{u} \right],$$

где L_0 – характерный линейный размер, u_0 – характерная скорость фильтрации (принимается

равной скорости входного потока), ρ_0 – плотность сырья, w – регуляризирующая поправка к скорости, нормированная на u_0 , $Re = L_0 u_0 \rho_0 / \mu_0$ – число Рейнольдса, μ_0 – динамическая вязкость сырья, G – коэффициент изменения импульса в пористой среде, нормированный на $\rho_0 u_0 / L_0$, $\tau_0 \sim 1/Re$ – параметр регуляризации, нормированный на L_0 / u_0 .

Коэффициент изменения импульса в пористой среде G может иметь различный вид [9, 15–17], который зависит от многих параметров – скорости течения, вязкости среды и формы пор. Поскольку течение в реакторе характеризуется числами Рейнольдса существенно большими 10 ($Re > 10$), воспользуемся нелинейной моделью Форхгеймера, при которой данный коэффициент примет вид [9]:

$$G = \frac{\varepsilon}{Re Da} + \frac{F(\varepsilon)}{\sqrt{Da}} |\mathbf{u}|, \quad (7)$$

где $Da = K/L_0^2$ – число Дарси. В данной работе воспользуемся зависимостью $F(\varepsilon) = 0.134\varepsilon^{-3/2}$, хорошо описывающей силу трения флюида о скелет (наполнитель), образованный сферическими частицами. В областях, не занятых стеклом и катализатором, $G = 0$.

Уравнения (5), (6) с учетом (7) реализуют сквозную модель “свободный поток – фильтрация”. Ее проблемно-зависимыми параметрами являются числа Рейнольдса (Re) и Дарси (Da), пористость (ε) и величина малого параметра регуляризации (τ_0).

Распределение сырья и продуктов реакции. Модель, описываемая системой (5), (6), позволяет единым образом рассмотреть течение флюида в различных зонах реактора. К ней следует добавить уравнения эволюции концентраций сырья и продукта реакции. Для этого используем уравнения конвекции-диффузии с учетом пористости [18], которые записываются в безразмерном виде следующим образом:

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i)}{\partial t} = \nabla[\varepsilon D_i \nabla C_i] - \nabla(\mathbf{u} C_i) \mp \varepsilon \beta C_s, \quad i = s, p. \quad (8)$$

Здесь помимо нормированных на характерное значение C_0 концентраций сырья C_s и продукта реакции C_p введена величина $\beta = \frac{C_c}{C_c^*}$ –

константа скорости реакции, C_c и C_c^* – текущая и эффективная концентрации катализатора, D_s и D_p – коэффициенты диффузии сырья и продукта реакции, нормированные на величину $u_0 L_0$. Процесс образования продукта реакции моделируется слагаемым “+ $\varepsilon \beta C_s$ ”, а убывания сырья – слагаемым “– $\varepsilon \beta C_s$ ”.

Концентрация катализатора в конкретном расчете считается постоянной ввиду малого его расхода в единицу времени. Проблемно-зависимыми параметрами в (8) являются скорость фильтрации \mathbf{u} , коэффициенты диффузии сырья (D_s) и продукта (D_p) химической реакции, пористость (ε).

Таким образом, итоговая математическая модель процесса включает в себя уравнения (5), (6), (8) и дополняется уравнениями связи и необходимыми начальными и граничными условиями. Ввиду применения сквозной схемы моделирования будем считать, что в каждый момент времени сырье и продукт реакции присутствуют во всем объеме, но их концентрации существенно изменяются только в слое катализатора. На левой границе реактора в объем поступает флюид, состоящий из сырья, на правой границе реализуется свободный вынос флюида с преимущественным содержанием продукта реакции. На внешних стенках реактора задаются условия непротекания для концентраций сырья и продукта реакции и условия прилипания для скорости.

Вычислительный алгоритм. Численная схема на декартовой сетке в пространственно двумерном варианте модели была построена с помощью метода конечных объемов [19]. При расчете давления и концентраций в качестве конечного объема использовались ячейки расчетной сетки. Компоненты вектора скорости рассчитывались по узловым конечным объемам. Дискретизация производных по времени построена на основе явной схемы.

Общий алгоритм состоит в интегрировании на каждом шаге по времени уравнений (5), (6) и (8). Вследствие независимости уравнений (5), (6) от концентрации стало возможным разделить общий алгоритм на две стадии. На первой стадии рассчитывается квазистационарное течение флюида через установку. На второй стадии интегрируются уравнения (8).

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Тестовый расчет. Для верификации модели, вычислительного алгоритма и его программной реализации рассмотрим течение жидкости в прямоугольном канале с пористой вставкой [8, 10]. Геометрия расчетной области приведена на рис. 2.

Расчет производился от начальных условий покоящейся среды. На входе задавалось течение Пуазейля, на верхней и нижней границах – условия прилипания, на выходе – постоянное давле-



Рис. 2. Расчетная область тестовой задачи (единицы измерения – 1 м).

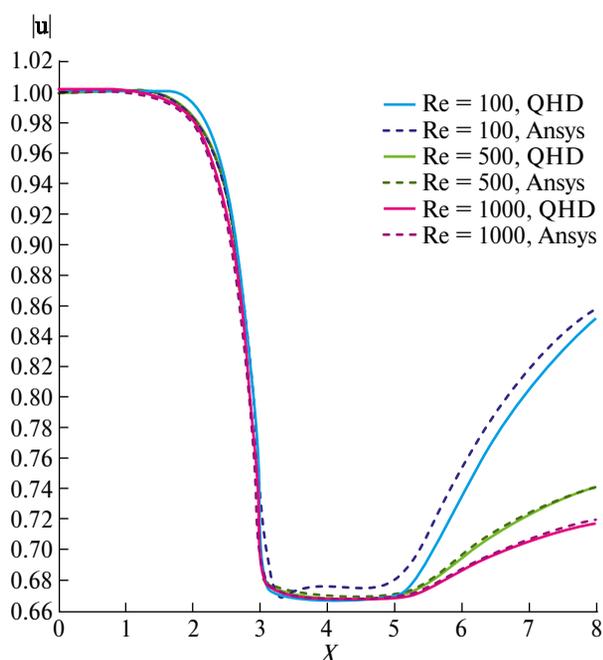


Рис. 3. Распределения модуля скорости вдоль центральной линии (штриховые линии – расчеты в Ansys Fluent, сплошные – оригинальная модель, синий – $Re = 100$, зеленый – $Re = 500$, пурпурный – $Re = 1000$).

ние. В качестве параметров течения и пористой области были приняты следующие значения:

$Re = 100, 500, 1000$, $Da = 0.01$, $\epsilon = 0.1$. Расчетная сетка состояла из 40 501 узлов и 40 000 четырехугольников, характерный линейный размер элементов составил 0.02. Аналогичный расчет был проведен с помощью программного пакета Ansys Fluent. Полученные распределения вдоль центрального сечения представлены на рис. 3.

Результаты, полученные по обоим методам, хорошо согласуются между собой, что подтверждает состоятельность построенного нами вычислительного алгоритма и его программной реализации.

Расчет процессов в химическом реакторе.

Расчеты проводились в двумерной постановке в случае плоской геометрии на сетке, состоящей из 110 400 четырехугольников и 113 973 узлов при характерном линейном размере элемента 0.25. В качестве начальных условий использовались условия покоя среды. На входе задавалось течение Пуазейля, на стенках – условия прилипания, на выходе – мягкие граничные условия. При параметрах нормировки $L_0 = 10^{-3}$ м, $\rho_0 = 770$ кг/м³, $\mu_0 = 3.3 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $u_0 = 0.43$ м/с использованы следующие модельные коэффициенты: $Re = 100$, $Da_g = 0.1$, $Da_c = 0.2$, $\epsilon_g = 0.28$, $\epsilon_c = 0.6$, индексы g и c соответствуют стеклянной крошке и катализатору, $\tau_0 = 0.005$.

Стационарное течение, параметры которого представлены на рис. 4–6, было достигнуто при 50 безразмерных временных единицах. Шаг по времени определен из условий устойчивости вычислительного алгоритма КГид системы и составил ~ 0.0055 .

Посредством полученного распределения скорости был проведен расчет эволюции концентраций веществ. Начальные распределения сырья и продукта реакции во всей области расчета принимались равными значениям 0.95 и 0.05. На левой границе безразмерная концентрация сырья задавалась значением 1. Модельные

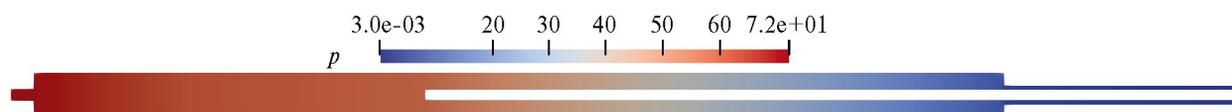


Рис. 4. Распределение давления.

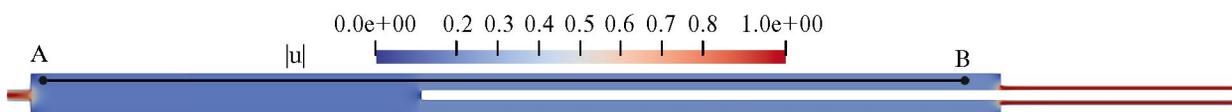


Рис. 5. Распределение модуля скорости.

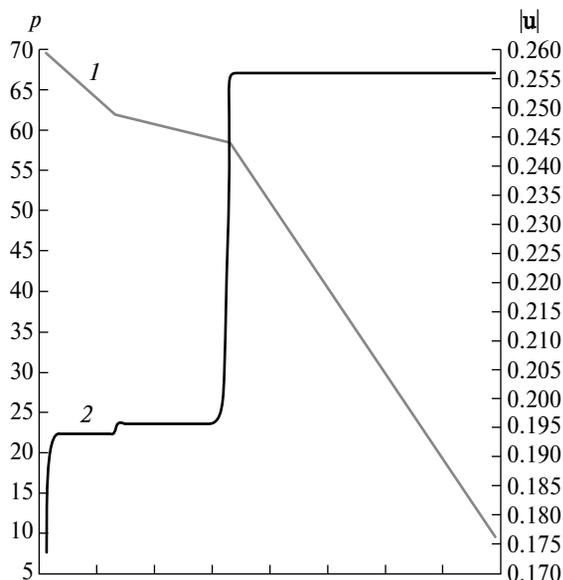


Рис. 6. Распределения 1 – давления и 2 – модуля скорости вдоль линии АВ на рис. 5.

коэффициенты диффузии задавались равными $D_s = D_p = 0.1$.

Приведем описание результатов расчетов. При малых значениях величины β (порядка 0.001 и менее) изменение концентрации сырья C_s во всем объеме реактора со временем увеличивается до значения, близкого к 1. Концентрация $C_p \approx 0$. При больших значениях β (например, для значения 1) в зоне катализатора происходит превращение сырья в продукт реакции, и величина C_s существенно уменьшается в зонах 3-5. В этих зонах появляются отличные от нуля значения величины C_p .

С учетом запаздывания во времени и диффузионных процессов в пористой среде во всем объеме реализуются неоднородные распределения $C_s(x, y, t)$, $C_p(x, y, t)$.

В стационаре в левой свободной зоне реактора и левом уплотнителе $C_s(x, y) = 1$, за исключением небольших застойных областей у стенок реактора, а $C_p(x, y) = 0$. В оставшихся зонах реактора сформируются распределения, существенно зависящие от скорости реакции. При $\beta = 1$ стационарные распределения концентрации сырья и продуктов реакции в зонах 1–3 на момент времени 1000 приведены на рис. 7, 8. В последующих зонах (4 и 5) $C_s(x, y) \approx 0$, $C_p(x, y) \approx 1$.

Сформулируем теперь некоторые выводы. Проведенные модельные расчеты течения в реакторе показали, что его основные характеристики соответствуют теоретическим представлениям [8, 10] и хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью программного пакета Ansys Fluent. Однако использование пакета Ansys Fluent сопряжено прежде всего с лицензионными ограничениями. Кроме того, его использование ограничено по размерности сетки и перепаду давлений, если речь идет о расчетах процессов в реальной промышленной установке со сложной геометрией реактора.

Выполненные расчеты процессов в химическом реакторе показали применимость и расширяемость предложенной математической модели, в том числе для расчета течений через сложные геометрические области с неоднородной пористостью. Кроме того, введение уравнений конвекции-диффузии позволяет получить распределения сырья и продуктов реакции, не-

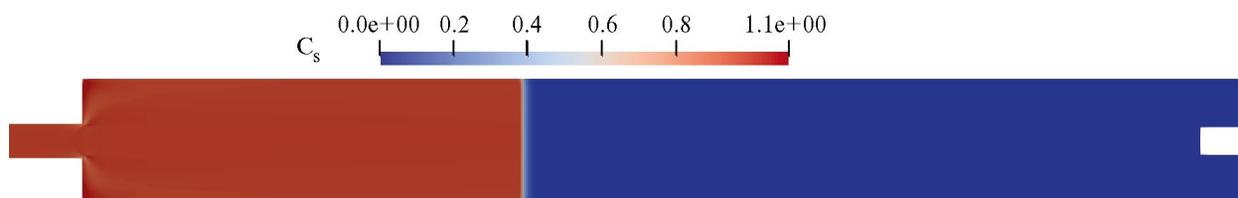


Рис. 7. Распределение концентрации сырья на момент времени 1000. Фрагмент реактора.

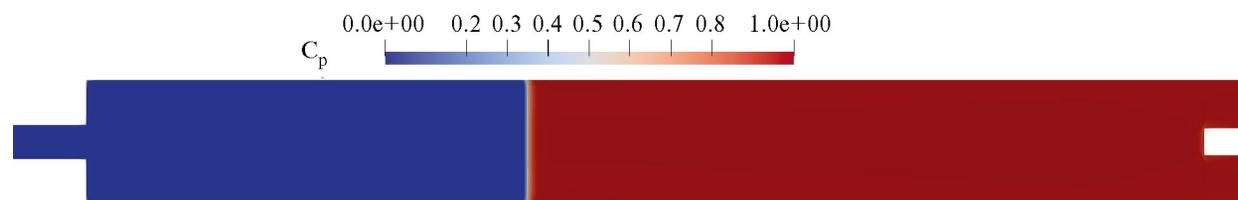


Рис. 8. Распределение концентрации продукта реакции на момент времени 1000. Фрагмент реактора.

обходимые для полного описания процесса гидроизомеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено течение двухкомпонентного (сырье и продукт химической реакции) углеводородного флюида в химическом реакторе со слоем катализатора. Для его описания построена математическая модель, включающая квазигидродинамическую систему уравнений и уравнения конвекции-диффузии в VANS приближении. Разработан и программно реализован соответствующий вычислительный алгоритм для численного интегрирования уравнений модели. Проведены тестовые расчеты течения в прямоугольной области с пористой вставкой для трех чисел Рейнольдса. Сравнение результатов численного моделирования с результатами, полученными с помощью ПО Ansys Fluent, показало состоятельность предложенной математической модели, разработанного вычислительного алгоритма и его программной реализации. Кроме того, проведен тестовый расчет реальной геометрии химического реактора в плоской геометрии, результаты которого показали достаточность представленной модели для описания процесса гидроизомеризации.

Работа С.В. Полякова, В.О. Подрыги и Н.И. Тарасова (разработка модели течения и общего численного алгоритма, программная реализация алгоритма, тестирование, проведение и анализ численных экспериментов) выполнена в рамках государственного задания ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. Работа К.Ф. Колединой (разработка модели химических реакций) выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, м^{-3} ;
C_0	характерная концентрация сырья, м^{-3} ;
D	коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
d	характерный размер пор, м ;
Da	число Дарси;
F	коэффициент Форхгеймера;
G	коэффициент изменения импульса в пористой среде, $\text{кг}/(\text{м}^3\text{с})$;
K	коэффициент проницаемости, м^2 ;
L_0	характерный линейный размер области, м ;
p	давление, Па ;
Re	число Рейнольдса;
t	время, с ;

\mathbf{u}	вектор скорости фильтрации, $\text{м}/\text{с}$;
u_0	характерная скорость потока, $\text{м}/\text{с}$;
V	объем, м^3 ;
\mathbf{w}	регуляризирующая поправка к скорости, $\text{м}/\text{с}$;
x, y, z	координаты, м ;
β	коэффициент скорости реакции;
$\delta_{\alpha\beta}$	символ Кронекера;
ε	пористость;
ρ	плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$;
ρ_0	плотность сырья и продукта при стандартных условиях, $\text{кг}/\text{м}^3$;
μ_0	динамическая вязкость сырья и продукта реакции, $\text{Па}\cdot\text{с}$;
\mathbf{P}_{NS}	тензор Навье-Стокса, Па ;
\mathbf{P}_{GGD}	КГид поправка к тензору Навье-Стокса, Па ;
τ_0	параметр регуляризации, с .

