

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 1

Январь - Февраль 2023



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 1, 2023

Математическое моделирование процессов разделения методами жидкость-жидкостной хроматографии	
<i>А. Е. Костянян, А. А. Вошкин</i>	3
Алгоритм обработки данных по теплофизическим свойствам фосфоритов методом решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности	
<i>В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, В. А. Орехов, Т. Б. Чистякова</i>	16
Зависимость эффективности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол от состава питания	
<i>А. С. Бурачук, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко</i>	22
Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия	
<i>И. С. Гаганов, С. С. Белим, А. В. Фролкова, А. К. Фролкова</i>	38
Универсальность сверхкритического диоксида углерода в процессе третичной нефтедобычи	
<i>Ф. М. Гумеров, З. И. Зарипов, В. Ф. Хайрутдинов, Д. И. Сагдеев</i>	48
Теоретическое обоснование механизма ультразвукового обезвоживания материалов без фазового перехода жидкости в пар	
<i>В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов, Р. Н. Голых, С. А. Терентьев, В. А. Нестеров</i>	60
Нестационарный массоперенос в гелях с микроорганизмами	
<i>Д. П. Храпцов, О. А. Сулягина, Б. Г. Покусаев, А. В. Вязьмин, Д. А. Некрасов</i>	71
О некоторых критериальных моделях конвективного теплообмена	
<i>А. А. Коноплев, Б. Л. Рытов, Ал. Ал. Берлин, С. В. Романов</i>	81
Двухкаскадная схема с двумя дополнительными питаниями и отбором для очистки регенерированного гексафторида урана от ²³² U, ²³⁴ U, ²³⁶ U	
<i>В. А. Палкин, Е. В. Маслюков</i>	91
Анализ вариантов риформинга части топлива (на примере пропана) в смеси с отработавшим газом ДВС с целью добавки риформата в камеру сгорания	
<i>А. Б. Шигаров</i>	98
Жидкостная микроэкстракция катализаторов реакции переэтерификации из биодизельного топлива в глубокие эвтектические растворители под действием ультразвука	
<i>А. Ю. Шишов, У. О. Маркова, Е. Р. Низов, М. А. Мелесова, Д. А. Мещева, Ф. М. Крехова, А. В. Булатов</i>	109
Использование холодного прессования в переработке композиционного материала на основе фторполимера	
<i>А. М. Столин, Л. С. Стельмах, Э. В. Стельмах</i>	117
Экстрактивная ректификация смеси тетрагидрофуран–ацетонитрил–хлороформ	
<i>В. И. Жучков, Д. А. Рыжкин, В. М. Раева</i>	125
Академик Цивадзе Аслан Юсупович – выдающийся ученый химик и творческий организатор научных исследований	136

УДК 622.795;66.021.3;66.023.2

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. А. Е. Костянян^а, *, А. А. Вошкин^а

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

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

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Для практической реализации новых высокоэффективных методов жидкость-жидкостной хроматографии необходимо предварительное математическое моделирование применительно к условиям разрабатываемого процесса разделения, включая его аппаратное оформление. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу двух подходов к математическому описанию процессов жидкость-жидкостной хроматографии: 1) на основе решения уравнений материального баланса модели каскада равновесных ступеней; 2) использование распределения Гаусса для описания выходных профилей концентраций компонентов разделяемой смеси. Показано, что при числе равновесных ступеней (эффективности хроматографической установки) $N \geq 50$, для математического моделирования процессов разделения можно использовать более простые зависимости, полученные на основе распределения Гаусса. Для условий, когда эффективность хроматографической установки $N < 50$, получены зависимости на основе модели равновесных ступеней для математического моделирования процессов разделения различными методами жидкость-жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: математическое моделирование экстракционных процессов разделения, жидкостная экстракция, методы жидкость-жидкостной хроматографии

DOI: 10.31857/S0040357123010098, **EDN:** BOSZPG

ВВЕДЕНИЕ

Жидкостная хроматография без твердого носителя, известная в научной литературе как жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) [1, 2], противоточная (counter-current) и центробежная (centrifugal) хроматография [3–27], применяется главным образом для разделения фармацевтических соединений, полученных из растительного сырья, в аналитических и препаративных целях [3, 7, 9, 20–24]. Известны также исследования, направленные на применение методов жидкость-жидкостной хроматографии для разделения неорганических соединений в промышленном масштабе, в частности в гидрометаллургии, с использованием экстракционных аппаратов – каскада смешительно-отстойных экстракторов [4, 5, 12].

Подвижность обеих фаз в процессах жидкость-жидкостной хроматографии позволяет создавать различные методы (схемы и режимы) для решения конкретных задач разделения. Для реализации этих методов на практике необходимо математическое моделирование применительно к условиям разрабатываемого процесса разделения, включая его аппаратное оформление. Ма-

тематическое моделирование процессов хроматографии обычно базируется на двух типах гидродинамических моделей: дискретной – ячеечной (каскад ступеней идеального перемешивания) и непрерывной – диффузионной. При относительно не большой интенсивности продольного перемешивания в аппарате моделирование на основе дискретной и непрерывной моделей дает практически идентичные результаты. При этом математический аппарат ячеечной модели существенно проще, поэтому она чаще всего и применяется в виде каскад из N равновесных ступеней. Приводимый ниже анализ хроматографических процессов разделения также базируется на этой модели. В зависимости от эффективности хроматографической установки, измеряемой количеством теоретических (равновесных) ступеней (числом теоретических тарелок) N , возможны два подхода к выводу теоретических зависимостей, необходимых для математического моделирования процессов разделения [17]: 1 – решение уравнений математической модели; 2 – использование распределения Гаусса для описания выходных профилей концентраций компонентов разделяемой смеси.

Решение уравнений материального баланса модели каскада равновесных ступеней для условий обычной элюентной хроматографии имеет вид [17, 27]:

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{N^N a^N}{(N-1)!} t^{N-1} \exp(-aNt), \quad (1)$$

где $a = \frac{1}{1-S+SK_D}$ – безразмерный параметр;

$X = x/\bar{x}$ – безразмерная концентрация компонента с коэффициентом распределения K_D ($K_D = y/x = \text{const}$: x – концентрация в подвижной фазе, y – концентрация в неподвижной фазе); $\bar{x} = Q/V_c$ – средняя концентрация компонента в хроматографическом устройстве после ввода пробы; Q – количество компонента K_D в пробе; V_c – объем хроматографического устройства; $t = \frac{\tau F}{V_c}$ – безразмерное время; F – объемная скорость подвижной фазы; S – доля объема, занимаемая неподвижной фазой в хроматографическом устройстве; τ – время.

Второй подход проще. Он позволяет получать более простые и удобные для расчетов зависимости в том числе и для сложных методов хроматографии. Распределение Гаусса описывается двумя безразмерными параметрами: первым начальным (t_R) и вторым центральным (σ^2) моментами:

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t_R - t)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2)$$

Зависимости для моментов функции распределения (хроматографического пика) можно вывести путем преобразования дифференциальных уравнений модели каскада равновесных ячеек в систему алгебраических уравнений, содержащих моменты вместо концентраций [17]. Таким путем можно получить следующие зависимости для условий обычной элюентной хроматографии:

$$t_R = \frac{1}{a}, \quad (3)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{Na^2}. \quad (4)$$

Уравнения (1) и (2) описывают распределение времени пребывания в хроматографическом устройстве компонента с коэффициентом распределения K_D т.е. пик (хроматограмму) одного вещества. Для описания нормированной хроматограммы многокомпонентной смеси можно использовать зависимость:

$$X_c(t) = \sum_1^m q_i X_i(t), \quad (5)$$

где $X_{nc}(t)$ – нормированная суммарная концентрация всех (m) компонентов смеси; $X_i(t)$ – концентрации отдельных компонентов, рассчитываются по уравнению (1) или (2); q_i – доли отдельных компонентов в пробе.

Отметим, что для нормирования концентраций $X_i(t)$ в уравнениях (1), (2) и (5) используется величина средней концентрации одного компонента, а для нормирования суммарной концентрации $X_c(t)$ в уравнении (5) используется величина общей средней концентрации всех компонентов в колонке после ввода пробы.

Целью настоящей работы было сравнение двух вышеуказанных подходов к математическому описанию процессов разделения методами жидкостно-жидкостной хроматографии и определение уравнений, применимых для моделирования процессов хроматографического разделения в различных условиях их реализации.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Как отмечалось выше, жидкостно-жидкостная хроматография располагает различными методами, которые позволяют значительно повысить эффективность процесса разделения. Здесь мы рассмотрим теоретические зависимости, применимые для моделирования процессов обычной элюентной, рециркуляционной и рециркуляционно-противоточной хроматографии.

Процессы разделения методом элюентной жидкостно-жидкостной хроматографии. На рис. 1 для условий однократного ввода пробы сопоставлены хроматографические пики компонентов бинарной смеси ($K_{D1} = 0.3$, $K_{D2} = 1.5$), рассчитанные по уравнениям (1) и (2), при проведении процесса разделения в колонках различной эффективности. На рис. 2 приведены хроматограммы, рассчитанные по уравнениям (1), (2) и (5) для тех же условий процесса разделения при одинаковом содержании компонентов в пробе ($q_1 = q_1$). Как видно, при эффективности колонки 10, 20 и 30 теоретических ступеней имеется заметное расхождение между результатами расчета по точной (1) и приближенной (2) зависимостям. Однако уже при $N = 50$, расчет по обеим зависимостям приводит к практически одинаковым результатам.