ИНДЕКСЫ

c	катализатор;
g	стеклянный уплотнитель;
p	продукт реакции;
s	сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Земляков Н.Д., Некроенко С.В. Получение синтетических низкозастывающих дизельных топлив: технологии и перспективы // Инженерный вестник Дона. 2017. №4. С 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4537
2. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Меркин А.А. Получение арктического дизельного топлива из попутного нефтяного газа // Журнал "Neftegaz.RU". 2017. Т. 71. № 11. С. 1. <https://magazine.neftegaz.ru/archive/503191/>
3. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М. Кинетика каталитического риформинга бензина // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292.
4. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М. Возможные пути модернизации реакторного блока каталитического риформинга на основе кинетической модели // Эл. науч. журн. "Нефтегазовое дело". 2018. № 6. С. 78.
5. Фасхутдинов Р.Р., Зайнуллин Р.З., Ромеро А.Э., Ахметова К.Р. Эффективный метод оценки коммерческих катализаторов каталитического крекинга в лабораторных условиях // Булат. чтен. 2020. Т. 5. С. 290.

6. *Самотылова С.А., Торгашов А.Ю.* Применение физически обоснованной математической модели массообменного технологического процесса для повышения точности оценивания качества конечного продукта // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 379. [*Samotylova S.A., Torgashov A.Y.* Application of a first principles mathematical model of a mass-transfer technological process to improve the accuracy of the estimation of the end product quality // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 3. P. 371.]
7. *Rybak I., Schwarzmeier C., Eggenweiler E., Rude U.* Validation and calibration of coupled porous-medium and free-flow problems using pore-scale resolved models // Comput. Geosci. 2021. V: 25. P. 621.
8. *Costa V.A.F., Oliveira L.A., Baliga B.R., Sousa A.C.M.* Simulation of coupled flows in adjacent porous and open domains using a control-volume finite-element method // Numerical Heat Transfer, Part A: Applications. 2024. V: 45. № 7. P. 675.
9. *Das M.K., Mukherjee P.P., Muralidhar K.* Modeling Transport Phenomena in Porous Media with Applications. New York: Springer, 2018.
10. *Duzel U., Martin A.* Modeling high velocity flow through porous media // Proc. AIAA Scitech 2020 Forum. Orlando, 2020. P. 17.
11. *Поляков С.В., Трапезникова М.А., Чурбанов А.Г., Чурбанова Н.Г.* Расчет несжимаемых течений в системе “пористое тело – свободный поток”. Препринт № 71. М.: Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша, 2021.
12. *Elizarova T.G.* Quasi-Gas Dynamic Equations. NY: Springer – Verlag, 2009.
13. *Шеретов Ю.В.* Математические модели гидродинамики: учеб. пособие Тверь: Твер. гос. ун-т, 2004.
14. *Шеретов Ю.В.* Кинетически согласованные уравнения газовой динамики: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2023.
15. *Kaviany M.* Principles of Heat Transfer in Porous Media. New York: Mechanical Engineering Series, Springer, 1991.
16. *Ingham D.B., Pop I.* Transport Phenomena in Porous Media. V. 2. Oxford: Pergamon Press, Elsevier Science, 2002.
17. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in Porous Media. 4th ed. New York: Springer, 2013.
18. *Whitaker S.* Volume Averaging of Transport Equations // Fluid Transport in Porous Media, 1997. P. 1.
19. *Eymard R., Gallouet T., Herbin R.* Finite volume methods // Handbook of Numerical Analysis. 2000. V. 7. P. 713.

УДК 66.01.011

ОПТИМАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ С НЕСКОЛЬКИМИ УРОВНЯМИ АГРЕГИРОВАНИЯ

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

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

**e-mail: jacen23@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.02.2024

После доработки 25.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

В статье на основе информационного подхода приводится алгоритм повышения организованности химико-технологических систем с несколькими уровнями агрегирования. Алгоритм предполагает последовательное решение оптимизационных задач по принципу “сверху-вниз”, начиная с верхнего к нижним макроскопическим уровням, и затем к задаче оптимизации на микроуровне. Критерием оптимизации при решении оптимизационных задач на всех макроуровнях является макроэнтропия, максимизация которой в соответствии с нулевым началом термодинамики отвечает за оптимальное распределение энергии между элементами и подсистемами. Реализация разработанного алгоритма проиллюстрирована на примере системы с двухкамерной нагревательной печью, состоящей из камер конвекции и радиации, объединенных в единый тепловой агрегат. На основании диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней, определяющих весовые коэффициенты процессов, входящих в критерий макроэнтропии, были определены тенденции оптимальной организации химико-технологической системы с печью как единым тепловым агрегатом и печи как подсистемы с дискретной элементной структурой.

Ключевые слова: система, иерархическая структура, информация, дискретность макроуровней, макроэнтропия, оптимальная организация, алгоритм

DOI: 10.31857/S0040357124050116 EDN: WCPPLR

ВВЕДЕНИЕ

Как показано в работе [1], оптимальная организация химико-технологических систем (ХТС), обладающих дискретной элементной структурой, связана с позиции системного информационного подхода с решением оптимизационных задач как на макро-, так и на микроуровнях. Макроуровень представлен статистическим ансамблем весовых коэффициентов, учитывающих в вероятностном виде флуктуации средних энергетических уровней преобразований в элементах по отношению к уровню ХТС как единого целого. В свою очередь, микроуровень представлен статистическим ансамблем, учитывающим вероятности возможных состояний технологических потоков в ходе их превращений.

При этом доминирующую роль играет организация макроуровня, связанная с оптимальным согласованием элементов в системах, что приводит к повышению степеней их макроскопичности, целостности и автономности. В технологическом аспекте эти тенденции приводят к повышению показателей устойчивости и энер-

гоэффективности химико-технологических систем, когда минимизируются притоки свободной энергии извне путем максимальной эффективности использования ее внутри системы. Так, в работе [2] было показано, что в оптимально организованной системе получения электроэнергии, холода и товарного диоксида углерода из дымовых газов (энергоблок тригенерации) наблюдается эффект синергизма в показателях энергоэффективности.

Организация на макроуровне связана с оптимальным распределением весовых коэффициентов элементов (или подсистем) на основе нулевого начала термодинамики, которое определяет тенденцию и условие их оптимального энергетического взаимодействия в системе, а на микроуровне – с оптимальной организацией собственно элементов при определении параметров их организации, отвечающих оптимальным весовым коэффициентам и минимизирующих необратимые потери.

В соответствии с постулатами нулевого начала термодинамики, определяющими параметры

равновесия взаимодействующих друг с другом статистически описываемых подсистем, находящихся в рамках замкнутой термодинамической системы, возможно минимизировать их энергетическое взаимодействие, то есть достичь оптимального их согласования при решении поставленных задач. Применение нулевого начала термодинамики в ХТС полностью согласуется с исходными предпосылками системного информационного подхода.

Однако в ряде случаев химико-технологические системы имеют несколько макроскопических уровней.

Во-первых, это наблюдается при их интеграции с другими ХТС при создании кооперированных химических производств, обладающих более высокими уровнями агрегирования.

Во-вторых, это имеет место в ХТС, включающих сложные процессы, имеющие дискретную элементную структуру. К последним, в частности, можно отнести системы с двухкамерными или многокамерными печами, объединенными в рамках единых тепловых агрегатов.

Выберем в качестве объекта исследования систему с двухкамерной нагревательной печью радиационно-конвекционного типа и рекуперативным подогревом воздуха, используемую в процессах подогрева нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях (НПП).

В иерархической структуре выбранного объекта исследования можно выделить два макроскопических уровня. С одной стороны, химико-технологическая система представлена дискретной элементной структурой с печью как единым тепловым агрегатом, а с другой – собственно печь представляет подсистему, объединяющую две камеры: радиации и конвекции.

В целом нагревательные печи в силу их универсальности широко используются во многих технологических процессах: установках разделения нефти, газофракционирующих установках, высокотемпературных реакторах пиролиза, конверсии углеводородных газов, дожигания органических отходов и ряде других.

Все печи относятся к энергоемким технологическим агрегатам. В частности, доля нагревательных печей в энергетическом балансе нефтеперерабатывающих предприятий составляет от 65 до 83% и обусловлена в основном затратами котельно-печного топлива [3–5], что в практическом аспекте актуализирует проблему ресурсо- и энергосбережения в системах с нагревательными печами.

Для повышения эффективности систем с нагревательными печами последние объединяют

с рекуператорами подогрева воздуха, нагнетаемого компрессором в печь [6].

Топливом в нагревательных печах является либо мазутная фракция, либо природный или попутный нефтяной газ.

Иногда при использовании мазута в качестве топлива для улучшения экологических характеристик в топливовоздушную смесь добавляют водяной пар.

Целью исследования является разработка алгоритма и методики оптимальной организации химико-технологических систем, иерархическая структура которых имеет несколько макроскопических уровней.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптимальная организация неоднородной ХТС с позиции информационного подхода представляется как минимаксная оптимизационная задача, для которой на макроуровне энтропия максимизируется, а на микроуровне – минимизируется и решается в соответствии с алгоритмом условно названным “сверху-вниз”. Однако это относится к ХТС, иерархическая структура которых содержит только один макроскопический уровень.

Особенностью оптимальной организации химико-технологических систем, иерархическая структура которых имеет как минимум два макроскопических уровня, как в выбранном объекте исследования, заключается в том, что в данном случае оптимизационная задача решается последовательно, начиная с верхнего макроуровня (макроуровень I) к нижнему макроуровню (макроуровень II) по единому критерию – макроэнтропии и далее к микроуровню.

В частности, для выбранного объекта исследования верхний макроуровень принятия решений относится к оптимальной организации системы с нагревательной печью как единым тепловым агрегатом, а нижний макроуровень – относится непосредственно к подсистеме двухкамерной нагревательной печи, состоящей из радиационной (РК) и конвекционной (КК) камер (рис. 1).

При этом задача оптимальной организации печи как подсистемы должна строго соответствовать оптимальным условиям для печи как единого теплового агрегата, полученным на уровне всей системы.

В дальнейшем подобная логика в решении задачи оптимальной организации может быть распространена на сложные химико-технологические системы, иерархическая структура которых имеет больше макроскопических

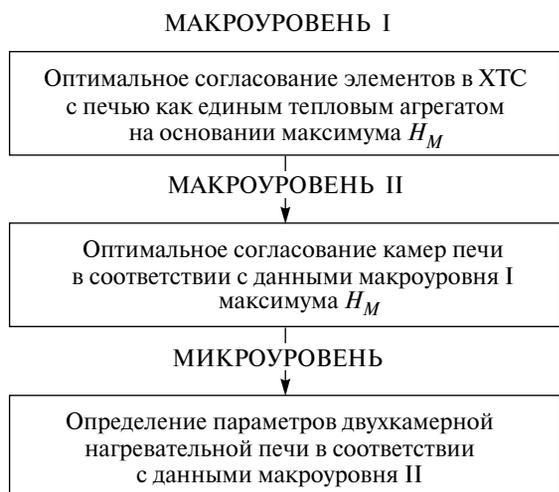


Рис. 1. Блок-схема алгоритма оптимальной организации системы с печью радиационно-конвекционного типа.

уровней. При этом следует учесть, что в ряде случаев условие максимизации макроэнтропии на верхнем уровне для сложных интегрированных химико-технологических систем может интерпретироваться как декомпозиция на квазизамкнутые подсистемы, энергетическое взаимодействие между которыми незначительно для того, чтобы рассматривать их оптимальную организацию независимо.

Формулировку задачи оптимальной организации на макроуровне для обоих случаев можно представить следующим образом:

$$H_M = -\sum_i^Z n_i \ln n_i \rightarrow \max, \quad (1)$$

$$\sum_i^Z n_i = 1, \quad (2)$$

$$\sum_i^z n_i \langle U_i \rangle = \langle U_c \rangle, \quad (3)$$

где H_M – макроэнтропия, Z – число преобразований технологического потока в элементах системы или камерах печи, n_i – весовой коэффициент i -го превращения в виде вероятности флуктуации математического ожидания энергии (в статике равно среднему значению энергии в i -м превращении), которое определяется его эквивалентным температурным уровнем [7]:

$$n_i = \exp\left(-\frac{C_{vi}(T_\varepsilon)}{2RT_\varepsilon^2} \Delta T_{\varepsilon i}^2\right), \quad (4)$$

где C_{vi} – средняя теплоемкость при постоянном объеме, кДж/(кмоль·К), рассчитанная при средней температуре системы как единого целого; RT_ε – уровень энергии ХТС в целом (может быть принят равным уровню окружающей среды), R – мольная газовая постоянная, кДж/(кмоль·К).

Термин “эквивалентный” введен для газодинамических процессов, сопровождающихся как изменением температуры, так и давления. Оценку эквивалентных температурных уровней проводят на основании зависимости [7]:

$$\Delta T_{\varepsilon i} = \varepsilon_i \Delta T_{Ti} \left(1 - \frac{R}{C_{pi}} \ln \frac{p_{ni}}{p_{ki}}\right), \quad (5)$$

где ε_i – мольная доля потока до смесителя или после сепаратора, p_k, p_n – конечное и начальное давление в газодинамическом процессе, C_{pi} – средняя мольная теплоемкость при постоянном давлении, ΔT_{Ti} – средний логарифмический температурный уровень i -го процесса.

Задачей нижнего иерархического уровня (микроуровня) в блок-схеме алгоритма оптимальной организации ХТС (рис. 1) является определение параметров двухкамерной нагревательной печи в соответствии с данными оптимальной организации, полученными на макроуровнях.

Представим методику оптимальной организации сложных ХТС на примере системы с двухкамерной нагревательной печью.

Максимизации макроэнтропии вида (1) соответствует симметричный вид диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней. Под симметричным видом диаграммы распределения будем понимать равенство эквивалентных температурных уровней, условно объединенных в обобщенные источник и сток, которые разделяют диаграмму на две части.

При этом в соответствии с нулевым началом термодинамики задача оптимальной организации системы на макроуровне заключается в максимизации макроэнтропии системы за счет минимизации рассогласования эквивалентных температурных уровней обобщенных источника и стока вплоть до сведения его к нулю.

Расчет эквивалентных температурных уровней обобщенных источника или стока проводится на основании зависимости [7]:

$$\Delta T_\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_i^L \alpha_i \Delta T_{\varepsilon i}^2}{L}}, \quad (6)$$

где $\Delta T_{\varepsilon i}$ – эквивалентный температурный уровень i -го процесса согласно (5), L – число технологических процессов, объединенных

в обобщенный источник (сток), $\alpha_i = C_{vi}/R$ – безразмерный коэффициент.

Поскольку двухкамерная нагревательная печь представляет минимальный фрагмент системы с иерархической структурой, то есть в данном случае подсистему, то задача максимизации макроэнтропии имеет смысл и на уровне двухкамерной нагревательной печи.

В этом случае выражение (5) для эквивалентных температурных уровней для камер печи (поскольку отсутствуют газодинамические процессы) можно представить в виде:

$$\Delta T_{zi} = \varepsilon_i \Delta T_{Ti}, \quad (7)$$

где ε_i – мольная доля потока дымовых газов в i -й камере печи; ΔT_{Ti} – значение средней температуры дымовых газов в i -й камере печи, полученное, например, в ходе расчета математической модели.

Для сохранения требуемого масштаба вычисления эквивалентных температурных уровней мольная доля потока с максимальным расходом дымовых газов принимается за 1. В существующих конструкциях двухкамерных нагревательных печей мольные доли потоков дымовых газов по камерам, как правило, одинаковые и равны соответственно 1.

Для построения диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней система с нагревательной печью как единым тепловым агрегатом была смоделирована в программной среде ChemCad.

На рис. 2 представлена расчетная схема объекта.

В соответствии с представленной расчетной схемой (рис. 2) на диаграмме распределения эквивалентных температурных уровней должно

быть отображено пять процессов: 1 – нагнетание воздуха (элемент 1), 2 – подогрев воздуха в рекуператоре (элемент 2), 3 – сгорание топлива в смеси с воздухом (элементы 3–5), 4 – нагревание нефти в печи как едином тепловом агрегате (элементы 7 и 8) и 5 – использование теплоты дымовых газов на выходе из печи для подогрева воздуха (поток 14).

В работе акцент сделан на связи двух макроэкономических уровней, то есть на совмещении тенденции оптимального расположения эквивалентного температурного уровня печи как единого теплового агрегата (элемента системы) с тенденцией оптимального расположения эквивалентных температурных уровней по камерам печи.

При этом для построения диаграммы эквивалентных температурных уровней по камерам нагревательной печи была разработана математическая модель двухкамерной печи трубчатого типа с заданными конструкционными параметрами.

Основные допущения при разработке модели сводились к следующим:

процесс считается стационарным;

процесс сгорания топлива является мгновенным;

в отопительных простенках камер радиации и конвекции принята модель идеального смешения (по дымовым газам);

в трубных пучках камер радиации и конвекции принята модель идеального вытеснения (по нагреваемому сырью – нефти);

потери теплоты в окружающую среду пренебрегаем.

Расчет теплового баланса для трубного сегмента длиной dx проводился в соответствии со следующими соотношениями:

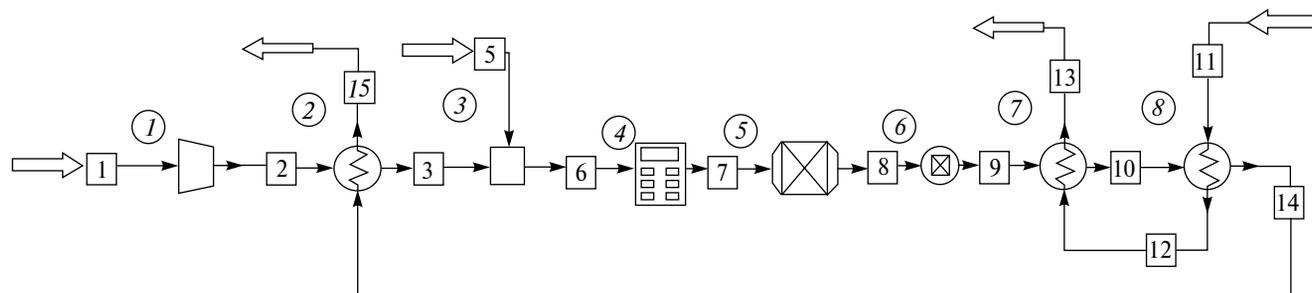


Рис. 2. Расчетный вариант системы с печью и рекуператором в программе ChemCad.

Элементы представлены номерами в кружочках, потоки – номерами в квадратах. Потоки на входе и выходе: 1 – воздух; 5 – мазут; 11 – сырая нефть; 13 – подогретая нефть в колонну; 15 – дымовые газы в атмосферу. Элементы: 1 – компрессор; 2 – рекуператор; 3 – смеситель; 4 – модуль-калькулятор для расчета сгорания мазута; 5 – реактор Гиббса; 6 – модуль для расчета температуры; 7 – камера радиации печи; 8 – камера конвекции печи.

$$\begin{aligned}
 dQ &= \alpha(T - T_{\text{ст1}})\pi d_{\text{н}} dx = \\
 &= \frac{2\lambda}{d_{\text{н}} \ln \frac{d_{\text{н}}}{d_{\text{вн}}}} (T_{\text{ст1}} - T_{\text{ст2}})\pi d_{\text{н}} dx = \\
 &= \alpha_{\text{нефть}} \frac{d_{\text{вн}}}{d_{\text{н}}} (T_{\text{ст2}} - T_{\text{нефть}})\pi d_{\text{н}} dx = \\
 &= G_{\text{нефть}} C_{p,\text{нефть}} dT_{\text{нефть}}.
 \end{aligned} \quad (8)$$

При этом зависимость температуры сырья по длине трубного участка dx выражается соотношением:

$$\begin{aligned}
 \alpha(T - T_{\text{ст1}})\pi d_{\text{н}} &= \frac{2\lambda}{d_{\text{н}} \ln \frac{d_{\text{н}}}{d_{\text{вн}}}} (T_{\text{ст1}} - T_{\text{ст2}})\pi d_{\text{н}} = \\
 &= \alpha_{\text{нефть}} \frac{d_{\text{вн}}}{d_{\text{н}}} (T_{\text{ст2}} - T_{\text{нефть}})\pi d_{\text{н}} = \\
 &= G_{\text{нефть}} C_{p,\text{нефть}} \frac{dT_{\text{нефть}}}{dx}.
 \end{aligned} \quad (9)$$

В приведенных выше соотношениях принято: Q – поток теплоты от дымовых газов к нагреваемому сырью; T , $T_{\text{нефть}}$ – температуры дымовых газов и нефти соответственно, К; $T_{\text{ст1}}$ и $T_{\text{ст2}}$ – температуры стенки со стороны дымовых газов и нефти соответственно, К; α – коэффициент теплоотдачи от дымовых газов к стенке; $d_{\text{вн}}$, $d_{\text{н}}$ – внутренний и внешний диаметр труб змеевика, м; λ – теплопроводность труб змеевика, Вт/(м·К); $\alpha_{\text{нефть}}$ – коэффициент теплоотдачи от стенки к нефти, Вт/(м²·К); x – координата длины змеевика, м; $G_{\text{нефть}}$, $C_{p,\text{нефть}}$ – расход (кг/с) и теплоемкость нефти (Дж/(кг·К)) соответственно.

При определении температур стенки $T_{\text{ст1}}$ и $T_{\text{ст2}}$ можно воспользоваться методом простых итераций.

В вычислительных экспериментах принято, что механизмами теплоотдачи в камере радиации являются конвекция и излучение, а в камере конвекции – только конвекция.

Общий коэффициент теплоотдачи α можно рассчитать следующим образом [8]:

$$\alpha(T, G_{\text{дг}}) = 1.1(\alpha_{\text{к}} + \alpha_{\text{л}}), \quad (10)$$

где $G_{\text{дг}}$ – расход дымовых газов; $\alpha_{\text{к}}$ и $\alpha_{\text{л}}$ рассчитываются при средней температуре дымовых газов [Вт/(м²·К)].

Методика расчета коэффициентов теплоотдачи конвекцией заимствована из работы [8].

Для расчета коэффициентов теплоотдачи излучением использовалась формула Шака, аппроксимирующая большой массив экспериментальных данных по печам радиационного типа [9].

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{CO}_2}^{изл} &= \frac{4.1868 \cdot 8.9\epsilon}{3600(T - T_{\text{ст1}})} (p_{\text{CO}_2} S_{\text{эф}})^4 \times \\
 &\times \left[\left(\frac{T}{100} \right)^{3.2} - \left(\frac{T_{\text{ст1}}}{100} \right)^{3.2} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^{0.65} \right],
 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{изл} &= \frac{4.1868 \cdot \epsilon}{T - T_{\text{ст1}}} (40 - 73 p_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{эф}}) (p_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{эф}})^{0.6} \times \\
 &\times \left[\left(\frac{T}{100} \right)^{2.32 + 1.37 \sqrt[3]{p_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{эф}}}} - \left(\frac{T_{\text{ст1}}}{100} \right)^{2.32 + 1.37 \sqrt[3]{p_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{эф}}}} \right],
 \end{aligned} \quad (12)$$

где p_{CO_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальные давления диоксида углерода и водяных паров соответственно; $S_{\text{эф}}$ – эффективная длина лучей, рассчитанная по среднему диаметру, м: $S_{\text{эф}} = d_{\text{экв}} \cdot \eta_{\text{S}}$; η_{S} – коэффициент, характеризующий долю излучения, достигающую стен (принимается равным 0,9); $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр камеры радиации.

Общий коэффициент излучения определяется по формуле:

$$\alpha_{\text{л}} = \alpha_{\text{CO}_2}^{изл} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{изл}. \quad (13)$$

Для сравнения полученных оптимальных тенденций в изменении положений эквивалентных температурных уровней по камерам печи дополнительно проводился эксергетический анализ печи с целью оценки суммарных потерь эксергии по камерам.

Методика эксергетического анализа заимствована из работы [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При проведении вычислительных экспериментов полагалось, что в нагревательной печи в качестве топлива используется мазутная фракция следующего состава (табл. 1). Пар на сгорание не подается.

Также принимается, что в печи нагревается сырая нефть в количестве 60000 кг/ч, обладающая следующими свойствами: плотностью

Таблица 1. Химический состав топлива (мас. %)

C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	S ^r	A ^p	W ^p	Сумма
87.4	11.2	0.5	0.4	0.5	0.2	3.0	100

31.9 API (864.24 кг/м³), вязкостью 0.007605 Па·с и теплопроводностью 0.0981 Вт/(м·К), что соответствует легкой нефти.

Температура нефти на входе была принята равной 50°C. В зависимости от технологии переработки нефть может подогреваться в диапазоне температур от 300 до 500°C. Для печи принятой конструкции количество змеевиков в камерах радиации и конвекции равно 2.

Согласно работе [11], штатное распределение тепловых нагрузок между камерами радиации и конвекции лежит в пределах: 60–80% от общей тепловой нагрузки приходится на камеру радиации, остальное – на камеру конвекции.

На основании данных технологического расчета в программной среде ChemCad была построена исходная диаграмма распределения эквивалентных температурных уровней системы с печью как единым тепловым агрегатом (рис. 3).

Масштабное представление диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней в системе (подсистеме) в соответствии с формулой (5) связано с определенным масштабом энергии в распределении Больцмана [12], которое используется для оценки весовых коэффициентов преобразований.

Объединим первые три эквивалентных температурных уровня (сжатие в компрессоре, подогрев в рекуператоре и процесс сгорания топлива), на которых энергия запасается, в обобщенный источник, а последние два эквивалент-

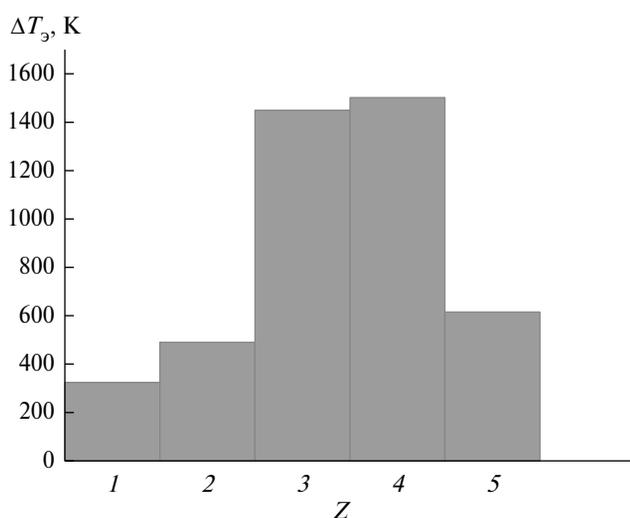


Рис. 3. Диаграмма распределения эквивалентных температурных уровней в системе с нагревательной печью как единым тепловым агрегатом (в масштабе 1 кмоль).

1 – сжатие воздуха; 2 – подогрев воздуха в рекуператоре; 3 – сгорание топлива с воздухом; 4 – подогрев нефти; 5 – охлаждение дымовых газов в рекуператоре; Z – количество преобразований потока.

ных температурных уровня (подогрев нефти и использование теплоты дымовых газов для подогрева воздуха), на которых энергия расходуется – в обобщенный сток.

Расчет эквивалентных температурных уровней обобщенных источника и стока, согласно (6), показал, что эквивалентный температурный уровень обобщенного источника равен 1776 К, а обобщенного стока – 2099 К, то есть исходная диаграмма несимметрична, что позволяет установить тенденции изменения положений эквивалентных температурных уровней процессов при стремлении ее к более симметричному виду.

Из анализа диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней системы в целом можно заключить, что необходимо стремиться к повышению эквивалентного температурного уровня обобщенного источника и снижению эквивалентного температурного уровня обобщенного стока, что должно привести к перераспределению энергии в системе.

Опуская интерпретацию изменения положений всех эквивалентных температурных уровней в системе с печью, остановимся на реализации стратегии, объединяющей верхний и нижний макроскопические уровни.

Для этого рассмотрим тенденцию к повышению симметричности диаграммы (рис. 3) только за счет изменения эквивалентного температурного уровня печи как единого теплового агрегата, который должен определенным образом корреспондироваться с изменением положений эквивалентных температурных уровней по камерам печи как подсистемы с иерархической макроскопической структурой.

Принимая во внимание, что эквивалентный температурный уровень нагревательной печи (уровень 4) входит в обобщенный сток, то в соответствии с оптимальной тенденцией его изменения этот уровень должен снижаться.

На диаграмме (рис. 4) представлена диаграмма распределения эквивалентных температурных уровней по камерам печи, построенная на основе данных расчета математической модели.

В рамках анализа оптимальной организации печи как подсистемы с иерархической структурой следует иметь в виду, что нагревательная печь должна выполнять определенную регламентом технологическую функцию подогрева заданного количества нефти в пределах указанных температур, поэтому снижение ее эквивалентного температурного уровня как единого теплового агрегата возможно только путем перераспределения энергии между ее камерами, которое в технологическом аспекте может быть

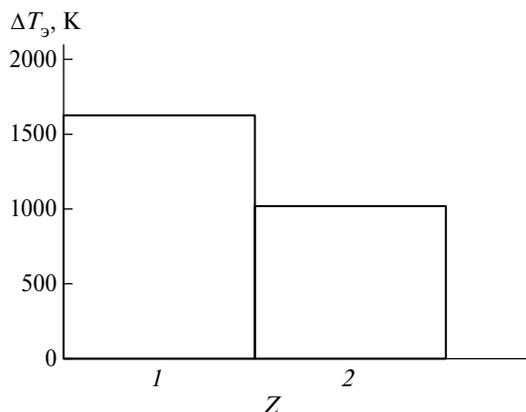


Рис. 4. Диаграмма распределения эквивалентных температурных уровней в двухкамерной печи (в масштабе 1 кмоль); 1 – радиационная камера; 2 – конвекционная камера, Z – количество преобразований потока.

обеспечено изменением топологических и (или) конструктивных параметров.

Следствием достижения максимума макроэнтропии для подсистемы, представленной двухкамерной нагревательной печью, будет условие равенства эквивалентных температурных уровней, согласно (7), по камерам печи, что соответствует достижению равновесия в данной подсистеме согласно нулевому началу термодинамики.

Можно показать, что равенство эквивалентных температурных уровней по камерам печи, согласно выражению (6), по свойству средней квадратичной величины, приводит к снижению эквивалентного температурного уровня печи как единого теплового агрегата. Таким образом, оптимальные условия, полученные для печи в целом, исходя из оптимальной ее организации в системе, строго корреспондируются с условиями оптимальной организации печи как подсистемы с иерархической структурой.

В качестве дополнительного обоснования полученных результатов по оптимальной организации двухкамерной нагревательной печи можно привести данные потерь эксергии по камерам и общих потерь эксергии, полученные в результате вычислительных экспериментов, на основании

методики эксергетического анализа, представленной в работе [10] (табл. 2).

В системах с нагревательными печами радиационно-конвекционного типа наблюдается отсутствие оптимального согласования элементов, которое приводит к снижению энергоэффективности печных агрегатов, ввиду завышенных суммарных потерь работоспособной энергии (эксергии).

Обеспечить оптимальное согласование элементов в системе возможно, в частности, путем снижения эквивалентного температурного уровня печи как единого теплового агрегата, которое, в свою очередь, может быть обеспечено сближением эквивалентных температурных уровней по камерам печи, что предполагает снижение нагрузки на камеру радиации и увеличение нагрузки на камеру конвекции.

Как показали расчеты эксергетического баланса, в случае сближения эквивалентных температурных уровней по камерам печи, вплоть до их равенства, суммарные потери эксергии снижаются, что обеспечивает повышение показателей ее энергоэффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы.

Предложен алгоритм оптимальной организации ХТС, иерархическая структура которых имеет несколько макроскопических уровней, предполагающих решение задачи согласно стратегии сверху-вниз: от верхних к нижним макроскопическим уровням и далее к микроуровню.