Для моделирования непрерывных процессов хроматографического разделения (при многократном вводе пробы) необходимо иметь теоретическое описание пиков компонентов после двух последовательных вводов пробы. Для описания пиков первой пробы можно использовать уравнения (1) или (2), а для пиков второй пробы уравнения (6) или (7):

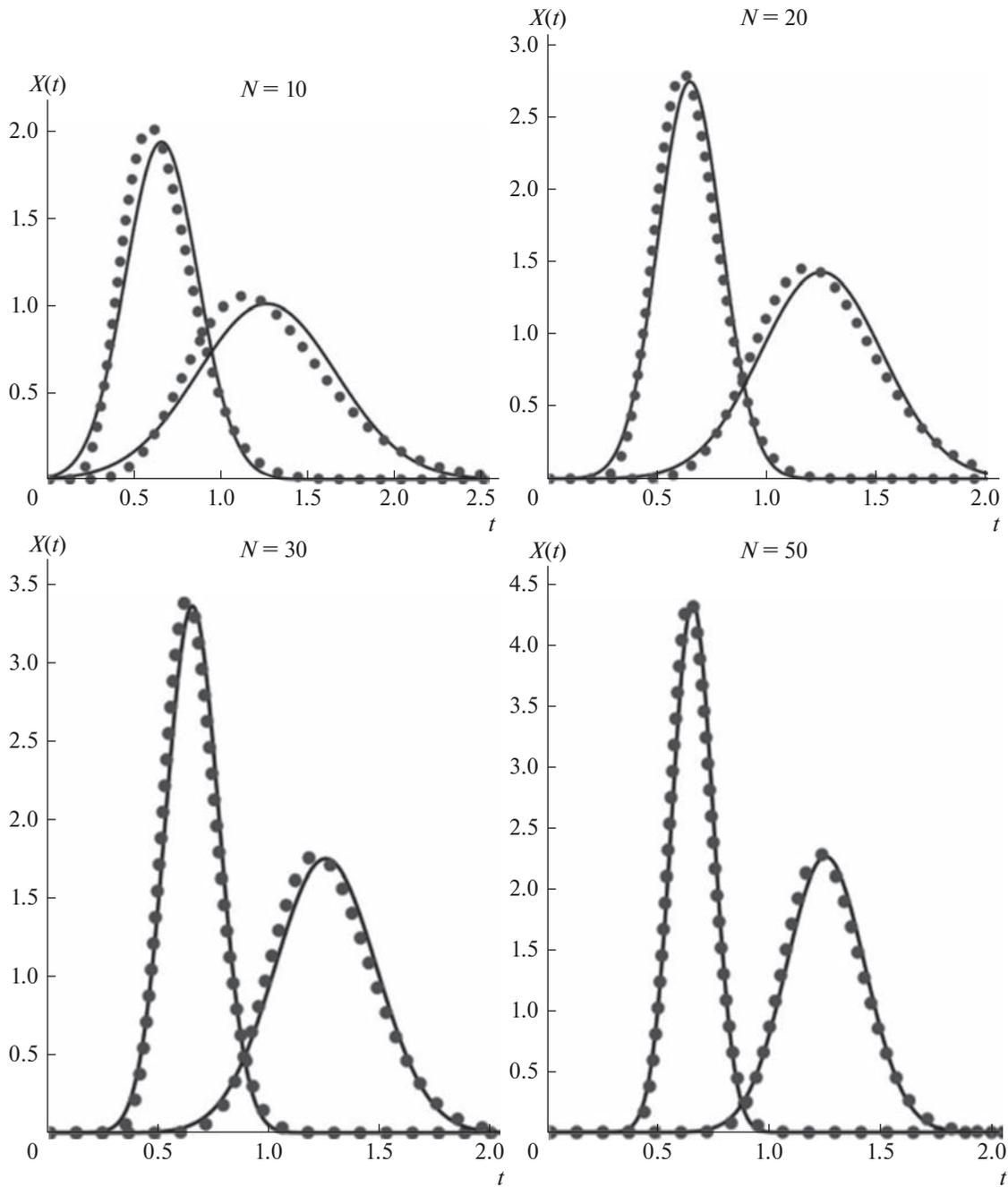


Рис. 1. Хроматографические пики компонентов бинарной смеси ($K_{D1} = 0.3, K_{D2} = 1.5$), рассчитанные по уравнениям (1) – сплошные линии и (2) – точки, при проведении процесса разделения в колонках различной эффективности при $S = 0.5$.

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{N^N a^N}{(N-1)!} (t - t_{in})^{N-1} \exp[-aN(t - t_{in})], \quad (6)$$

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t_R + t_{in} - t)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (7)$$

где t_{in} – интервал между вводом в хроматографическое устройство первой и второй пробы. Минимальный интервал, обеспечивающий разделение

соседних хроматограмм определяется уравнением [28]:

$$t_{imm} = 3(\sigma_l + \sigma_h) - \frac{1}{a_l} + \frac{1}{a_h}, \quad (8)$$

где с нижним индексом h обозначены параметры для компонента пробы с максимальным коэффициентом распределения, а с нижним индексом l –

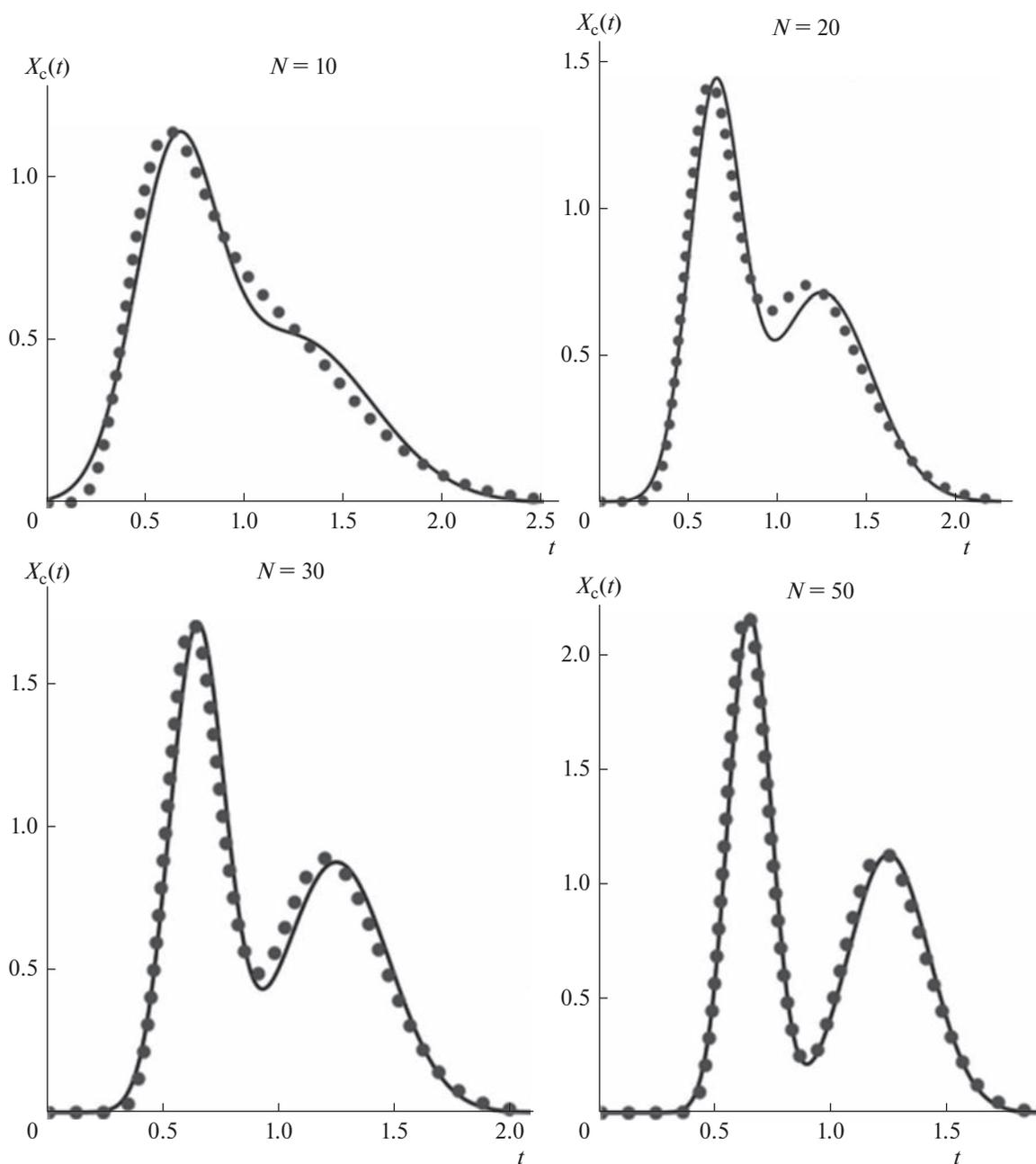


Рис. 2. Хроматограммы бинарной смеси ($K_{D1} = 0.3$, $K_{D2} = 1.5$), рассчитанные по уравнениям (1) – сплошные линии, (2) – точки (2) и (5) при одинаковом содержании компонентов в пробе ($q_1 = q_2$) и $S = 0.5$.

параметры для компонента пробы с минимальным коэффициентом распределения.

Для рассмотренной выше бинарной смеси уравнение (8) с учетом формулы (4) можно преобразовать к виду:

$$t_{imm} = \frac{3}{\sqrt{N}} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}. \quad (9)$$

На рис. 3 показаны хроматограммы после двух вводов пробы указанной бинарной смеси, рас-

считанные с помощью уравнений (1), (2), (6), (7) и (9). Приведенные на рис. 3 результаты свидетельствуют о применимости уравнений (8), (9) для определения оптимального интервала между вводами проб в непрерывных процессах разделения как при точных, так и при приближенных методах математического моделирования.

Процессы разделения методом рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии. В процессах рециркуляционной хроматографии после ввода пробы выходящая из колонки по-

движная фаза снова подается на ее вход, и проба многократно проходит через колонку, циркулируя в замкнутом контуре. После достижения требуемой степени разделения компонентов контур размыкается, и фракции разделенных компонентов выводятся из колонки с потоком подвижной фазы. Возможны две схемы организации процессов рециркуляционной хроматографии: с короткой линией рецикла, когда можно пренебречь влиянием системы рецикла; с длинной линией рецикла, когда необходимо учитывать влияние системы рецикла на процесс разделения. Когда в качестве промышленной хроматографической установки используется каскад смесительно-отстойных экстракторов, в случае первой схемы все ступени каскада соединены одинаково, образуя замкнутый контур, а в случае второй схемы первая и последняя ступени соединены специальным длинным трубопроводом рециркуляции [4].

Для первой схемы рециркуляционной жидкостно-жидкостной хроматографии аналог уравнения (1) имеет вид [29]:

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{(Na)^{nN}}{(nN - 1)!} t^{nN-1} \exp(-aNt). \quad (10)$$

В приближенной зависимости (2) формулы для моментов функции распределения (3) и (4) приобретают вид:

$$t_R = \frac{n}{a}, \quad (11)$$

$$\sigma^2 = \frac{n}{Na^2}. \quad (12)$$

В уравнениях (10)–(12) n – количество циклов рециркуляции компонента пробы в контуре (номер цикла).

Уравнение (10) и уравнение (2) с параметрами, определяемыми по формулам (11) и (12), описывают пик компонента пробы после n циклов его циркуляции через колонку без учета истории процесса, т.е. влияния предыдущих циклов. С увеличением числа проходов пробы через хроматографическое устройство улучшается разделение компонентов, но одновременно происходит сближение и наложение хроматограмм соседних циклов, когда вышедшие из колонки компоненты с низкими коэффициентами распределения текущего цикла нагоняют, задержавшиеся в колонке, компоненты с высокими коэффициентами распределения предыдущего цикла. Эти противоположно направленные процессы учитываются в следующих зависимостях:

$$X_n(t) = \frac{x_n(t)}{\bar{x}} = \exp(-aNt) \sum_{i=1}^n \frac{(Na)^{iN}}{(iN - 1)!} t^{iN-1}, \quad (13)$$

$$X_n(t) = \frac{x_n(t)}{\bar{x}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma(i)} \exp\left[-\frac{(t_R(i) - t)^2}{2\sigma^2(i)}\right], \quad (14)$$

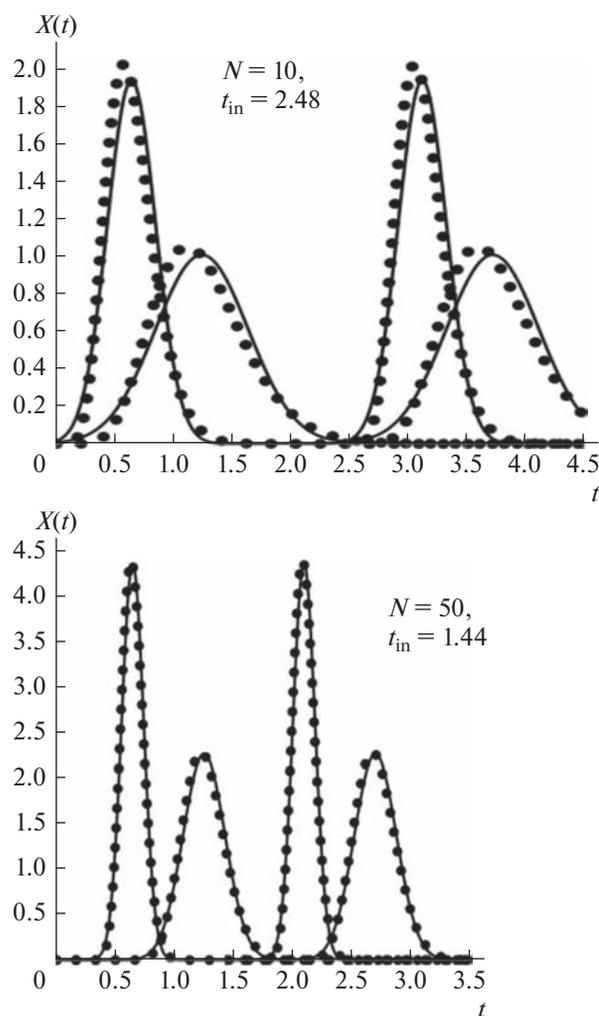


Рис. 3. Хроматограммы бинарной смеси ($K_{D1} = 0.3$, $K_{D2} = 1.5$) после двух вводов пробы, рассчитанные с помощью уравнений (1) и (6) – сплошные линии, (2) и (7) – точки и уравнения (9).

$$t_R(i) = \frac{i}{a}, \quad (15)$$

$$\sigma^2 = \frac{i}{Na^2}. \quad (16)$$

Точное (13) и приближенное (14) решения уравнений ячеечной модели описывают изменение во времени концентрации компонентов пробы на выходе из хроматографического устройства в течении всего процесса их циркуляции в замкнутом контуре от первого до последнего цикла n .

При количестве теоретических ступеней $N > 30-50$ и/или числе циклов $n > 2-3$ могут возникнуть проблемы при использовании уравнения (13), связанные с вычислением факториалов. Чтобы обойти эти ограничения, используя формулу Стирлинга уравнение (13) можно преобразовать к виду:

$$X_n(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{iN-1}{2\pi}} \left(\frac{Nat}{iN-1} \right)^{iN} \exp(iN-1-aNt). \quad (17)$$

В соответствие с физической природой процесса с течением времени (с увеличением количества циклов) вещество, введенное в замкнутый контур, равномерно распределится по всему контуру в обеих фазах в соответствие с его коэффициентом распределения. Эта закономерность иллюстрируется примерами, приведенными на рис. 4 и рис. 5, где показаны процессы распределения компонентов с коэффициентами распределения $K_D = 0.8$ и $K_D = 5$ в подвижной фазе при циркуляции пробы в замкнутом контуре, рассчитанные по зависимостям (14)–(17). Сопоставленные концентрационные профили, рассчитанные по уравнениям (14)–(16) и (17), подтверждает вывод о применимости зависимостей, полученных на основе распределения Гаусса, при $N \geq 50$.

Схема процесса с длинной линией рецикла. Если система рецикла выполнена в виде длинного трубопровода малого диаметра, соединяющего входной и выходной патрубки хроматографического устройства, то для упрощения математической модели можно допустить, что циркулирующий поток в трубопроводе рецикла движется в режиме идеального вытеснения. Для этих условий можно получить следующие зависимости, аналогичные уравнениям (10)–(17):

$$X(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \frac{(Na)^{nN}}{(nN-1)!} \times \quad (18)$$

$$\times (t - (n-1)b)^{nN-1} \exp[-aN(t - (n-1)b)],$$

$$t_R = \frac{n}{a} + b(n-1), \quad (19)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{n}{Na^2}}, \quad (20)$$

$$t_R(i) = \frac{i}{a} + b(i-1), \quad (21)$$

$$\sigma(i) = \sqrt{\frac{i}{Na^2}}, \quad (22)$$

$$X_n(t) = \frac{x}{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{nN} \frac{(Na)^{iN}}{(iN-1)!} (t - (i-1)b)^{iN-1} \times \quad (23)$$

$$\times \exp[-aN(t - (i-1)b)],$$

$$X_n(t) = \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{iN-1}{2\pi}} \left(\frac{Na[t - (i-1)b]}{iN-1} \right)^{iN} \times \quad (24)$$

$$\times \frac{\exp\{iN-1 - Na[t - (i-1)b]\}}{t - (i-1)b},$$

Уравнение (14) остается в силе с параметрами, определяемыми по формулам (21) и (22).

На рис. 6 показано изменение во времени концентрации компонента $K_D = 1.5$ на выходе из хроматографического устройства с длинным трубопроводом рецикла ($b = 0.5$) в течении трех циклов циркуляции ($n = 3$) в замкнутом контуре при различной эффективности хроматографического устройства ($N = 10$ и $N = 50$). Рис. 6 подтверждает сделанный выше вывод о применимости приближенного подхода (на основе распределения Гаусса) для моделирования процессов при $N \geq 50$ и необходимости использования точных зависимостей при $N < 50$.

Процессы разделения методом рециркуляционно-противоточной жидкостно-жидкостной хроматографии. Рециркуляционный и метод благодаря многократной циркуляции пробы через хроматографическое устройство позволяют многократно повысить эффективность установок жидкостно-жидкостной хроматографии. Путем комбинации этого метода с противоточным методом можно создать еще более эффективные рециркуляционно-противоточные процессы разделения. В общем случае процесс разделения проводится в противоточно-циклическом режиме, включающем периоды рециркуляции обеих фаз. Фракции разделенных компонентов выводятся из аппарата с фазами после периодов их рециркуляции. Возможны различные варианты реализации рассматриваемого метода жидкостно-жидкостной хроматографии для создания эффективных процессов применительно к различным задачам разделения. В работах [16, 17] разработана основанная на распределении Гаусса теория двухстадийного процесса, на первой стадии которого проводится разделение компонентов с низкими коэффициентами распределения в замкнутом контуре при циркуляции фазы “х”, а на второй стадии контур размыкается, и через удерживаемую в установке фазу “х” в обратном направлении прокачивается фаза “у”. На второй стадии с фазой “у” из установки выводятся разделенные фракции компонентов с высокими коэффициентами распределения. Для математического описания второй стадии такого процесса необходимо знать распределение концентраций компонентов в аппарате (устройстве) в конце первой стадии. На основе модели равновесных ступеней искомые зависимости можно получить в следующем виде:

Для схемы первой стадии с короткой линией рецикла. Точные зависимости:

$$X(t, k) = \frac{(Na)^{(n-1)N+k}}{[(n-1)N+k-1]!} t^{(n-1)N+k-1} \exp(-aNt), \quad (25)$$

$$X_n(t, k) =$$

$$= \sum_{i=1}^n \frac{(Na)^{(i-1)N+k}}{[(i-1)N+k-1]!} t^{(i-1)N+k-1} \exp(-aNt). \quad (26)$$