В основу алгоритма положено многоуровневое информационное описание иерархической структуры сложных систем, организация макроуровней которых основана на оптимальном распределении весовых коэффициентов процессов в соответствии с нулевым началом термодинамики как на уровне системы в целом, так и на уровне подсистем с иерархической структурой.

Таблица 2. Данные баланса эксергии по двухкамерной печи

Исходный вариант		Оптимальный вариант	
ΔE_k , МДж/ч	5186.07	ΔE_k , МДж/ч	5311.77
ΔE_p , МДж/ч	15939.92	ΔE_p , МДж/ч	14506.05
Суммарные потери эксергии, МДж/ч	21125.99	Суммарные потери эксергии, МДж/ч	19817.82

Примечание. При расчете термической эксергии принято, что сгорание мазута происходит мгновенно, в силу чего температура дымовых газов на входе в камеру радиации принята равной теоретической температуре горения; ΔE_k – потери эксергии в камере конвекции; ΔE_p – потери эксергии в камере радиации.

Достижение максимума критерия макроэнтропии приводит к симметричному виду диаграммы распределения эквивалентных температурных уровней или равенству обобщенных эквивалентных температурных уровней, условно объединенных в обобщенные источник и сток, которое в задачах оптимизации ХТС может рассматриваться как предел, к которому следует стремиться.

На примере системы с двухкамерной нагревательной печью радиационно-конвекционного типа показано, что тенденции оптимальной организации на верхнем и нижнем макроуровнях согласуются, что отражается, с одной стороны – в сближении эквивалентных температурных уровней обобщенных источника и стока на уровне оптимальной организации системы с печью в целом, а с другой – в равенстве эквивалентных температурных уровней по камерам печи.

На основании анализа потерь эксергии в двухкамерной нагревательной печи было установлено, что при достижении оптимального соотношения между эквивалентными температурными уровнями по камерам печи потери эксергии минимальны, что способствует повышению показателей ее энергоэффективности как единого теплового агрегата.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К); безразмерный коэффициент
ε	молярная доля потока; степень черноты
η_s	коэффициент доли излучения
λ	теплопроводность, Вт/(м·К)
ω	скорость потока, м/с
$Cp(Cv)$	теплоемкость, кДж/(кмоль·К)
ΔE	потери эксергии, МДж/ч
d	диаметр, м
G	расход, кг/с
H	энтропия информации
L	число преобразований, объединенных в обобщенный источник (сток)
n	вероятность флуктуации среднего энергетического уровня
p	давление (парциальные давления), МПа (атм)
Q	количество тепла, Вт
R	универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль·К)
$S_{эф}$	эффективная длина лучей, м
T	температура, К
ΔT	уровень температурной флуктуации, К

U	внутренняя энергия, кДж/кмоль
x	координата по длине змеевика, м
Z	число преобразований потока

ИНДЕКСЫ

1	значение на входе
2	значение на выходе
CO ₂	диоксид углерода
H ₂ O	водяной пар
i	индекс (процесса, состояния, камеры)
вн	внутренний
г	горючая масса
дг	дымовые газы
к	конвективный; конечный
л	лучистый
м	макроскопический
н	внешний (наружный); начальный
нефть	подогреваемое сырье (нефть)
р	радиантный; рабочая масса
ст	стенка
т	температурный
э	эквивалентный
эф	эффективный

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naletov V.A., Glebov M.B., Ravichev L.V. and Naletov A.Yu.* Optimal Organization of Complex Processes in Chemical Engineering Using General Systems Theory // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. № 2. P. 456. [*Налетов В.А., Глебов М.Б., Равичев Л.В., Налетов А.Ю.* Оптимальная организация сложных химико-технологических объектов на основе общей теории систем // *Теорет. основы хим. технологии.* 2023. Т. 57. №2. С.141].
2. *Naletov V.A.* Exergy Analysis of Commercial Carbon Dioxide Production from Flue Gases in a Trigeneration Power Plant // *Coke and Chemistry.* 2019. V. 62. № 10. P. 481. [*Налетов В.А.* Эксергетический анализ получения товарного диоксида углерода из дымовых газов в энергоблоке тригенерации // *Кокс и химия.* 2019. № 10. С. 45].
3. *Широков В.А., Сурков В.В.* Совершенствование топливно-энергетического баланса нефтеперерабатывающих предприятий // *Деловой журнал Neftegaz.ru.* 2018. № 4. С. 40.
4. *Zhidkov A.B.* Energy efficiency of tube-furnace operation // *Chem. and Technol. Fuels and Oils.* 2013. V. 49. P. 125.
5. *Жидков А.Б., Герасимов Д.П., Денисов Д.Е.* Трубчатые печи нефтепереработки и нефтехимии. СПб.: Арт Проект, 2015.

6. *Masoumi M.E., Izakmehri Z.* Improving of Refinery Furnaces Efficiency Using Mathematical Modeling // International Journal of Modeling and Optimization. 2011. V. 1. №. 1. P. 74.
7. *Налетов В.А., Глебов М.Б., Налетов А.Ю.* Оптимальная организация химико-технологической системы на основе макроскопического ее описания с позиции теории информации // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 5. С. 315.
8. *Белоконь Н. И.* Аналитические основы теплового расчета трубчатых печей. // Нефтяная промышленность. 1941. № 2.
9. Справочник коксохимика. Т. V. Автоматика, паротеплоснабжение, ремонтная служба. М.: Металлургия. 1966.
10. *Шаргут Я., Петела Р.* Эксергия. М.: Энергия. 1968.
11. *Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И.* Технологии и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб.: Недра. 2006.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука. 1964.

УДК: 660:51.001.57+66

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СХЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЕМ БОКОВОГО ОТБОРА ИЗ ЭКСТРАКТИВНОЙ КОЛОННЫ

© 2024 г. Е. А. Анохина*, Д. А. Рамочников, А. В. Тимошенко

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

*e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 16.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Исследовано влияние агрегатного состояния бокового отбора на энергопотребление схем экстрактивной ректификации, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором, на примерах разделения трех бинарных смесей (ацетон–хлороформ, ацетон–метанол, бензол–циклогексан). Для каждой смеси определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры четырех схем: традиционной двухколонной; схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками; схемы, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором в паровой фазе, и схемы, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором в жидкой фазе. Установлено, что энергопотребление в кипятильниках колонн схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками и схем, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором, практически совпадает и ниже энергопотребления в кипятильниках колонн традиционной двухколонной схемы. Однако число теоретических тарелок в схемах, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором, больше, чем в схемах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Выявлено, что агрегатное состояние бокового отбора практически не влияет на суммарное энергопотребление в кипятильниках колонн схем, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, энергосбережение, схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, колонны с боковым отбором

DOI: 10.31857/S0040357124050125 EDN: WCPDGK

ВВЕДЕНИЕ

Экстрактивная ректификация (ЭР) – эффективный метод разделения неидеальных смесей, основанный на принципе перераспределения полей концентраций между областями разделения [1] за счет добавления к исходной (базовой) смеси специально подобранного вещества – разделяющего агента (РА), увеличивающего относительную летучесть трудноразделимых компонентов базовой смеси. Наиболее известными примерами промышленных технологий ЭР являются выделение дивинила и изопрена из фракций пиролиза и дегидрирования углеводородов C_4 – C_5 [2, 3]; выделение бензола из бензолсодержащих фракций, образующихся при пиролизе и риформинге углеводородов и коксовании каменного угля [4]; очистка бензола от тиофена [5–7].

Повышение энергоэффективности установок экстрактивной ректификации – одна из приоритетных задач химической технологии. Для ее решения используются как давно известные способы (выбор высокоселективных РА [8–11] и оптимальной последовательности выделения компонентов и фракций [12–15], определение оптимальных рабочих параметров колонн [8, 15–19]), так и относительно новые подходы, связанные с применением схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками [6, 20–23], колонн с боковым отбором [7, 24–29], тепловых насосов [30–34], неадиабатической ректификации [35–37].

Традиционная схема экстрактивной ректификации (CED) бинарной смеси с высококипящим разделяющим агентом, состоящая из колонны экстрактивной ректификации (EC) и колонны регенерации разделяющего агента (RC), представлена на рис. 1а.

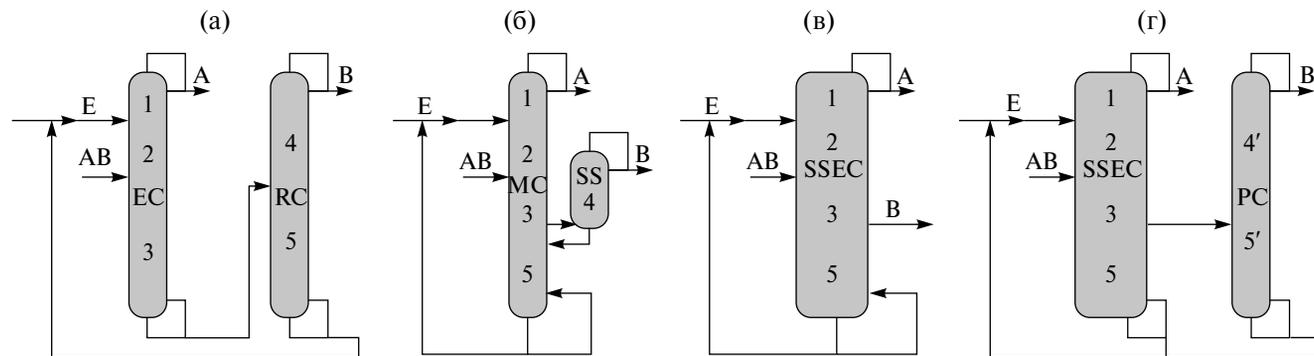


Рис. 1. Различные структуры схем ЭР бинарной смеси с высококипящим разделяющим агентом: (а) – традиционная двухколонная, (б) – схема с частично связанными тепловыми и материальными потоками, (в) – схема, состоящая из одной колонны ЭР с боковым отбором, (г) – схема, включающая колонну ЭР с боковым отбором. А, В – компоненты исходной смеси, Е – разделяющий агент, ЕС – колонна экстрактивной ректификации, RC – колонна регенерации, MC – основная колонна, SS – боковая секция, SSEC – колонна экстрактивной ректификации с боковым отбором, PC – колонна очистки компонента В от разделяющего агента, 1–5 – секции колонн.

Авторами [38] предложен алгоритм трансформации традиционных схем ЭР, состоящих из двухотборных колонн, в схемы ЭР с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCED). В соответствии с этим алгоритмом схема CED (рис. 1а) отображается графом, представленным на рис. 2а. Вершины в этом графе соответствуют границам секций колонн, неориентированные ребра – противоположно направленным потокам пара и жидкости в секциях колонн, ориентированные ребра – потокам, связывающим колонны. В результате объединения двух вершин, связанных ориентированным ребром BE, получается граф, представленный на рис. 2б, которому соответствует схема PTCED (рис. 1б). Данная схема состоит из основной колонны (MC) и термически связанной с ней противоположно направленными потоками пара и жидкости боковой укрепляющей секции (SS). При объединении вершин S и B в графе на рис. 2б получается граф, представленный на рис. 2в, который является отображением схемы (рис. 1в), состоящей из одной колонны ЭР с боковым отбором (SC-SSEC). В соответствии с терминологией авторов [38] традиционная схема ЭР называется прообразом, а полученные при ее трансформации схемы – образами.

Из описанного выше алгоритма синтеза схем [38] следует, что в схеме SC-SSEC (рис. 1в) боковой поток из экстрактивной колонны необходимо отбирать в паровой фазе, чтобы получить компонент В высокой степени чистоты. Это подтверждается данными работы [24], в которой рассмотрено разделение смеси этанол–вода с высококипящим разделяющим агентом – этиленгликолем (ЭГ) – в традиционной двухколон-

ной схеме и в одной колонне ЭР с отбором воды в парофазном боковом потоке. Расчеты авторов [24] показали, что энергопотребление в кипяильнике схемы SC-SSEC на 9% ниже суммарного энергопотребления в кипяильниках колонн традиционной схемы, однако при этом чистота этанола и воды снизилась с 99.94 до 99.71 мол. % и с 99.7 до 99.27 мол. %, соответственно. Для получения компонентов А и В такого же качества, как и в традиционной двухколонной схеме, авторы [25] предложили отбирать компонент В в паровой фазе из зоны экстрактивной колонны, где его концентрация максимальна, а затем направлять парофазный боковой отбор в парциальный конденсатор-сепаратор для отделения компонента В от примесей разделяющего агента. На примере ЭР смесей этанол–вода (РА – этиленгликоль) и этилацетат–метанол (РА – диметил-

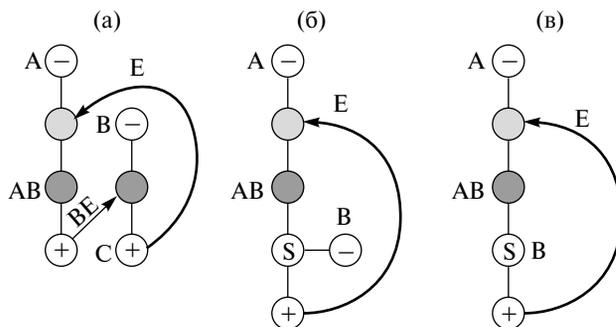


Рис. 2. Графы традиционной схемы ЭР (а) и ее образов (б, в). ● – вершина, соответствующая входному потоку колонны, ⊖ – вершина, соответствующая выходному потоку колонны с отводом тепла, ⊕ – вершина, соответствующая выходному потоку колонны с подводом тепла, ⊙ – вершина, соответствующая тарелке отбора бокового потока.

сульфоксид) показано, что предлагаемая схема характеризуется меньшими энергетическими и капитальными затратами по сравнению с традиционной двухколонной схемой и экстрактивной колонной с перегородкой.

В приведенных примерах в качестве РА применяются вещества с температурой кипения существенно выше, чем температура кипения компонента, отбираемого в боковом потоке (разница составляет более 98°C). Вследствие этого содержание РА в боковом отборе относительно невелико (менее 10 % мол.). Если использовать РА с более низкой температурой кипения, то его концентрация в боковом потоке увеличится, и получить компонент В высокой степени чистоты в парофазном боковом отборе будет практически невозможно. При отборе бокового потока в жидкой фазе концентрация в нем РА будет еще выше. Таким образом, в этих случаях в схему необходимо включить ректификационную колонну очистки компонента В от разделяющего агента (рис. 1г). В работах [26–28] рассмотрена ЭР смесей этанол–вода (РА – ЭГ) [26], ацетон–метанол (РА – вода) [26], гептан–толуол (РА – анилин) [26], оксид пропилен–метанол–вода (РА – вода) [27], этилацетат–этанол (РА – диметилсульфоксид) [28] в двухколонной схеме, состоящей из экстрактивной колонны с боковым отбором и колонны очистки компонента В от РА (DC-SSED). Показано, что схема DC-SSED (рис. 1г) характеризуется меньшими энергетическими и полными годовыми затратами, чем традиционная двухколонная схема из двухотборных колонн (рис. 1а). В перечисленных примерах боковой поток отбирается из экстрактивной колонны в жидкой фазе и концентрация РА в этом потоке составляет 40–60 мол. %. Очевидно, что при отборе бокового потока в паровой фазе концентрация РА в нем будет существенно ниже. Таким образом, количество потока, поступающего в колонну очистки компонента В, уменьшится, и энергозатраты в кубе этой колонны снизятся. Кроме того, известно, что даже при одинаковом количестве потока питания энергозатраты в кипятильнике колонны при подаче потока исходной смеси в паровой фазе ниже, чем при подаче потока исходной смеси в жидкой фазе. Но, с другой стороны, энергопотребление в кубе экстрактивной колонны с боковым отбором при отборе бокового потока в паровой фазе выше, чем при отборе бокового потока в жидкой фазе.