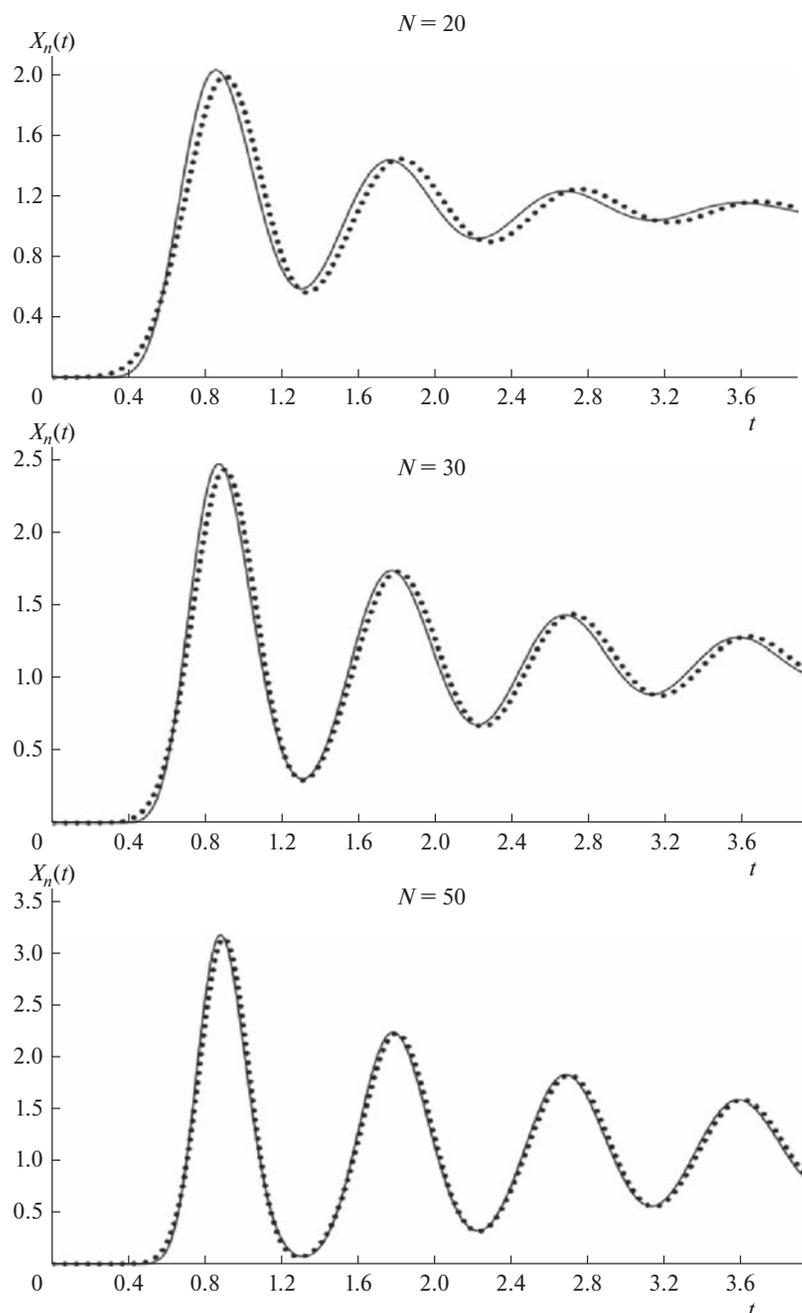


Рис. 4. Профили концентрации компонента с коэффициентами распределения $K_D = 0.8$ в подвижной фазе на выходе из хроматографического устройства с короткой линией рецикла при циркуляции пробы в замкнутом контуре, рассчитанные по зависимостям (17) – сплошные линии и (14)–(16) – точки; $S = 0.5$.

Приближенные зависимости на основе распределения Гаусса:

$$X(t, k) = \frac{Na}{\sqrt{2\pi[N(n-1) + k]}} \times \exp\left[-\frac{[N(n-1) + k - aNt]^2}{2[N(n-1) + k]}\right], \quad (27)$$

$$X_n(t, k) = \sum_{i=1}^n \frac{Na}{\sqrt{2\pi[N(i-1) + k]}} \times \exp\left[-\frac{[N(i-1) + k - aNt]^2}{2[N(i-1) + k]}\right]. \quad (28)$$

Для схемы первой стадии с длинной линией рецикла. Точные зависимости:

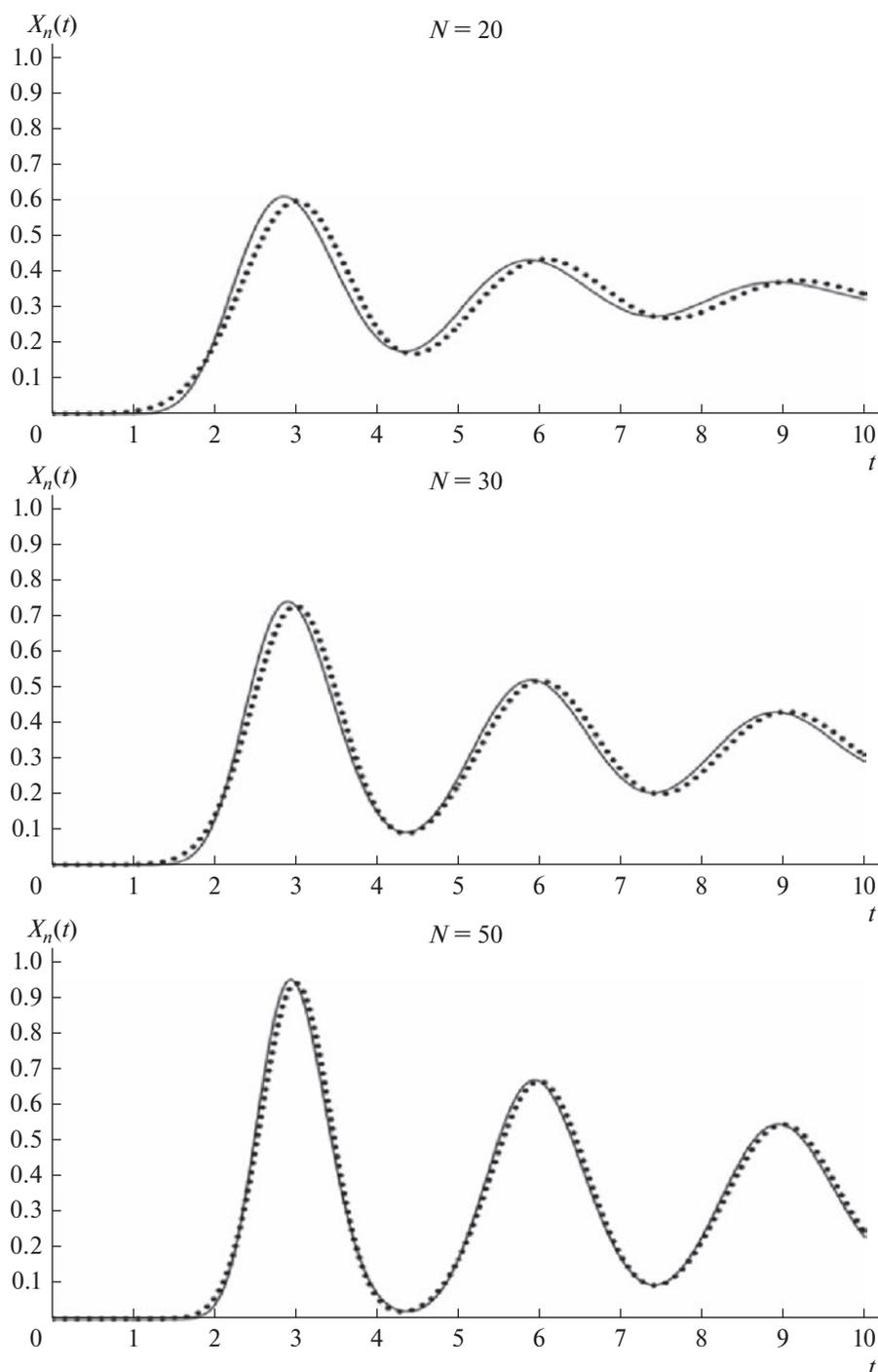


Рис. 5. Профили концентрации компонента $K_D = 5$ в подвижной фазе на выходе из хроматографического устройства с короткой линией рецикла, рассчитанные по зависимостям (17) – сплошные линии и (14)–(16) – точки; $S = 0.5$.

$$X(t, k) = \frac{(Na)^{(n-1)N+k}}{[(n-1)N+k-1]!} \times \quad (29)$$

$$\times [t - (n-1)b]^{(n-1)N+k-1} \exp\{-aN[t - (n-1)b]\},$$

$$X_n(t, k) = \sum_{i=1}^n \frac{(Na)^{(i-1)N+k}}{[(i-1)N+k-1]!} \times \quad (30)$$

$$\times [t - (i-1)b]^{(i-1)N+k-1} \exp\{-aN[t - (i-1)b]\}.$$

Приближенные зависимости:

$$X(t, k) = \frac{Na}{\sqrt{2\pi[N(n-1) + k]}} \times \exp\left[-\frac{[N(n-1)(1+ab) + k - aNt]^2}{2[N(n-1) + k]}\right], \quad (31)$$

$$X_n(t, k) = \sum_{i=1}^n \frac{Na}{\sqrt{2\pi[N(i-1) + k]}} \times \exp\left[-\frac{[N(i-1)(1+ab) + k - aNt]^2}{2[N(i-1) + k]}\right]. \quad (32)$$

Точные (29), (30), (25), (26) и приближенные (27), (28), (31), (32) зависимости описывают изменение во времени концентрации компонентов пробы в ячейке k в течении процесса их циркуляции в замкнутом контуре. При заданном времени они описывают распределение концентраций компонентов в аппарате на первой стадии процесса разделения.

Следует отметить, что в уравнениях (1) и (2) статьи [17] допущена опечатка: в уравнении (1) пропущен член $t^{(n-1)N+k-1}$, а в уравнении (2) – член $t^{(i-1)N+k-1}$.

При значении $k = N$ вышеприведенные уравнения описывают изменение во времени концентрации компонентов в фазе “х” на выходе из хроматографического устройства при циркуляции пробы в замкнутом контуре на первой стадии процесса разделения. Выходные профили концентраций в фазе “у” на второй стадии процесса можно описать уравнениями [16]:

$$Y(t) = Y(1, t) = K_D e^{-K_D a N t} \sum_{k=1}^N \frac{(K_D a N t)^{k-1}}{(k-1)!} X_n(k, t_x), \quad (33)$$

$$Y(t) = K_D e^{-K_D a N t} \sum_{k=1}^{50} \frac{(K_D a N t)^{k-1}}{(k-1)!} X_n(k) + K_D \sum_{k=51}^N \frac{(K_D a N t)^{k-1}}{(k-1)!} \frac{e^{k-1-K_D a N t}}{\sqrt{2\pi(k-1)}} X_n(k), \quad (34)$$

где t – безразмерное время, определяемое как $t = \tau F_y / V_c$; время начала движения потока F_y фазы “у”, $\tau = 0$; $Y = y/\bar{x}$ – нормированная концентрация компонента в у-фазе. Нумерация ячеек, как и во всех предыдущих уравнениях начинается со стороны подачи в устройство фазы “х”.

При $N < 100$ расчет следует вести по уравнению (33), при $N > 100$ – по уравнению (34). Член $X_n(k)$

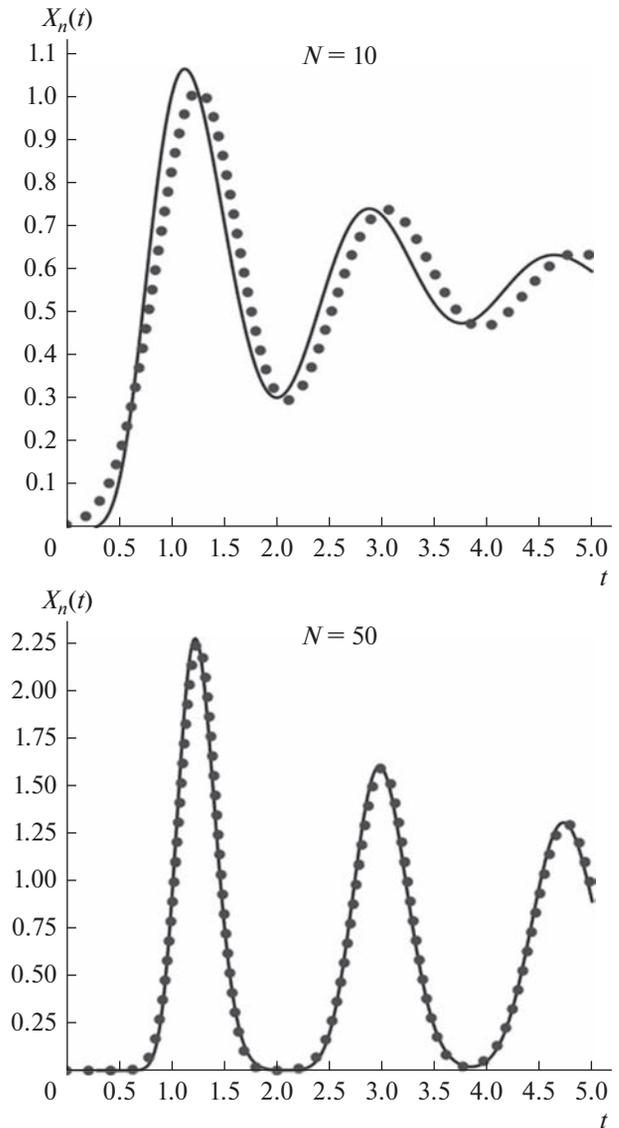


Рис. 6. Профили концентрации компонента $K_D = 1.5$ на выходе из хроматографического устройства с длинным трубопроводом рецикла ($b = 0.5$) в течении трех циклов циркуляции ($n = 3$) в замкнутом контуре, рассчитанные по зависимостям (24) – сплошные линии и (14), (21) и (22) – точки; $S = 0.5$.

в уравнениях (33) и (35) описывает распределение концентрации в цепочке из N равновесных ячеек после завершения первой стадии разделения при $t = t_x$. Выражение для него можно получить, подставив в уравнения (26), (28), (30), (32) значение времени $t = t_x$. Так для хроматографического устройства с длинным трубопроводом рецикла из уравнений (30) и (32) получаем:

$$X_n(k) = \sum_{i=1}^n \frac{(Na)^{(i-1)N+k}}{[(i-1)N+k-1]!} \times [t_x - (i-1)b]^{(i-1)N+k-1} \exp\{-aN[t_x - (i-1)b]\}, \quad (35)$$

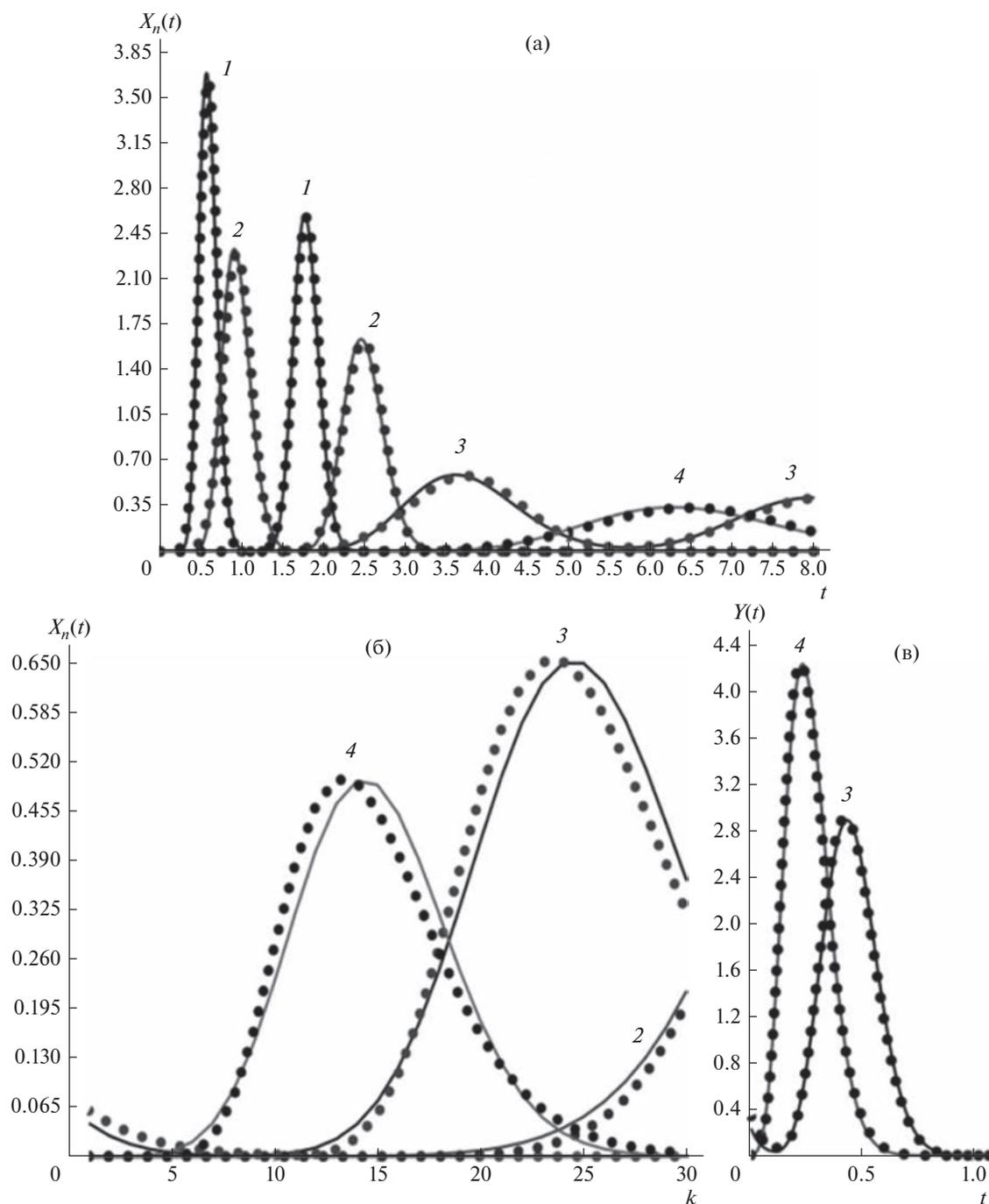


Рис. 7. а – Выходные профили концентраций компонентов в фазе “х” (в ячейке N) на первой стадии процесса при циркуляции пробы, содержащей компоненты $K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.9$, $K_{D3} = 6.5$, $K_{D4} = 12$, в течении двух циклов ($n = 2$); б – распределение концентраций в каскаде ячеек после завершения первой стадии при $t = t_x$; в – выходные профили концентраций в фазе “у” (в ячейке 1) на второй стадии, рассчитанные по точным (30), (33), (35) и приближенным (32), (33), (36) зависимостям. Параметры процесса: $N = 30$; $S = 0.5$; $b = 0.6$, $t_x = 3$.

$$X_n(k) = \sum_{i=1}^n \frac{Na}{\sqrt{2\pi[N(i-1) + k]}} \times \exp\left[-\frac{[N(i-1)(1+ab) + k - aNt_x]^2}{2[N(i-1) + k]}\right], \quad (36)$$

где $k = 1, 2, 3, \dots, N$.