Цель данной работы – исследовать влияние фазового состояния бокового отбора на сум-

марные энергозатраты в кипятильниках колонн двухколонной схемы ЭР, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены схемы ЭР трех азеотропных смесей: ацетон–хлороформ (смесь I), ацетон–метанол (смесь II) и бензол–циклогексан (смесь III). В соответствии с литературными данными [4, 18, 21] в качестве разделяющих агентов для смесей I, II и III выбраны диметилформамид (DMFA), вода и N-метилпирролидон (NMP), соответственно. С использованием программного комплекса Aspen Plus v.10.0 были определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры трех схем ЭР указанных смесей: традиционной схемы, состоящей из двухотборных колонн (CED); схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCED) и двухколонной схемы, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором (DC-SSED). Расчеты всех схем выполнялись на 1000 кг/ч исходной смеси, поступающей в экстрактивную колонну при температуре кипения. Состав потока питания для смесей I и II был задан близким к составу азеотропов при атмосферном давлении (21.5 мас. % ацетона для смеси I и 86.3 мас. % ацетона для смеси II), а для смеси III – эквимассовым. Температуру подачи РА в колонну ЭР задавали близкой к температуре кипения дистиллята, а именно: 60°C в случае ЭР смесей I и II и 70°C в случае ЭР смеси III. Исходя из анализа литературных данных, посвященных моделированию и оптимизации схем экстрактивной ректификации исследуемых смесей [8, 18, 21, 22, 39], в качестве модели для описания парожидкостного равновесия была выбрана модель локального состава NRTL, параметры которой представлены в табл. 1. Для бинарных систем ацетон–хлороформ и ацетон–DMFA параметры взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus v.10.0, а для остальных бинарных систем – из литературных источников [21, 22, 34]. Как показали наши расчеты, средние относительные ошибки описания состава паровой фазы и температуры кипения бинарных смесей уравнением NRTL с указанными параметрами не превышают 3%.

Расчет всех ректификационных колонн выполняли в проектно-проверочном варианте, давление в колоннах 101.3 кПа, тарелки – теоретические. Требования к составу продуктовых потоков приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры уравнения NRTL

Компонент I	Компонент J	Параметры бинарного взаимодействия, K				
		A(I,J)	A(J,I)	B(I,J)	B(J,I)	C(I,J)
Ацетон	Хлороформ	-1.20022	2.98553	138.927	-960.628	0.100
Ацетон	DMFA	0.000	0.000	167.045	-91.8073	0.300
Хлороформ	DMFA	0.000	0.000	-172.370	-148.630	0.300
Ацетон	Метанол	0.000	0.000	88.3797	126.178	0.300
Ацетон	Вода	-3.0768	7.9385	1203.73	-2099.67	0.300
Метанол	Вода	-2.626	4.8241	828.387	-1329.54	0.300
Бензол	Циклогексан	0.657505	-1.2279	-64.7939	400.999	0.3375
Бензол	NMP	0.000	0.000	663,349	-502,497	0.1771
Циклогексан	NMP	0.000	0.000	523,919	323.62	0.2902

Таблица 2. Состав продуктовых потоков, мас. %

№ смеси	Смесь	Компонент, выделяемый в дистилляте		Компонент, выделяемый в кубе RC или MC или SSEC или PC
		ЕС или MC или SSEC	RC или SS или PC	
I	Ацетон (1) – хлороформ (2)	Ацетон, $x_1 = 99.5$	Хлороформ, $x_2 = 99.9$	DMFA, $x_{DMFA} = 99.9$
II	Ацетон (1) – метанол (2)	Ацетон, $x_1 = 99.5$	Метанол, $x_2 = 99.95$	Вода, $x_{воды} = 99.9$
III	Бензол (1) – циклогексан (2)	Циклогексан, $x_2 = 99.9$	Бензол, $x_1 = 99.9$	NMP, $x_{NMP} = 99.99$

Таблица 3. Оптимальные рабочие параметры традиционных схем ЭР

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
Колонна экстрактивной ректификации			
$N_{total,EC}$	24	38	35
$N_E/N_{F,EC}$	4/11	19/30	5/21
FE, кг/ч	3096.4	893.2	1454.3
RR_{EC}	2.3	2.2	0.9
$Q_{cond,EC}$, кВт	-100.7	-404.9	-92.1
$Q_{reb,EC}$, кВт	267.7	438.8	144.1
Колонна регенерации PA			
$N_{total,RC}$	26	28	11
$N_{F,RC}$	6	18	5
RR_{RC}	2.9	2.9	0.3
$Q_{cond,RC}$, кВт	-212.2	-162.0	-71.8
$Q_{reb,RC}$, кВт	235.5	172.0	132.1
Суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн			
$Q_{\Sigma CED}$, кВт	503.2	610.8	276.2

Определение оптимальных параметров традиционных схем ЭР. Для традиционных схем ЭР было найдено оптимальное число теоретических тарелок (т.т.) в колоннах ЕС ($N_{total,EC}$) и RC ($N_{total,RC}$), оптимальное положение тарелок подачи PA и питания ($N_E, N_{F,EC}, N_{F,RC}$), а также оптимальный расход PA (FE). Критерий оптимальности – минимум суммарных энергозатрат в кипятильниках

колонн ($Q_{\Sigma CED}$), ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Алгоритм оптимизации подробно описан нами в работе [6], итоговые результаты приведены в табл. 3.

Определение оптимальных параметров схем ЭР с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Для схем PTCED по критерию минимума энергозатрат в кипятильнике основ-

ной колонны (Q_{PTCED}) был осуществлен поиск оптимального положения тарелки отбора потока из основной колонны в боковую секцию (N_s) и оптимального количества бокового отбора (FS). При оптимизации RTCED положение тарелок подачи РА и исходной смеси в основную колонну, а также расход РА были заданы в соответствии с оптимальными значениями указанных параметров, найденными для схем CED. Как следует из алгоритма синтеза схем ЭР с частично связанными тепловыми и материальными потоками [38], суммарное число теоретических тарелок в колоннах CED и RTCED должно быть одинаковым, при этом число тарелок в основной колонне ($N_{\text{total,MC}}$) равно сумме числа тарелок в экстрактивной колонне и в исчерпывающей секции колонны регенерации РА схемы CED, а число тарелок в боковой секции ($N_{\text{total,SS}}$) равно числу тарелок в укрепляющей секции колонны регенерации схемы CED. Например, оптимальное число теоретических тарелок в колоннах традиционной схемы ЭР смеси I составляет 24 и 26 для ЕС и RC, соответственно (табл. 3). Тогда $N_{\text{total,MC}} = 24 + 20 = 44$ т.т. (где 20 – число т.т. в исчерпывающей секции колонны регенерации CED), а $N_{\text{total,SS}} = 6$ т.т. Алгоритм оптимизации схем RTCED подробно описан в работе [6], итоговые результаты приведены в табл. 4.

Видно, что при ЭР смесей I and II энергопотребление в кипятильниках колонн схем RTCED существенно ниже, чем в соответствующих традиционных схемах, а в случае ЭР смеси III разница в энергозатратах схем CED и RTCED незначительна. Полученные результаты подтверждают выявленную нами ранее зависимость энергоэффективности применения RTCED в экстрактив-

ной ректификации бинарных смесей от величины флегмового числа в колонне регенерации РА традиционной схемы [21]: если флегмовое число в указанном аппарате существенно меньше 1, то ΔQ_{PTCED} относительно невелико и составляет менее 10%. Именно такая ситуация наблюдается при ЭР смеси бензол-циклогексан: $RR_{\text{RC}} = 0.3$ и $\Delta Q_{\text{PTCED}} = 3.5\%$.

Определение оптимальных параметров двухколонных схем ЭР, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором. Оптимизация данных схем проводилась по критерию минимума суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн ($Q_{\text{SDC-SSSED}}$). Параметры оптимизации: число теоретических тарелок ($N_{\text{total,PC}}$) и положение тарелки питания ($N_{\text{E,PC}}$) в колонне очистки целевого компонента от РА, положение тарелки отбора бокового потока (N_s) и количество бокового отбора (FS). Положение тарелок подачи РА и исходной смеси в колонне с боковым отбором, а также расход РА были заданы в соответствии с оптимальными значениями указанных параметров, найденными для схем CED. Число теоретических тарелок в колонне с боковым отбором и в основной колонне схемы RTCED одинаковое, что является следствием применения алгоритма синтеза данных схем [38].

Для каждой смеси смоделированы и оптимизированы два варианта схем: 1) схема с отбором бокового потока в паровой фазе (DC-SSSED-V) и 2) схема с отбором бокового потока в жидкой фазе (DC-SSSED-L).

Первоначально при закреплённых N_s и FS было выбрано число тарелок в колонне очистки целевого компонента от РА. Выбор проводили на основе анализа зависимости энергозатрат

Таблица 4. Оптимальные рабочие параметры схем ЭР с частично связанными тепловыми и материальными потоками

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
$N_{\text{total,MC}}$	44	48	41
$N_{\text{total,SS}}$	6	18	5
$N_{\text{E}}/N_{\text{F}}/N_{\text{S}}$	4/11/29	19/30/42	5/21/36
RR_{MC}	1.3	2.2	0.9
RR_{SS}	0.6	1.3	0.1
FE, кг/ч	3096.4	893.2	1454.3
FS, кг/ч	1000	252	520
Q_{condMC} , кВт	-70.9	-393.9	-95.7
Q_{condSS} , кВт	-85.7	-97.2	-60.8
Q_{PTCED} , кВт	346.9	535.0	266.4
Снижение энергозатрат относительно Q_{CED} (ΔQ_{PTCED} , %)	31.1	12.4	3.5

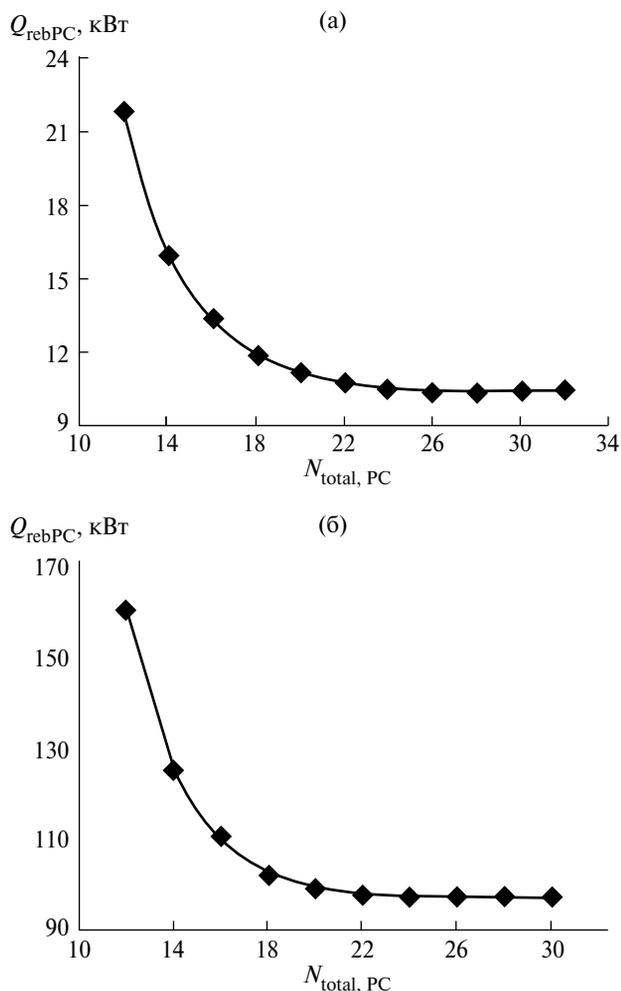


Рис. 3. Зависимость энергозатрат в кубе колонны очистки хлороформа от DMFA от числа теоретических тарелок в ней: а) при отборе бокового потока в паровой фазе, б) при отборе бокового потока в жидкой фазе.

в кубе колонны ($Q_{reb, PC}$) от числа тарелок в ней. На рис. 3 представлены примеры таких зависимостей для колонны очистки хлороформа от DMFA.

Как видно из рис. 3а, энергопотребление в кубе колонны очистки хлороформа от DMFA схемы DC-SSED-V при сокращении числа тарелок с 30 до 22 т.т. увеличивается незначительно: рост энергозатрат составляет менее 2 % на каждые 2 тарелки. При дальнейшем уменьшении числа тарелок с 22 до 20 т.т. $Q_{reb, PC}$ увеличивается уже на 4.2 %. Поэтому число тарелок в PC схемы DC-SSED-V при проведении всех последующих расчетов приняли равным 22 т.т. Энергозатраты в кубе PC схемы DC-SSED-L возрастают менее чем на 3 % на каждые 2 тарелки в интервале уменьшения числа тарелок с 30 до 18 т.т., а при сокращении $N_{total, PC}$ с 18 до 16 т.т. рост $Q_{reb, PC}$ со-

ставляет 7.9 % (рис. 3б). Исходя из этого, число теоретических тарелок в колонне очистки хлороформа от DMFA схемы DC-SSED-L выбрали равным 18.

Аналогичным образом было выбрано число тарелок в колоннах очистки целевого компонента от ПА в схемах DC-SSED смесей II и III. Далее оптимизацию схем DC-SSED проводили в со-

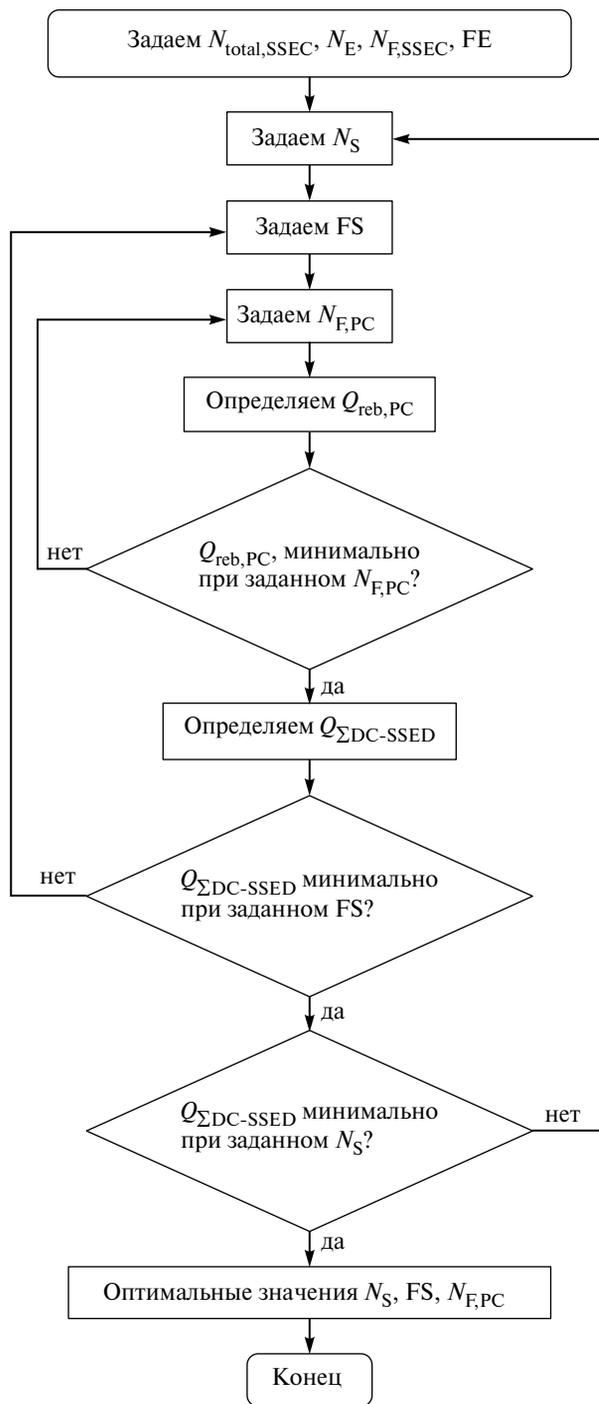


Рис. 4. Алгоритм оптимизации двухколонных схем ЭР, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором.