На рис. 7 и рис. 8 сопоставлены выходные профили концентраций компонентов в фазе “х” (в ячейке N) на первой стадии процесса при циркуляции пробы, содержащей компоненты $K_{D1} = 0.2$,

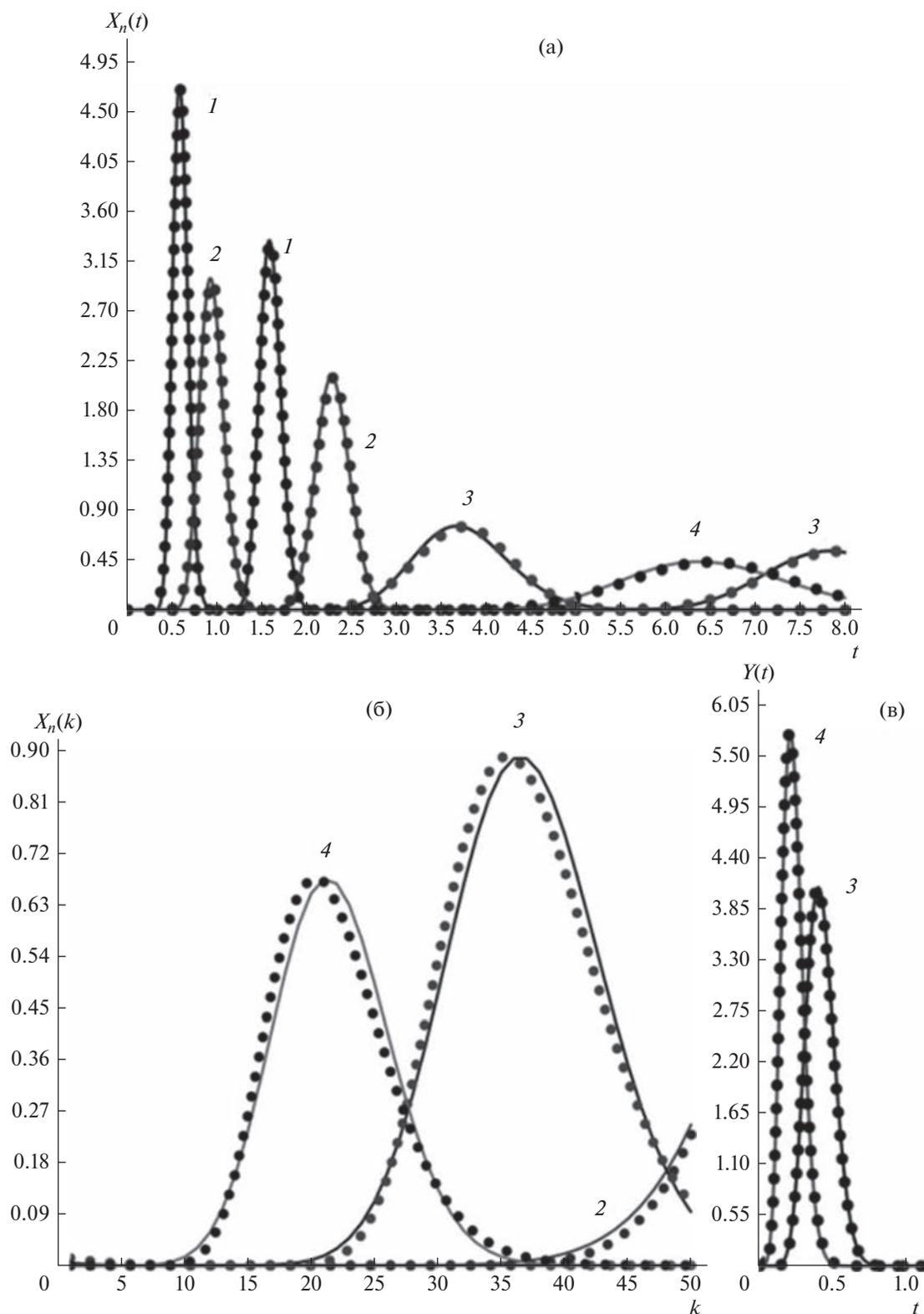


Рис. 8. а – Выходные профили концентраций компонентов в фазе “х” на первой стадии процесса при циркуляции пробы $K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.9$, $K_{D3} = 6.5$, $K_{D4} = 12$, в течении двух циклов ($n = 2$); б – распределение концентраций в каскаде ячеек после завершения первой стадии; в – выходные профили концентраций в фазе “у” на второй стадии, рассчитанные по точным (30), (33), (35) и приближенным (32), (33), (36) зависимостям. Параметры процесса: $N = 50$; $S = 0.5$; $b = 0.4$, $t_x = 2.7$.

$K_{D2} = 0.9$, $K_{D3} = 6.5$, $K_{D4} = 12$, в течении двух циклов ($n = 2$), а также распределение концентраций в каскаде ячеек ($N = 30$ и $N = 50$) после завершения первой стадии при $t = t_x$ и выходные профили концентраций в фазе “у” (в ячейке 1) на второй стадии, рассчитанные по точным (30), (33), (35) и приближенным (32), (33), (36) зависимостям. Как видно, несмотря на заметное расхождение концентрационных профилей в каскаде ячеек (в хроматографическом устройстве), рассчитанных по точной и приближенной зависимостям, выходные профили концентраций компонентов в обеих фазах идентичны при использовании точных и приближенных зависимостей, когда $N = 50$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ двух методов математического моделирования процессов жидкость-жидкостной хроматографии – на основе решения уравнений материального баланса модели теоретических (равновесных) ступеней и использование распределения Гаусса для описания выходных профилей концентраций компонентов разделяемой смеси. Установлено, что при эффективности хроматографической установки, измеряемой числом теоретических ступеней $N \geq 50$, для математического моделирования процессов разделения методами жидкость-жидкостной хроматографии можно использовать более простые зависимости, полученные на основе распределения Гаусса.

Для условий, когда эффективности хроматографической установки $N < 50$, получены точные зависимости на основе модели теоретических ступеней для математического моделирования процессов разделения различными методами жидкость-жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

x	концентрация в подвижной фазе, мол. д.
y	концентрация в неподвижной фазе, мол. д.
K_D	коэффициент распределения
\bar{x}	средняя концентрация компонента в хроматографическом устройстве после ввода пробы, мол. д.
Q	количество компонента K_D в пробе
V_c	объем хроматографического устройства, мл
τ	время, с
S	доля объема, занимаемая неподвижной фазой в хроматографическом устройстве

F	объемная скорость подвижной фазы, мл/с
q	доля отдельного компонента в пробе
X	безразмерная концентрация компонента

ИНДЕКСЫ

i	отдельный компонент пробы
h	параметры для компонента пробы с максимальным коэффициентом распределения
l	параметры для компонента пробы с минимальным коэффициентом распределения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов П. С., Марютина Т.А., Пичугин А.А., Спиваков Б.Я. Влияние кинетических свойств экстракционных систем на разделение некоторых элементов методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 11. С. 1878.
2. Марютина Т.А., Федотов П.С., Спиваков Б.Я. Использование метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой для концентрирования и разделения неорганических веществ. Двухфазные жидкостные системы // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1263.
3. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., Shpigun O., Suiherland I.A. Countercurrent chromatography in analytical chemistry (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. P. 355.
4. Костянян 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. № 5. С. 559.
5. Костянян А.Е., Иванов В.К., Вошкин А.А. Теоретический анализ периодических процессов экстракционно-хроматографического разделения в замкнутом каскаде аппаратов // ДАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499. № 1. С. 53.
6. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Closed-loop recycling dual-mode counter-current chromatography with specified sample loading durations: Modeling of preparative and industrial-scale separations // Molecules. 2021. V. 26. Article 6561.
7. 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 462382.
8. 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 462221.
9. He J.M., Huang J., Wu W.L., Mu Q. Unlimited recycling counter-current chromatography for the preparative separation of natural products: naph-thaquinones

- as examples // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1626. Article 461368.
10. *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 460735.
 11. *Kostanyan A.E., Belova V.V.* Theoretical study of industrial scale closed-loop recycling counter-current chromatography separations // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1633. Article 461630.
 12. *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 461686.
 13. *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. Article 6020.
 14. *Jerz G., Winterhalter P.* The 10th International Conference on Countercurrent Chromatography held at Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, Germany, August 1–3, 2018 // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1617. Article 460698.
 15. *Morley R., Minceva M.* Operating mode and parameter selection in liquid–liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1617. Article 460479.
 16. *Kostanya, A.E., Belova V.V.* Closed-loop recycling dual-mode counter-current chromatography. A theoretical study // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1588. P. 174.
 17. *Kostanyan A.E., Galieva Z.N.* Modeling of closed-loop recycling dual-mode counter-current chromatography based on non-ideal recycling model // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1603. P. 240.
 18. *Roehrer S., Minceva M.* Evaluation of interapparatus separation method transferability in countercurrent chromatography and centrifugal partition chromatography // *Separations.* 2019. V. 6. P. 36.
 19. *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.
 20. *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.
 21. *Ito Y.* Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1065. P. 145.
 22. *Conway W.D.* Counter-current chromatography: Simple process and confusing terminology // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 6015.
 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. Chromatography A.* 2015. V. 1425. P. 1.
 25. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A.* Analysis of cyclic liquid chromatography // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 1. P. 68.
 26. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A.* Support-free pulsed liquid–liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 7761.
 27. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V.* Controlled-cycle pulsed liquid–liquid chromatography. A modified version of Craig’s counter-current distribution // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 6135.
 28. *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 462163.
 29. *Kostanyan A.E.* Simple equations to simulate closed-loop recycling liquid–liquid chromatography: ideal and non-ideal recycling models // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1423. P. 71.

УДК 665.6

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ФОСФОРИТОВ МЕТОДОМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© 2023 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^а, В. И. Бобков^б *, М. И. Длин^б, В. А. Орехов^б, Т. Б. Чистякова^с

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^бНациональный исследовательский университет “МЭИ”, г. Смоленск, Россия

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

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

В данной работе предлагается алгоритм обработки экспериментальных данных по определению теплофизических свойств фосфоритов – теплоемкости и теплопроводности, использующий метод решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности, которая сводится к программируемому нагреву, осложненному протеканием термически активируемых эндотермических реакций диссоциации карбонатов и управлению внутренним тепловым состоянием системы с распределенными параметрами. Рассматривается задача математического и компьютерного моделирования системы по обработке экспериментальных данных и обобщения основных зависимостей теплофизических свойств в диапазоне температур функционирования теплотехнологического оборудования термической обработки рудного сырья и практического химического состава фосфоритов методом решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности. Параметрами управления являются теплопроводность и теплоемкость – коэффициенты в уравнении теплопроводности для пластины. Критерием оптимальности – принимается наименьшее отклонение полученного в вычислительном эксперименте по модели температурного распределения по толщине пластины от заданного. При решении задачи оптимизации используется метод скользящего допуска с оптимизацией способом деформируемого многогранника. В статье приводятся результаты, полученные в вычислительных экспериментах с использованием фосфатных сырьевых материалов. Представленные численные результаты хорошо согласуются с результатами натуральных экспериментов, что подтверждает адекватность разработанной нами математической и компьютерной моделей, а также предлагаемого алгоритма решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности.

DOI: 10.31857/S0040357123010104, EDN: BOTJXR

ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства (ТФС) фосфоритов, фосфоросодержащего сырья, полупродуктов, изучены далеко недостаточно [1, 2]. Существенные различия в минералогическом и химическом составе фосфоросодержащих руд требуют проведения огромного количества натуральных экспериментов, для нахождения основных закономерностей при описании теплофизических свойств при нагреве [3, 4]. Комплексное исследование ТФС увеличивается из-за физико-химических превращений, которые происходят при воздействии на сырье высоких температур в химико-энерготехнологических процессах сушки, обжига, спекания [5, 6]. Решение этих задач требует комплекс-

ного подхода к экспериментам по измерению свойств, учитывающего влияние всех факторов на ТФС, а также принятие во внимание композитной структуры фосфоритов [7, 8]. Имеющиеся экспериментальные данные по кинетике декарбонизации фосфоритов получены без учета структурных особенностей данного типа веществ [9]. Данные по ТФС фосфоритов получены лишь для многослойных засыпок без учета процессов диссоциации карбонатов, что имеет место в процессах обжига [10, 11]. Существующие методы измерения не учитывают особенностей, характерных для такого типа материалов, как фосфориты. Кинетика разложения карбонатов изучалась в режимах, близких к практическим скоростям нагрева

для обжиговых машин, т.е. вдали от равновесия [12]. Для изучения кинетики использовалась автоматизированная термовесовая установка [13]. Подробное описание методики эксперимента и анализ результатов приведен в [14]. В этой работе определялась температура отнесения при обработке эксперимента по измерению кинетических параметров в условиях неизотермичности образца, приведены результаты замеров убыли веса фосфоритов при скоростях нагрева, совпадающих со скоростями нагрева кусков на обжиговых машинах. Использована методика измерения ТФС с учетом химического реагирования отдельных составляющих материала в виде минеральных вкраплений в основную массу минерала [15]. Ограничения, которые необходимо принимать во внимание, сводятся к использованию образцов по размерам больше определенного минимального размера, позволяющего включить влияние реагирующих образований в образце и учесть структурную методику нагрева пробы для фиксации дериватограммы, а также комплексности подхода для одновременного измерения кинетических и теплофизических характеристик [16].

Методика эксперимента по определению ТФС в режиме монотонного нагрева базируется на сравнительном методе, использующим систему образцов материалов, из которых один имеет известные теплофизические свойства [17]. Теоретической основой сравнительных методов комплексного определения ТФС в первом приближении являются решения уравнений теплопроводности для системы тел простейшей геометрической формы [18]. Нами использовалась симметричная система пластин. В эксперименте измерялись температуры на поверхности системы образцов, перепады температур в измеряемом образце, располагающимся снаружи и в эталонном образце, который находился внутри. Из решения уравнения теплопроводности для многослойной пластины с симметричным нагревом и пренебрежением краевыми эффектами получаются зависимости для расчета теплопроводности [19]. Причем эти соотношения справедливы лишь для небольших разностей температуры в образцах. Поскольку малые перепады температур при скоростях нагрева, характерных для реальных условий, возможно реализовать лишь для тонких образцов, что исключает учет структуры реагирующих вкраплений, требуется подход, позволяющий преодолеть эти противоречия [19]. Поэтому решением проблемы представляется использование идентификации коэффициентов уравнения теплопроводности на основе решения обратной задачи теплопроводности. В качестве эталона использовался плавленный кварц, теплофизические свойства которого с достаточной степенью точности известны в широком диапазоне температур [20]. Достаточно до-

стоверные данные по ТФС фосфатного сырья в диапазоне температур, имеющим практическое значение, получены с применением методов монотонного нагрева и метода решения инверсной задачи теплопроводности, основанного на совместном решении уравнений теплопереноса и кинетики химических превращений с учетом наиболее существенных сопутствующих им явлений [21].

Обработка результатов эксперимента проводилась на основе решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности [22]. Результаты исследований ТФС широкого спектра фосфоритов позволили создать базу данных по свойствам в широком диапазоне температур и объемных долей компонентов. Для выявления основных закономерностей, которым подчиняется поведение фосфатного сырья необходимо иметь достаточный объем информации для диапазона изменения температуры, химического и минералогического состава по теплопроводности, теплоемкости, термическому расширению, электропроводности, химической кинетике [23]. Поскольку результаты экспериментальных исследований ТФС фосфоритов и кинетики декарбонизации составили основу других исследований, здесь рассматриваются лишь задачи математического и компьютерного моделирования при обработке эксперимента и обобщения основных зависимостей ТФС для практического диапазона температур и химического состава [24].

Рассматривается обратная задача теплопроводности для плоской пластины, когда по известному измеренному температурному полю определяются коэффициенты уравнения ρC_p , λ .

С учетом основных требований и допущений математическая формулировка задачи в одномерной постановке для плоского образца имеет вид:

$$\begin{cases} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - C_1^0 Q_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} - C_2^0 Q_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau}; \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) f_2(\alpha_2). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь: α – реакционная переменная, представляющая собой отношение $\alpha = 1 - G(\tau)/G_0$, где G_0 – количество карбонатного вещества, вступающего в реакцию, $G(\tau)$ – количество не прореагировавшего вещества за время τ , α_1 – степень превращения $MgCO_3$, α_2 – степень превращения $CaCO_3$, ρC_p , λ – теплофизические характеристики удельные теплоемкость и теплопроводность, зависящие от температуры и степеней превращения эндотермических реакций диссоциации карбонатов: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - Q_1$ и

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2$, где $Q_1 = 1.21 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2 = 1.78 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 , C_1^0, C_2^0 – теплоемкости веществ прореагировавших карбонатов, E_1, E_2 – энергии активации диссоциации карбонатов, k_{01}, k_{02} – предэкспоненциальные множители, x – координата по толщине пластины с полутолщиной X , $x \in [-X; X]$; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, ρ – плотность.

Влияние на макрокинетику термического разложения карбонатов, учитывалась с помощью распространенной зависимости: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, где n – число, определяемое экспериментально для конкретного фосфатного сырья.

Система уравнений решалась численно при наличии следующих краевых условий:

– начальные условия:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0, \quad (2)$$

– граничные условиями первого рода:

$$T(X, \tau) = T_1(\tau); \quad T(-X, \tau) = T_2(\tau), \quad (3)$$

где: T_1, T_2 – температуры на поверхностях неограниченной пластины, T_0 – начальная температура пластины. Решение приведенной системы уравнений осуществлялось методом прогонки по неявной конечно-разностной схеме, с помощью разработанной авторами в Си++ компьютерной модели.

В качестве критерия оптимальности принято наименьшее отклонение рассчитанной температуры $T(x, \tau)$ от заданной $T^*(x, \tau)$. Задача в такой постановке эквивалентна обратной коэффициентной задаче, для отыскания теплофизических характеристик материалов $\rho C_p, \lambda$. Вообще говоря, обратные задачи являются некорректно поставленными, поэтому необходимо применение регуляризирующих алгоритмов. В данной компьютерной модели использован принцип естественной регуляризации, основанный на демпфирующих свойствах итерационных вычислительных алгоритмов.

Инверсная задача теплопроводности ставит целью определить ρC_p и λ из условия минимума отклонения значений температуры полученной в натурном эксперименте $T^*(x, \tau)$ и рассчитанных $T(x, \tau)$ для всего временного диапазона и толщины пластины. Однако дискретизируя временной интервал, можно минимизировать отклонения температур на каждом временном слое τ_j и относить полученные результаты по теплофизиче-

ским характеристикам к средней температуре в образце в данный момент времени.

В качестве критерия принимается минимум функционала $\Phi(\rho C_p; \lambda)$, а на каждом временном слое $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$

$$\Phi_j(\rho C_p; \lambda) = \sqrt{\sum_i [T(x_i, \tau_j) - T^*(x_i, \tau_j)]^2} \rightarrow \min.$$

Минимизация $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$ осуществлялась методом деформируемого многогранника, точнее его модификацией для задач с ограничениями методом скользящего допуска, несколько более сложным по сравнению с прямым поиском, но оказавшимся весьма эффективным и легко осуществляемым на ЭВМ. Алгоритм скользящего допуска позволяет улучшить определение значений целевой функции как за счет информации, получаемой в допустимых точках пространства решений, так и за счет информации, которую удается получить при прохождении через некоторые точки, лежащие вне допустимой области, но являющимися близкими к допустимым.