Таблица 5. Оптимальные рабочие параметры двухколонных схем ЭР, включающих экстрактивную колонну с боковым отбором

Параметр	Смесь I		Смесь II		Смесь III	
	Схема DC-SSED-V	Схема DC-SSED-L	Схема DC-SSED-V	Схема DC-SSED-L	Схема DC-SSED-V	Схема DC-SSED-L
Экстрактивная колонна с боковым отбором						
$N_{total,SSEC}$	44	44	48	48	41	41
$N_E/N_{F,SSEC}/N_S$	4/11/29	4/11/28	19/30/42	19/30/42	5/21/35	5/21/36
RR_{SSEC}	1.3	1.4	2.1	2.1	1.0	0.9
FE, кг/ч	3096.4	3096.4	893.2	893.2	1454.3	1454.3
FS, кг/ч	891	1730	177	323	508	1005
$Q_{cond,SSEC}$, кВт	-70.3	-71.9	-391.9	-391.3	-98.8	-94.2
$Q_{reb,SSEC}$, кВт	334.7	241.6	503.3	431.2	267.3	177.8
Колонна очистки целевого компонента от ПА						
$N_{total,PC}$	22	18	32	30	11	9
$N_{E,PC}$	7	5	26	23	7	4
RR_{PC}	0.6	0.7	1.2	1.2	0.1	0.18
$Q_{cond,PC}$, кВт	-85.9	-92.9	-90.3	-91.1	-60.1	-64.5
$Q_{reb,PC}$, кВт	11.8	113.5	22.7	95.1	1.6	90.9
$Q_{\Sigma DC-SSED}$, кВт	346.6	355.1	526.0	526.3	268.9	268.7
Снижение энергозатрат относительно $Q_{\Sigma CED}$ ($\Delta Q_{DC-SSED}$, %)	31.1	29.4	13.9	13.8	2.6	2.7

Таблица 6. Состав бокового отбора в схемах PTCED и DC-SSED

Компоненты	Концентрация компонентов, мас. %		
	Схема PTCED	Схема DC-SSED-V	Схема DC-SSED-L
ЭР смеси ацетон-хлороформ			
Ацетон	0.08	0.08	0.03
Хлороформ	88.10	88.05	45.39
DMFA	11.82	11.87	54.57
ЭР смеси ацетон-метанол			
Ацетон	0.01	0.03	0.01
Метанол	77.35	77.05	42.27
Вода	22.64	22.92	57.72
ЭР смеси бензол-циклогексан			
Бензол	98.07	98.34	49.72
Циклогексан	0.08	0.08	0.03
NMP	1.85	1.58	50.25

ответствии с алгоритмом, представленным на рис. 4. Результаты приведены в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 5, суммарное энергопотребление в кипятильниках колонн схем DC-SSED-V и DC-SSED-L практически совпадает.

При этом энергозатраты в кубе колонны с боковым отбором потока в паровой фазе выше энергозатрат в кипятильнике колонны с боковым отбором потока в жидкой фазе в 1.4, 1.2 и 1.5 при ЭР смесей I, II и III, соответственно. Напротив, энергопотребление в кубе колонны очистки целевого компонента от ПА при отборе бокового потока в паровой фазе ниже, чем при отборе бо-

кового потока в жидкой фазе в 9.6, 4.2 и 56.8 раза при ЭР смесей I, II и III, соответственно. Таким образом, чем выше температура кипения РА, тем сильнее фазовое состояние бокового отбора влияет на энергозатраты в кипятильниках колонн SSEC и РС. Количество бокового потока, отбираемого в жидкой фазе, больше количества бокового потока, отбираемого в паровой фазе, в 1.94, 1.82 и 1.98 раза при ЭР смесей I, II и III, соответственно, что обусловлено существенным различием в составах данных потоков. Как видно из табл. 6, концентрация хлороформа, метанола и циклогексана в парофазном боковом потоке выше, чем в жидкофазном в 1.94, 1.82 и 1.98 раза, соответственно. Таким образом, при использовании РА с более высокой температурой кипения различие в количестве и составе бокового потока проявляется более заметно. Следует отметить, что составы боковых отборов в схемах PTCED и DC-SSED-V практически совпадают.

Из табл. 4 и 5 следует, что оптимальное положение тарелки отбора бокового потока в схемах PTCED и DC-SSED практически совпадает. Это объясняется тем, что концентрация целевого компонента, отбираемого в боковом потоке, достигает максимальных значений на одних и тех же тарелках основной колонны схемы PTCED и колонны с боковым отбором схем DC-SSED. На рис. 5 в качестве примера представлено распределение концентраций компонентов по высоте колонн схем ЭР смеси ацетон–хлороформ.

Видно что, концентрация хлороформа достигает максимальной величины в паровой и в жидкой фазах на 26–29 т.т. основной колонны схемы PTCED и экстрактивной колонны с боковым отбором схем DC-SSED, и оптимальное значение N_s в схеме DC-SSED-L равно 28 т.т., а в схемах PTCED и DC-SSED-V – 29 т.т. Аналогичная картина наблюдается и в случаях ЭР смесей II и III.

Диаметры секций 1–3 колонн всех рассмотренных для каждой смеси схем ЭР (CED, PTCED и DC-SSED) имеют близкие значения (табл. 7). Очевидно, это связано с тем, что трансформация традиционной схемы ЭР в схемы PTCED и DC-SSED в соответствии с алгоритмом [38] эти секции экстрактивной колонны не затрагивает. Диаметр секции 4 в схеме PTCED и секции 4' в колонне очистки компонента В схемы DC-SSED меньше, чем диаметр секции 4 в колонне регенерации РА традиционной схемы, поскольку флегмовые числа и паровой поток в боковой секции схемы PTCED и в колонне РС ниже, чем в колонне РС традиционной схемы. Диаметр секции 5 основной колонны схемы PTCED и колонны SSEC выше, чем диаметр

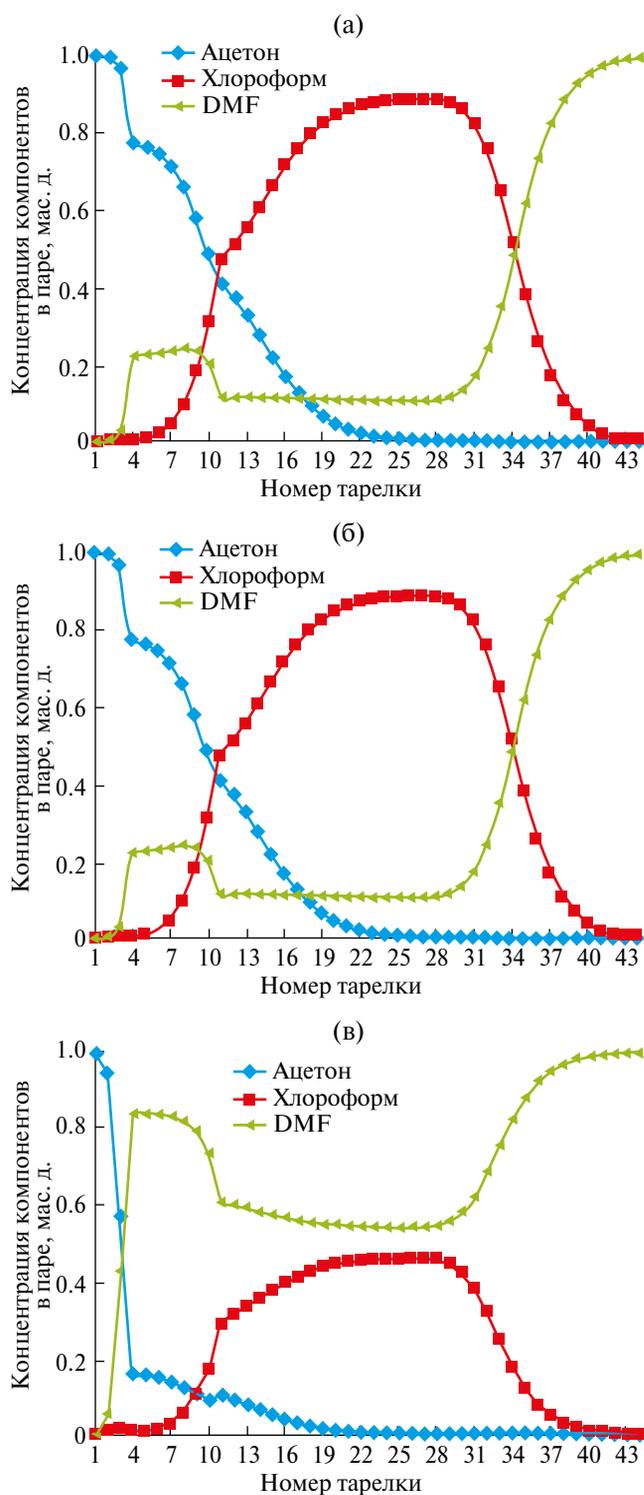


Рис. 5. Распределение концентраций компонентов по высоте основной колонны схемы PTCED (а) и экстрактивной колонны с боковым отбором схем DC-SSED-V (б) и DC-SSED-L (в) при разделении смеси ацетон–хлороформ.

Таблица 7. Диаметры секций колонн схем ЭР смесей I–III

№ секции	Диаметр, м			
	Схема CED	Схема PTCED	Схема DC-SSED-V	Схема DC-SSED-L
ЭР смеси ацетон-хлороформ				
Секция 1	0.33	0.28	0.28	0.28
Секция 2	0.51	0.47	0.47	0.47
Секция 3	0.54	0.52	0.54	0.52
Секция 4	0.54	0.34	–	–
Секция 5	0.52	0.61	0.60	0.53
Секция 4'	–	–	0.34	0.36
Секция 5'	–	–	0.11	0.35
ЭР смеси ацетон-метанол				
Секция 1	0.67	0.66	0.66	0.66
Секция 2	0.59	0.58	0.58	0.58
Секция 3	0.57	0.58	0.58	0.58
Секция 4	0.36	0.28	–	–
Секция 5	0.29	0.54	0.51	0.47
Секция 4'	–	–	0.27	0.27
Секция 5'	–	–	0.11	0.23
ЭР смеси бензол-циклогексан				
Секция 1	0.36	0.36	0.37	0.36
Секция 2	0.37	0.37	0.37	0.37
Секция 3	0.39	0.39	0.40	0.39
Секция 4	0.29	0.21	–	–
Секция 5	0.39	0.54	0.55	0.45
Секция 4'	–	–	0.20	0.28
Секция 5'	–	–	0.04	0.32

секции 5 колонны регенерации PA традиционной схемы, так как паровой поток в секции 5 указанных двух аппаратов, больше, чем в секции 5 колонны регенерации.

Диаметры секции 4' в схемах DC-SSED с отбором бокового потока в паровой и жидкой фазах отличаются незначительно, в то время как диаметр секции 5' колонны PC в случае жидкофазного бокового отбора больше, чем в случае парофазного бокового отбора в 3.2, 2.1 и 8 раз при ЭР смесей I, II и III, соответственно. Однако следует отметить, что укрепляющая и отгонная секции колонны PC схемы DC-SSED-L имеют примерно одинаковый диаметр, а в схеме DC-SSED-V диаметры указанных секций отличаются в 3.1, 2.5 и 5 раз при ЭР смесей I, II и III, соответственно.

Из таблиц 3–5 видно, что флегмовые числа в экстрактивной колонне традиционной схемы, в основной колонне схемы PTCED и в колонне SSEC схем DC-SSED при ЭР смесей II и III имеют близкие значения, при ЭР смеси I RR_{MC}

и RR_{SSEC} в 1.7 раза меньше, чем RR_{EC} . Это связано с тем, что для снижения размерности задачи оптимизации расход PA, тарелки подачи PA и исходной смеси в схемах PTCED и DC-SSED были заданы в соответствии с оптимальными значениями этих величин, найденными для традиционной схемы. Однако ранее нами [39] было показано, что при ЭР смеси ацетон–хлороформ оптимальный расход PA в схеме PTCED ниже, чем в традиционной двухколонной схеме, но при этом RR_{MC} и RR_{EC} отличаются незначительно. Поскольку в данной работе для схем PTCED и DC-SSED величину оптимального расхода DMFA не определяли, то при более высоком, по сравнению с оптимальным, значении расхода PA заданное качество продуктовых потоков в основной колонне схемы PTCED и в колонне с боковым отбором схем DC-SSED достигается при более низких значениях флегмового числа, чем в экстрактивной колонне традиционной схемы.

Флегмовые числа в боковой секции и колонне

очистки целевого компонента от РА значительно ниже, чем в колонне регенерации РА традиционной схемы, что обусловлено существенно разным составом потоков питания указанных аппаратов. Например, при ЭР смеси I концентрация хлороформа в парофазном и жидкофазном потоках бокового отбора равна 88.05 и 45.39 мас. %, соответственно (табл. 6), а в кубовом потоке экстрактивной колонны – 20.28 мас. %.

Из табл. 4 и 5 следует, что при разделении каждой смеси схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками и схемы, включающие экстрактивную колонну с боковым отбором, обеспечивают примерно одинаковое снижение энергозатрат по сравнению с традиционной схемой ЭР. Однако суммарное число теоретических тарелок в колоннах схем DC-SSED больше, чем число теоретических тарелок в схемах PTCED на 24–32 % в случае ЭР смеси ацетон–хлороформ, на 18–21 % в случае ЭР смеси ацетон–метанол и на 9–13 % в случае ЭР смеси бензол–циклогексан. Очевидно, это обусловлено тем, что в схемах PTCED вследствие наличия термической связи между MC и SS посредством противоположно направленных потоков пара и жидкости (рис. 16) разделение смеси “целевой компонент В–РА” осуществляется в боковой укрепляющей секции и в исчерпывающей секции основной колонны. В схемах DC-SSED термическая связь между экстрактивной колонной с боковым отбором и колонной PC отсутствует. Следовательно, при одинаковом энергопотреблении схем PTCED и DC-SSED число тарелок в колонне очистки целевого компонента от РА должно быть приблизительно равно сумме числа тарелок в SS и в исчерпывающей секции основной колонны схемы PTCED.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЭР трех бинарных азеотропных смесей (ацетон–хлороформ, ацетон–метанол, бензол–циклогексан) исследовано влияние фазового состояния бокового отбора на суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн двухколонной схемы, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором. Для каждой смеси определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры трех схем ЭР: традиционной двухколонной (CED), схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCED) и двухколонной схемы, включающей экстрактивную колонну с боковым отбором (DC-SSED). Смоделированы и оптимизированы

два варианта схемы DC-SSED, отличающиеся фазовым состоянием бокового отбора: с отбором бокового потока в паровой фазе (DC-SSED-V) и с отбором бокового потока в жидкой фазе (DC-SSED-L). Установлено, что для каждой исследованной смеси энергопотребление в кипятильниках колонн схем PTCED, DC-SSED-V и DC-SSED-L практически совпадает. Таким образом, по критерию суммарных энергозатрат в кипятильниках колонн нет разницы, в какой фазе (паровой или жидкой) отбирать боковой поток из экстрактивной колонны. В дальнейшем необходимо исследовать динамическое поведение схем DC-SSED-V и DC-SSED-L и осуществить выбор оптимальной схемы по критерию устойчивости к внешним возмущающим воздействиям (например, в виде изменения состава и количества потока питания). Можно предположить, что по этому критерию более предпочтительной будет схема DC-SSED-L, поскольку жидкофазный поток бокового отбора легче регулировать, чем парофазный.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Государственного задания РФ № FSFZ-2023-0003.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

FE	расход экстрактивного агента, кг/ч
FS	количества потока, отбираемого в боковую секцию, кг/ч
<i>N</i>	номер тарелки
N_{total}	число тарелок в колонне
<i>Q</i>	тепловая нагрузка, кВт
RR	флегмовое число

ИНДЕКСЫ

cond	конденсатор
E	экстрактивный агент
F	питание
reb	кипятильник
S	боковой отбор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серафимов Л.А., Фролова А.К.* Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями ректификации как основа создания технологических комплексов // Теорет. основы хим. технол. 1997. Т. 31. № 2. С. 84.
2. *Павлов С.Ю.* Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987.

3. Мазурин О.А., Волков А.Н., Курбатов В.А., Зиятдинов Н.Н. Способ разделения смесей углеводородов изопентан-изоамилен-изопренсодержащей фракции или бутан-бутилен-дивинильной фракции: пат. 2406717 Российская Федерация. № 2008144948/04; заявл. 12.11.2008; опубл. 20.12.2010, Бюл. №35. 5 с.
4. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб.: Химиздат, 2012.
5. Зарецкий М.И. Очистка коксохимического бензола от тиофена. Получение чистого тиофена из тиофеновой фракции методом экстрактивной ректификации. Расчет промышленной установки // Кокс и химия. 2004. № 6. С. 20.
6. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Akishin A. Yu., Remizova A.V. Benzene purification from thiophene using dimethylformamide as an entrainer in thermally coupled extractive distillation columns // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 146. P. 391.
7. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе // Теорет. основы хим. технол. 2021. Т. 55. № 5. С. 578.
8. Shen W., Dong L., Wei S., Li J., Benyounes H., You X., Gerbaud V. Systematic design of an extractive distillation for maximum-boiling azeotropes with heavy entrainers // AIChE Journal. 2015. V. 61. № 11. P. 3898.
9. Sprakel L.M.J., Kamphuis P., Nikolova A.L., Keijspe, D.J., Schuur B. Solvent selection for extractive distillation processes to separate close-boiling polar systems // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 144. P. 123.
10. Guo C., Wang F., Xing J., Cui P. Thermodynamic and economic comparison of extractive distillation sequences for separating methanol/dimethyl carbonate/water azeotropic mixtures // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 282. P. 120150.
11. Wang L., Zhang X., Li C., Cao X., Zhao W., Xiang S. Superefficient separation of HFC-245fa/HF using extractive distillation: From computational thermodynamics to process assessment // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 307. P. 122663.
12. Errico M., Rong B.-G., Tola G., Spano M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 1: Extractive distillation with simple columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 1612.
13. Raeva V.M., Dubrovskii A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol-tetrahydrofuran-water mixtures // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. № 3. P. 21.
14. Jian X., Li J., Qing Ye, Lia X. Intensification and analysis of extractive distillation processes with preconcentration for separating ethyl acetate, isopropanol and water azeotropic mixtures // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 287. P. 120499.
15. Sánchez-Ramírez E., Zhang Y., Yang A., Kong Z.Y., Segovia-Hernández J.G., Sunarso J. Integrating sustainability metrics to the design of extractive distillation for ternary azeotropic mixtures of ethanol, tetrahydrofuran, and methanol separation // Chem. Eng. Res. Des. 2023. V. 200. P. 58.
16. Duan C. and Li Ch. Energy-saving improvement of heat integration for separating dilute azeotropic components in extractive distillation // Energy. 2023. V. 263. P. 125821.
17. De Figueirêdo M.F., Guedes B.P., Araújo J.M.M., Vasconcelos L.G.S., Brito R.P. Optimal design of extractive distillation columns – A systematic procedure using a process simulator // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 341.
18. You X., Rodriguez-Donis I. and Gerbaud V. Investigation of separation efficiency indicator for the optimization of the acetone-methanol extractive distillation with water // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 10863.
19. De Figueirêdo M.F., Brito K.D., Wagner B.R., Vasconcelos L.G.S., Brito R.P. Optimization of the design and operation of extractive distillation process // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 2238.
20. Gutiérrez-Guerra R., Segovia Hernández J.G., Hernández S. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation // Chem. Eng. Res. Des. 2009. V. 87. P. 145.
21. Anokhina E., Timoshenko A. Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 99. P. 165.
22. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139.
23. Cao X., Liu R., Lu Y., Jia Sh., Yuan X. Application of the thermally coupled extractive distillation for recycling octafluoropropane based on thermoeconomic analysis // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 279. P. 119813.
24. Brito R.P., Maciel M.R.W. and Meirelles A.A. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures // The First European Congress on Chemical Engineering. – Florence, Italy. May 4–7, 1997. V. 2. P. 1333.
25. Yan H., Song X., Xu L., Yuan X. New single-column extractive distillation with heavy entrainer to separate binary azeotropic mixtures // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 312. P. 123393.
26. Tututi-Avila S., Medina-Herrera N., Hahn J., Jiménez-Gutiérrez A. Design of an energy-efficient side-stream extractive distillation system // Comput. Chem. Eng. 2017. V. 102. P. 17.
27. Zhang Zh., Wang Ch., Guang Ch., Wang Ch. Separation of propylene oxide-methanol-water mixture via enhanced extractive distillation: Design and control //

- Chem. Eng. Process. — Process Intensif. 2019. V. 144. P. 107651.
28. Zhang Q., Zeng A., Yuana X., Ma Y. Design and control of economically attractive side-stream extractive distillation process // Chem. Eng. Res. Des. 2020. V. 160. P. 571.
29. Chen Y.-Y., Kong Z.Y., Yang A., Lee H.-Y., Sunarso J. Design and control of an energy intensified side-stream extractive distillation for binary azeotropic separation of n-hexane and ethyl acetate // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 294. P. 121176.
30. Luo H., Bildea C.S., Kiss A.A. Novel Heat-pump-assisted extractive distillation for bioethanol purification // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 2208.
31. You X., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Reducing process cost and CO₂ emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump // Applied Energy. 2016. V. 166. P. 128.
32. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol–isobutyl acetate with n-butyl propionate // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. P. 14.
33. Wang C., Zhuang Y., Liu L., Zhang L., Du J. Heat pump assisted extractive distillation sequences with intermediate-boiling entrainer // App. Therm. Eng. 2021. V. 186. P. 116511.
34. Burachuk A.S., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Heat-pump efficiency in acetone-methanol extractive distillation depending on feed composition // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. P. 20.
35. Nova-Rincón A., Ramos M.A., Gómez J.M. Simultaneous optimal design and operation of a diabatic extractive distillation column based on exergy analysis // International Journal of Energy. 2015. V. 17. P. 287.
36. Rudakov D.G., Klauzner P.S., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Nonadiabatic schemes of the extractive distillation of an acetone–chloroform–n-butanol mixture // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. No 5. P. 734.
37. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy efficiency of diabatic distillation schemes for an acetone–toluene–n-butanol mixture with an entrainer in the first column // Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. No 1. P. 7.
38. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Ivanova L.V. Extractive distillation systems involving complex columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. P. 463.
39. Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Effect of the side-stream location and the side-stream value on the optimal entrainer flowrate in thermally coupled extractive distillation columns // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. P. 165.

УДК 66.021.3

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ В БЛОЧНО-МОДУЛЬНОМ КОНТАКТНОМ УСТРОЙСТВЕ

© 2024 г. Д. М. Бухаров*, А. В. Степыкин, А. А. Сидягин, Т. В. Жарова, Л. А. Малыгин,
Н. С. Горюнов, Е. М. Тутанина

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород

**e-mail: 89875580823@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2024 г.

После доработки 22.09.2024 г.

Принята в печать 30.09.2024 г.

В работе рассмотрен вопрос смачиваемости регулярной насадки и теплообменного устройства ее включающего. В качестве основных экспериментальных моделей использовались элементы насадки с углом профиля гофр 85°, 100°, 115°. Изучение смачиваемости проходило с использованием лабораторного стенда. Блок контактного устройства орошался водой, которая отводилась в канализацию. Для оценки смачиваемости устройство окрашивалось водорастворимой краской. Коэффициент смачиваемости φ определялся в результате обработки следов краски на элементах через отношение неокрашенной поверхности к полной. В итоге исследований установлено, что для работы контактного устройства требуется обеспечить минимальное орошение, расчет минимальной плотности орошения можно проводить по известной зависимости, предложенной В.М. Раммом. Лучшая смачиваемость достигается при угле профиля гофр 85°, хуже всего смачиваются элементы насадки с углом профиля 115°. При этом на всех модификациях достигается доля смоченной поверхности более $\varphi = 62\%$.

Ключевые слова: регулярная насадка, массопередача, теплоотдача, теплопередача, теплообменные модули

DOI: 10.31857/S0040357124050134 **EDN:** WCMFDT

ВВЕДЕНИЕ

Колонное массообменное оборудование непрерывно совершенствуется, и особое место среди такого оборудования занимают аппараты, позволяющие поддерживать заданные температурные условия и оптимизировать протекание массообменных и химических процессов за счет этого.

Одно из таких устройств, приведенное на рис. 1, разработано на кафедре ТОТС ДПИ НГТУ [1].

Контактное устройство состоит из центрального коллектора и теплообменных модулей, в виде полых прямоугольных камер, закрепленных на коллекторах и объединенных в теплообменный блок (1), а также пакетов регулярной насадки (2), размещенных между теплообменными модулями блока. Штуцера от теплообменных модулей подведены по касательной к корпусу коллектора. Коллектор разделен горизонтальной перегородкой на верхнюю и нижнюю камеры, которые служат для ввода и вывода теплоносителя в полости теплообменных модулей.

Взаимодействующие фазы в разработанном устройстве движутся в противотоке. Сверху вниз, растекаясь по поверхности модулей и гофрированной насадки в виде пленки, стекает жидкость. Поток газа движется снизу вверх. За счет подачи теплоносителя в теплообменные модули происходит подогрев или охлаждение внутреннего объема аппарата.

Одной из важных характеристик работы устройства является степень смачивания жидкостью его поверхности при работе. Данная характеристика определяет поверхность контакта и толщину стекающей пленки, влияющую на интенсивность массо- и теплопереноса [2].

Достаточно часто смачиваемость изучают по растеканию жидкости по поверхности единичного элемента насадки. При этом изучается влияние на смачиваемость элементов фактуры и геометрии их поверхности. Например, в работе [3] рассмотрено влияние на смачиваемость горизонтальных и вертикальных микротекстур и перфорации, в работе [4] регулярной шероховатости с размером менее 1 мм [5–7]. В работах [8–10]

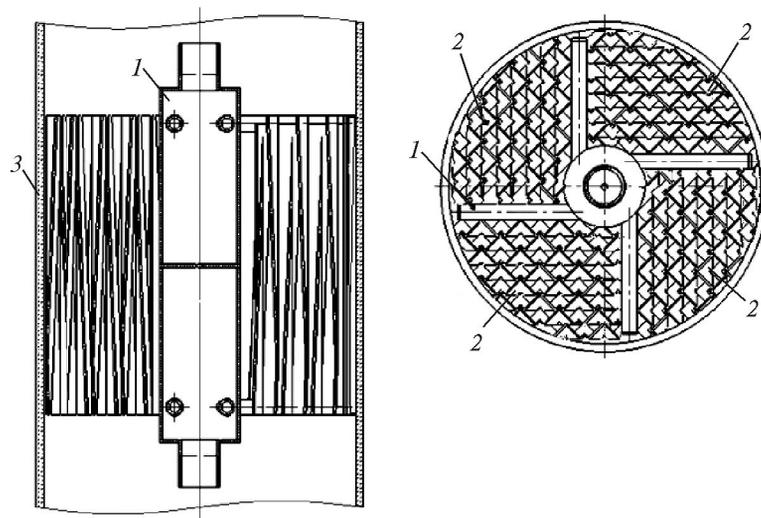


Рис. 1. Конструкция контактного тепло- и массообменного устройства: 1 – теплообменный блок, 2 – слой насадки, 3 – корпус аппарата.

проводилось изучение перетекания жидкости и структуры пленки на специальном листе насадки. Рассматриваемое устройство [1] имеет сложную структуру, а значит, существует совместное влияние разнородных элементов на качество смачивания. В связи с этим изучение смачиваемости поверхности проводилось на лабораторной модели в колонне диаметром 200 мм.

Целью настоящей работы является изучение смачиваемости контактного устройства различной модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования рассматривалось устройство, изображенное на рис. 1. Высота устройства составляла 200 мм. Насадка 2 была разделена на два яруса с высотой 100 мм

каждый. Размеры теплообменных модулей в блоке 1 составляли $200 \times 58 \times 10$ (высота \times ширина \times толщина). Насадка была выполнена в виде гофрированных стальных листов со схемой гофр, описанной в [1]. Гофры расположены вертикально. Для сопоставления параметров смачиваемости были проведены исследования, как теплообменных устройств в сборе, так и отдельно пакетов регулярной насадки. Параметры контактных устройств, изучаемых в эксперименте, приведены в табл. 1.

Теплообменное устройство устанавливалось в колонну лабораторного испытательного стенда. Общая схема стенда приведена на рис. 2.

В лабораторную колонну 2 устанавливалось исследуемое устройство 1 одного из шести исполнений, приведенных в табл. 1. В качестве модельной среды в аппарате использовалась вода, которая из

Таблица 1. Параметры лабораторных контактных устройств

Модиф.	Состав	Размеры гофр ширина (b) высота (h), ($b \times h$), мм	Угол профиля гофров насадки, α	Удельная поверхность, a , $\text{м}^2/\text{м}^3$	Геометрия гофр элемента насадки
1	Насадка (Н)	14.7×8	85°	315	
1a	Насадка и теплообмен- ный блок (ТМБ)	14.7×8	85°	230	
2	Н	19.1×8	100°	285	
2a	Н+ТМБ	19.1×8	100°	210	
3	Н	25.1×8	115°	265	
3a	Н+ТМБ	25.1×8	115°	196	

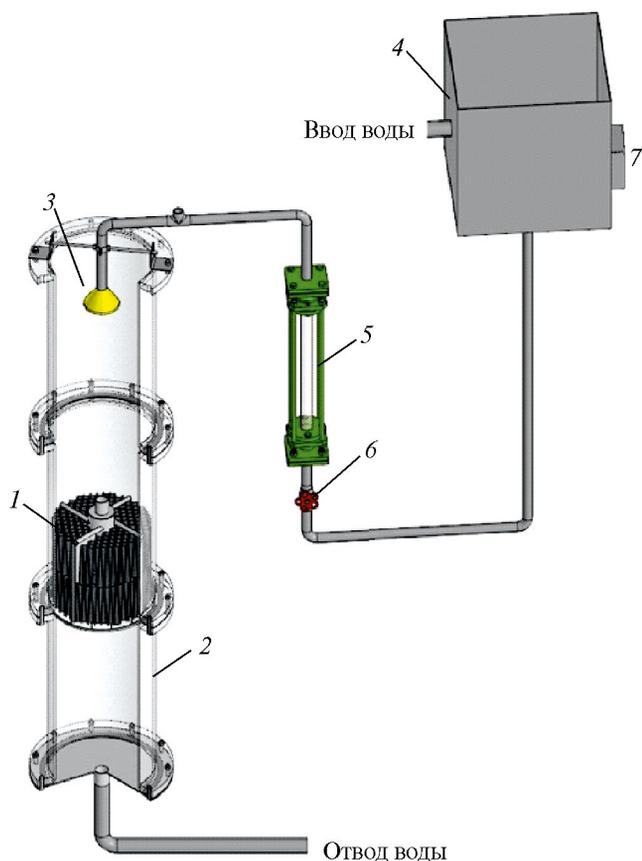


Рис. 2. Схема экспериментального стенда для изучения смачиваемости контактного устройства: 1 – контактное устройство; 2 – корпус лабораторной колонны; 3 – распределитель жидкости; 4 – напорный бак; 5 – ротаметр; 6 – вентиль, 7 – блок термостата.

водопровода подавалась в напорный бак 4. Бак оснащен термостатом 7, позволяющим поддерживать температуру воды 20–25°C. Вода подавалась самотеком из напорного бака в колонну, распределялась леечным распределителем 3 по поверхности контактного устройства. Расход воды регулировался вентилем 6 и контролировался ротаметром 5. Отработанная вода отводилась из аппарата в канализацию. Высота установки распределителя 3 над слоем насадки составляла 200 мм.

В качестве характеристики для оценки качества смачивания поверхности контактного устройства принималось отношение смоченной поверхности к суммарной геометрической поверхности. Подобный показатель использовался в работах [2, 11, 12]. Таким образом, доля смоченной поверхности определялась:

$$\varphi = \frac{Ft}{F}, \quad (1)$$

где F – полная поверхность устройства (или элемента устройства); Ft – смоченная поверхность устройства (или его элемента).



Рис. 3. Примеры пакетов элементов насадки.

В качестве метода определения смоченной поверхности использовался метод красок, описанный в [2 и 13]. Метод заключается в нанесении водорастворимой краски на поверхность элементов устройства. При орошении жидкостью краска частично вымывается с образованием закрасненных и не закрасненных зон. В качестве краски использовалась гуашь (ТУ 2331-005-45943029-2018).

Определение смачиваемости проводилось в следующей последовательности.

Подготовка изделий: элементы устройств после каждого эксперимента промывались с полным удалением старой краски, затем просушивались при температуре 40–50°C не менее 2 ч в сушильном шкафу типа SNOL 67/350 LN.

Окраска элементов водорастворимой краской (гуашь) с каждой стороны с просушкой в сушильном шкафу при температуре 40–50°C не менее 6 ч.

Сборка устройства, установка в испытательную колонну.

Работа колонны при орошении с заданным расходом до визуальной фиксации отсутствия красителя в потоке отводимой воды.

Разборка устройства, фотосъемка элементов с каждой стороны.

Обработка элементов контактного устройства на ПК, определение смоченной поверхности, где была смыта краска, расчет коэффициента смачиваемости.

На рис. 3. приведены секторы пакета насадки модификации 2, устанавливаемой в колонну. На рис. 4 показан теплообменник в сборе, модификации блока 2а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение смоченной поверхности выполнялось путем анализа полученных фотографий



Рис. 4. Пример собранного контактного устройства.

отдельных элементов устройства после работы в аппарате. Из-за вымывания части краски на поверхности насадки остаются следы – пятна краски, которые указывают на отсутствие жидкости на ее поверхности. С помощью программы КОМПАС-3D была произведена обводка контуров пятен краски на фотографии (spline). Затем, с помощью встроенных инструментов определялись площади смоченных и несмоченных фрагментов элементов насадки и теплообменных модулей.

Примеры элементов со следами краски после работы в аппарате показаны на рис. 5.

Так как насадка имеет гофры с одинаковым углом наклона на всей поверхности, то при фронтальной съемке образцов можно считать, что их поверхность при обработке проецируется на фото одинаково во всех частях.

Расчет величины коэффициента смачиваемости проводился по (1). В результате обработки данных в диапазоне плотностей орошения 8–41 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ была установлена зависимость коэффициента смачиваемости от плотности орошения. Зависимость приведена на рис. 6. Установлено, что с ростом плотности орошения смоченность поверхности контактных устройств повышается. При значениях плотности ороше-

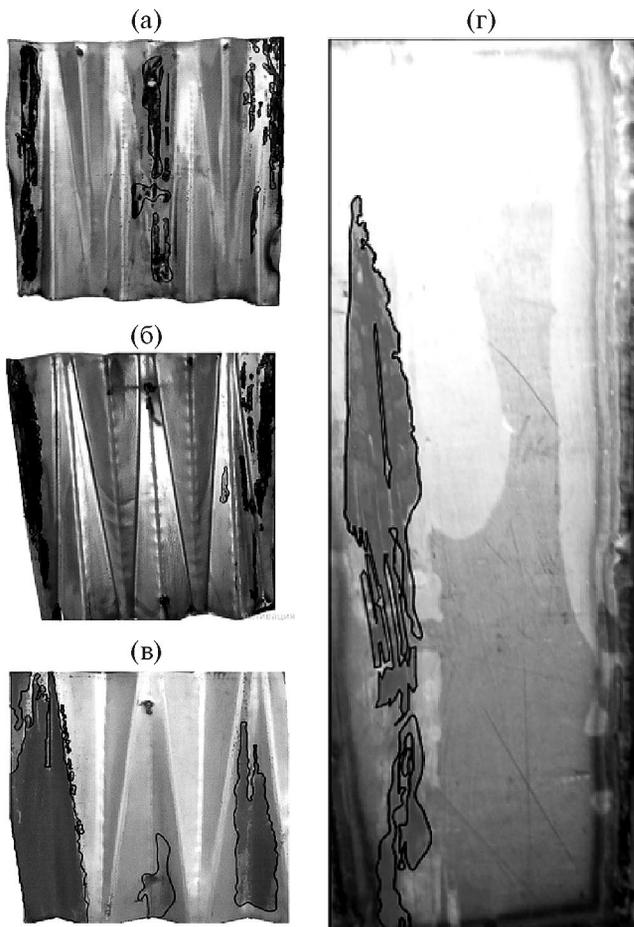


Рис. 5. Примеры окрашенных элементов после обработки при плотности орошения $U = 24.2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: а) гофры, $\alpha = 85^\circ$ (коэффициент смачиваемости элемента $\varphi = 92.2\%$); б) гофры, $\alpha = 100^\circ$ ($\varphi = 90.1\%$); в) гофры, $\alpha = 115^\circ$ ($\varphi = 70.9\%$); г) теплообменный модуль ($\varphi = 90.5\%$).

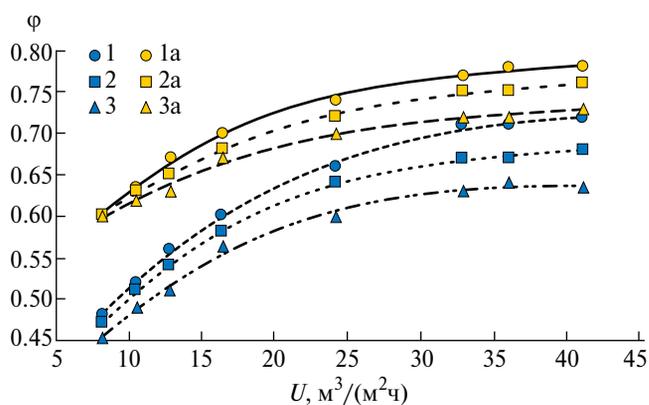


Рис. 6. Зависимость коэффициента смачиваемости φ от плотности орошения для разных модификаций контактного устройства 1, 2, 3, 1a, 2a, 3a (табл. 1).

ния более $30 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ φ почти не изменяется, при этом достигая для разных модификаций значений 62–78%.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что геометрия элементов насадки существенно влияет на показатели смачиваемости. Более высокие коэффициенты смачиваемости достигаются для элементов с более острым углом профиля гофр.

При малом угле профиля гофр на элементе помещается большее их количество, что приводит к лучшему перераспределению жидкости между гофрами. В случае значительного угла α распределение и растекание струй затруднено.

Наличие теплообменных элементов снижает удельную поверхность устройства, т.к. часть насадки заменяется теплообменными модулями с меньшей поверхностью, это видно из табл. 1. В связи с этим увеличивается линейная плотность орошения. Кроме этого, изменяется внутренняя структура устройства, что сказывается на перераспределении жидкости. Все это приводит к повышению показателя смачиваемости ϕ .

Для задания режима работы контактного устройства, оценивают минимальную плотность орошения U_{\min} согласно [2]. При плотности орошения меньше U_{\min} коэффициент смачиваемости поверхности изменяется существенно при обеспечении минимальной плотности орошения и выше ϕ изменяется незначительно. В источнике [2] приведены зависимости для определения минимальной плотности орошения для разных типов насадочных контактных устройств. Для регулярных насадок рекомендуется зависимость вида (2):

$$U_{\min} = 0,033 \cdot 10^{-3} \cdot a. \quad (2)$$

При подстановке значений удельной поверхности в (2) для насадки модификации 1, 2, 3 (табл. 1) минимальная плотность орошения составит $U = 31.5-37.5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Для насадки модификации 1а, 2а, 3а (табл. 1) минимальная плотность орошения составит $U = 23.25-27.3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При значениях минимальной плотности орошения, определенных по формуле (2), значение коэффициента смачиваемости будет находиться в интервале $\phi = 63-78\%$. Дальнейшее увеличение плотности орошения выше минимальной не приводит к существенному увеличению ϕ .

Согласно рекомендациям [2, 13 – 16] для регулярных и нерегулярных насадок, коэффициент смачиваемости в зависимости от плотности орошения определяют по зависимости (3):

$$\phi = \frac{U}{a(p + Uq)}, \quad (3)$$

где U – плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; p, q – ко-

эффициенты, зависящие от типа насадки.

Для применения формулы (3) к исследуемому устройству следует уточнить коэффициенты p, q . Были проведены преобразования формулы (3), аналогично подходу, описанному в [13]:

$$p + Uq = \frac{U}{a \cdot \phi} \Rightarrow p + qX = Y. \quad (4)$$

$$Y = \frac{U}{a \cdot \phi}; X = U. \quad (5)$$

Зависимости вида (5), построенные в координатах X, Y (6), приведены на рис. 7:

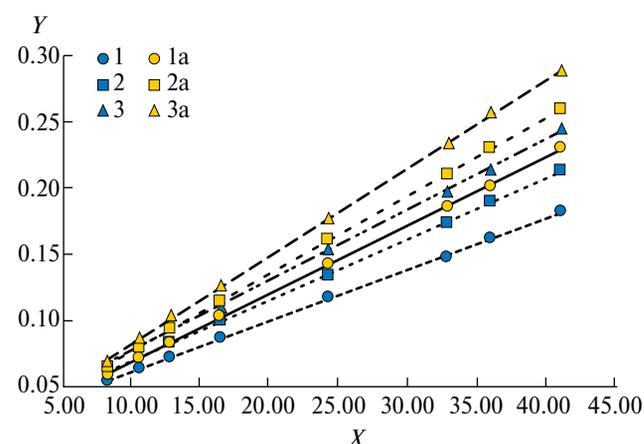


Рис. 7. Зависимость Y от X для разных модификаций контактного устройства 1, 2, 3, 1а, 2а, 3а (табл. 1).

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что экспериментальные данные хорошо обрабатываются представленной в [2] зависимостью. В результате обработки получены коэффициенты p, q , которые приведены в табл. 2. Для модификаций 1, 2, 3 значения коэффициента p незначительно меняются в зависимости от угла между гофрами насадки в диапазоне $0.0237-0.0252$, для расчетов можно принять $p = 0.024$. Для модификаций 1а, 2а, 3а значения коэффициента p также незначительно меняются в зависимости от α насадки в диапазоне $0.0173-0.0186$, для расчетов можно принять $p = 0.018$.

Таблица 2. Коэффициенты p, q для зависимости (3)

Модификация	Угол профиля гофр	q	p
1	85°	0.0038	0.024
2	100°	0.0045	
3	115°	0.0053	
1а	85°	0,0051	0.018
2а	100°	0.0058	
3а	115°	0.0066	

Анализируя данные в табл. 2, можно отметить, что коэффициент q изменяется в зависимости от угла профиля гофр, как в модификациях 1, 2, 3, так и в модификациях 1а, 2а, 3а. Также коэффициенты различаются в модификациях с теплообменным блоком и без него. С ростом угла α растет и коэффициент q . Стоит отметить, что характер зависимости q от α также несколько меняется для всех модификаций. Для расчета коэффициента q можно порекомендовать формулы (6) для модификаций 1, 2, 3, (7) — для модификаций 1а, 2а, 3а:

$$q = 0,004 \operatorname{tg}(\alpha/2)^{0.62}, \quad (6)$$

$$q = 0,005 \operatorname{tg}(\alpha/2)^{0.48}. \quad (7)$$

Сравнивая показатели рассматриваемого устройства с ранее исследованным, можно сделать вывод, что значения в целом сопоставимы с [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать ряд выводов.

Установлено, что в диапазоне плотностей орошения 8–41 м³/(м² · ч) пакеты гофрированной насадки (модификации 1, 2, 3) имеют степень смачиваемости $\varphi = 45$ –72%, со встроенными теплообменными модулями (модификации 1а, 2а, 3а) $\varphi = 60$ –78%.

Для работы контактного устройства требуется обеспечить минимальное орошение, расчет минимальной плотности орошения можно проводить по (2) для всех модификаций устройств. Это обеспечивает долю смоченной поверхности более $\varphi = 62\%$.

Лучшая смачиваемость достигается при использовании насадки с углом профиля гофр 85°, хуже всего смачиваются элементы насадки с углом профиля 115°. В среднем эта разница составляет от 6–15%.

Встраивание теплообменных элементов приводит к увеличению плотности орошения и доли смоченной поверхности в среднем на 15–20%, ввиду меньшей удельной поверхности в сравнении с пакетами насадки.

Для определения смачиваемости поверхности контактного устройства в зависимости от плотности орошения можно использовать известную зависимость вида (4), коэффициенты для которой были уточнены и приведены в табл. 2.

В сравнении с контактным устройством, приведенным в [13], имеющим схожую конструкцию, стоит отметить, что значения φ для

модификаций 1а, 2а, 3а сопоставимы с рассмотренным в [13] устройством.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	удельная поверхность контактного устройства, м ² /м ³ ;
b	ширина гофр, мм;
F	полная поверхность устройства;
F_t	смоченная поверхность устройства;
h	высота гофр, мм;
p, q	коэффициенты, зависящие от типа насадки;
U	плотность орошения, м ³ /(м ² с);
φ	доля смоченной поверхности, %.
α	угол профиля гофров насадки, °.

ИНДЕКСЫ

min минимальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент на изобретение Изобретение Ru 2806946 С1, МПК В01D 3/28. Теплообменное устройство / Д.М. Бухаров, А.В. Степыкин, А.А. Сидягин; заяв. НГТУ им. Р. Е. Алексеева. — № 2022125116/05(054597); заявл. 26.09.22; опубл. 11.08.2023.
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
3. Павленко А.Н., Володин О.А., Сердюков В.С. Особенности пленочного течения жидкого азота по структурированным поверхностям // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Т. 10. № 1. С. 33.
4. Дорошенко А.В., Васютинский С.Ю. Совершенствование теплообменной аппаратуры для энергетических систем // Проблемы региональной энергетики. 2008. № 2. С. 32.
5. Vasiliev P.D., Sidyagin A.A., Stepykin A.V., Bukharov D.M., Balakhnin I.A. Influence of the surface structure on the wettability of polymer packing elements in heat- and mass-transfer equipment // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Т. 56. № 2. С. 212. [Васильев П. Д., Сидягин А.А., Степыкин А.В., Бухаров Д.М., Балахнин И.А. Влияние структуры поверхности на смачиваемость полимерных насадочных элементов теплообменных аппаратов // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 209.]
6. Cooke J.J., Gu S., Armstrong L.M., Luo K.H. Gas-liquid flow on smooth and textured inclined planes // International Scholarly and Scientific Research & Innovation. 2012. V. 6. № 8. P. 1712.

7. *Yoshiyuki I., Xi C.* Development of numerical prediction of liquid film flows on packing elements in absorbers // *Engineering review*. 2011. V. 11. № 2. P. 1.
8. *Gorodilov A.A., Pushnov A.S., Berengarten M.G.* Spreading of a fluid jet on the corrugated surface of the structured packing of wet scrubbers // *Problems of the regional energetics*. 2014. № 2. P. 57.
9. *Gorodilov A.A., Berengarten M.G., Pushnov A.S.* Features of fluid film falling on the corrugated surface of structured packings with perforations // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 3. P. 325. [*Городилов А.А., Беренгартен М.Г., Пушинов А.С.* Особенности пленочного течения жидкости по гофрированной поверхности регулярных насадок с перфорацией // *Теорет. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 3. С. 334.]
10. *Пушинов А.С., Городилов А.А., Беренгартен М.Г.* Гидродинамика растекания струи жидкости по гофрированной поверхности регулярной насадки с просечными элементами // *Химическая технология*. 2014. Т. 15. № 6. С. 364.
11. *Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval Ph.* Wettability versus roughness of engineering surfaces // *Wear*. 2011. V. 271. № 3–4. P. 523.
12. *Nakae H., Yoshida M., Yokota M.* Effects of roughness pitch of surfaces on their wettability // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2287.
13. *Степыкин А.В.* Гидродинамика и массообмен в регулярной насадке со встроенными теплообменными модулями: диссертация кандидата технических наук: 05.17.08 / Степыкин А.В.; [Место защиты: ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет], 2016.
14. *Ветошкин А.Г.* Аппаратурное оформление процессов защиты атмосферы от газовых выбросов: учебное пособие / А.Г. Ветошкин. – 2-е изд., испр. и доп. М.: Инфра-Инженерия, 2020.
15. *Сидягин А.А.* Колонные аппараты для массообменных процессов: учеб. пособие для студентов вузов / А.А. Сидягин. Н.Новгород: Нижегор. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2009.
16. *Chao Wang.* Mass Transfer Coefficients and Effective Area of Packing: The Dissertation Ph.D / Wang Chao; [The University of Texas at Austin]. 2015.

СООБЩЕНИЕ ОБ ОТЗЫВЕ (РЕТРАКЦИИ) ПУБЛИКАЦИИ

Редакция журнала “Теоретические основы химической технологии” уведомляет об отзыве (ретрагировании) из журнала статьи Магницкого Н.А. “Основы эфирной теории химической связи” (2024. Т. 58. № 4. С. 479–485).

Выходные данные ретрагируемой статьи: Магницкий Н.А. Основы эфирной теории химической связи // Теоретические основы химической технологии. 2024. Т. 58. № 4. С. 479–485.

(DOI: 10.31857/S0040357124040082; EDN: AVZTKP).

Причина отзыва (ретракции) статьи: статья противоречит современным научным представлениям и не имеет научной новизны.

Основание отзыва (ретракции) статьи: протокол заседания редакционной коллегии журнала “Теоретические основы химической технологии” №12 от 16.12.2024 г.

Главный редактор журнала,
доктор технических наук, член-корреспондент РАН **А.А. Вошкин**