При практической реализации на ЭВМ большинства методов нелинейного программирования значительная доля машинного времени тратится на то, чтобы обеспечить строгое выполнение требований допустимости [25].

Алгоритм скользящего допуска с оптимизацией по методу деформируемого многогранника реализован при решении обратной задачи теплопроводности. Причем, в силу условий конкретного термохимического процесса, на $\rho C_p, \lambda$ и α были наложены следующие ограничения: $0 < \lambda < 5$; $0 < \rho C_p < 5 \times 10^{-6}$; $0 < \alpha < 1$. Для увеличения скорости процедуры минимизации невязки на каждом последующем временном шаге, в качестве начальной точки поиска принималась точка минимума, найденная на предыдущем временном слое.

Алгоритм решения инверсной задачи теплопроводности приведен ниже.

1. Исходные данные: температурное поле $T^*(x_i, \tau_j)$ по результатам эксперимента, значения теплового потока на границе на рассматриваемом временном интервале, толщина измерительного участка в исследуемом образце, координаты заданной термодатчик и их количество, значения кинетических констант для реакций декарбонизации, время эксперимента.

2. Задание начальной точки $(\rho C_p^0; \lambda^0)$ для задачи минимизации функционала $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$, т.е. исходных значений теплоемкости ρC_p^0 и теплопроводности. λ^0 .

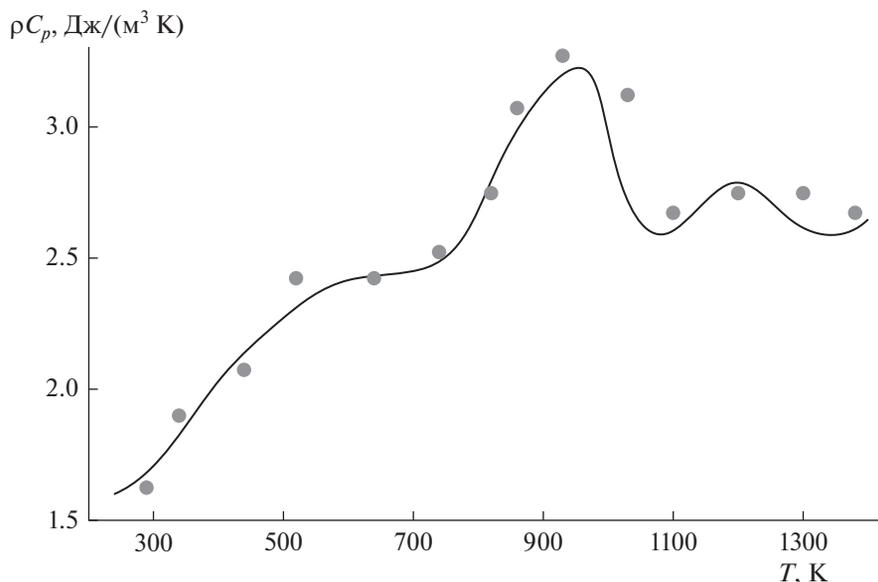


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры.

3. Цикл по времени τ_j .

4. Обращение к программе минимизации методом скользящего допуска из начальной точки.

5. Начало работы подпрограммы минимизации.

6. Обращение к подпрограмме решения уравнения теплопроводности с химической реакцией методом конечных разностей и получение температурного поля для данного временного интервала $T(x, \tau_j)$.

7. Расчет значения функционала для данного временного интервала $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$.

8. Окончание работы подпрограммы минимизации при выполнении необходимого критерия.

9. Восстановление новой начальной точки значениями $(\rho C_p^0; \lambda^0)$ в точке минимума функционала.

10. Вывод значений коэффициентов и средней по толщине пластины температуры.

11. Конец цикла по времени.

12. Завершение работы программы.

Решение задачи программно реализовано на языке C++.

Для проверки работоспособности алгоритма оптимизации проводились многочисленные численные эксперименты.

Решением прямой задачи, где ρC_p и λ взяты из натуральных экспериментов по исследованию ТФС фосфоритов и являются функциями температуры, получено распределение температуры $T^*(x_i, \tau_j)$.

Значения теплофизических характеристик, полученных в вычислительном эксперименте методом решения обратной задачи теплопроводности по разработанной программе, представлены на рис. 1 и 2 и совпадают с экспериментальными данными для конкретного фосфоритного материала.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что исходная теплопроводность и характер ее изменения в процессе нагрева значительно отличаются для различных руд и пород. Термически активируемые процессы существенно влияют на температурную зависимость ТФС. Исследования фосфатного сырья показывают, что измельчение и последующая грануляция материала приводят к значительным изменениям, как абсолютных значений теплопроводности, так и ее температурной зависимости. Так, теплопроводность окомкованного фосфатного сырья в пять раз ниже, чем у аналогичного по составу кускового материала при той же температуре.

Результаты исследований позволяют сделать следующие основные выводы:

- значения коэффициентов исходной теплопроводности фосфоросодержащих руд и пород существенно отличаются (объясняется их различным химическим составом и особенностями композиционной структуры);

- при нагреве под действием ряда физико-химических и структурных превращений теплопроводность материалов претерпевает значительные изменения;

- твердофазные взаимодействия между различными материалами с образованием изоморф-

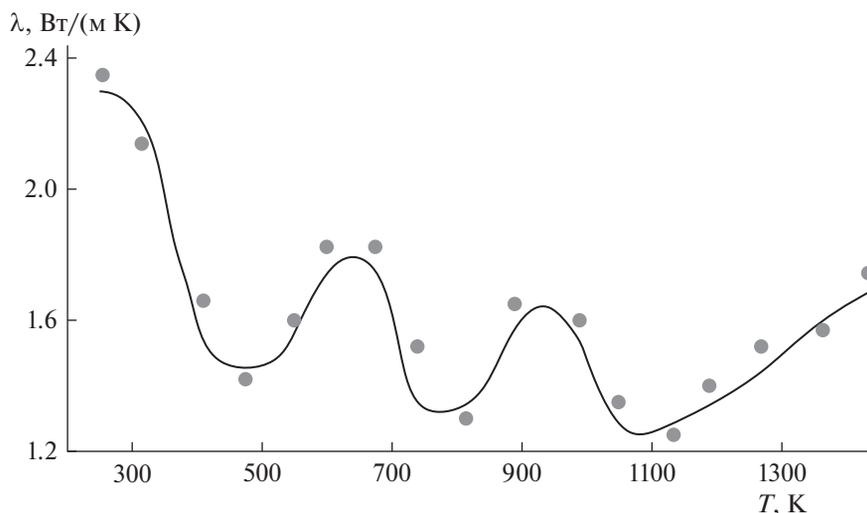


Рис. 2. Зависимость теплопроводности от температуры.

ных и аморфных фаз и связанные с этими процессами структурные превращения способствуют повышению теплопроводности.

ТФС фосфоритов необходимы для моделирования и количественных расчетов электротермических аппаратов, а также при разработке новых технологических систем термической обработки фосфатного сырья.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Раздел статьи посвященный разработке методики проведения экспериментов по определению теплофизических свойств фосфоритов в режиме монотонного нагрева выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

Раздел по обработке результатов экспериментов и разработке алгоритма решения инверсной задачи теплопроводности выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

α	степень реагирования реакции декарбонизации
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/м К
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, с
T	температура, К
x	координата
C	теплоемкость, Дж/(кг К)
G	количество прореагировавшего вещества, моль
E	энергия активации, Дж/моль

k_0 предэкспоненциальный множитель, с⁻¹

ИНДЕКСЫ

i номер компонента в смеси

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendelevov Communications*. 2021. 31(5). P. 593–604.
2. Цирлин А.М., Гагарина Л.Г., Балунов А.И. Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 347–358.
3. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г. Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 154–187.
4. Мешалкин В.П., Дли М.И., Пучков А.Ю., Бобков В.И., Казак А.С. Программное обеспечение эффективных химических технологий переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 496. № 1. С. 48–54.
5. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
6. Борисов В.В., Курилин С.П., Луферов В.С. Нечеткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 27–38.
7. Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P., Morgunova E.V. Scientific basis of effective energy resource use and environmentally safe processing of

- phosphorus-containing manufacturing waste of ore-dressing barrows and processing enterprises // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. Т. 20. № 10. С. 2209–2221.
8. *Курилин С.П., Соколов А.М., Прокимнов Н.Н.* Компьютерная программа для эксплуатационной диагностики электромеханических систем на основе топологического подхода // *Прикладная информатика*. 2021. Т. 16. № 4(94). С. 62–73.
 9. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. Т. 12. № 17. С. 3376.
 10. *Мешалкин В.П., Панченко С.В., Бобков В.И., Дли М.И.* Анализ теплофизических и химико-технологических свойств отходов горно-обогатительных комбинатов // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. Т. 54. № 1. С. 30–37.
 11. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С.* Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $LU_2O_3-2HFO_2$ // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 500. № 1. С. 84–88.
 12. *Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С., Иванов В.К.* Теплоемкость и термическое расширение М-ортогантала тербия // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 499. № 1. С. 63–65.
 13. *Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M.* Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. № 1. P. 265–271.
 14. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 55–68.
 15. *Буткарев А.А., Вербьло С.Н., Бессмертный Е.А., Буткарева Е.А.* Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552 м² // *Сталь*. 2020. № 5. С. 7–13.
 16. *Wang, S., Guo, Y., Zheng, F., Chen, F., Yang, L.* Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // *Powder Technology*. 2020. 376. P. 126–135.
 17. *Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // *Powder Technology*. 2021. 380. P. 408–420.
 18. *Belyakov N.V., Nikolina N.V.* Plant protection technologies: From advanced to innovative // *J. Physics: Conference Series*. 2021. 1942(1). 012072.
 19. *Kurilin S., Fedulov Y., Sokolov A.* Scientific Substantiation of Topological Diagnostics Methods of Electrical Equipment, 2021 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM), 2021. P. 288–293. <https://doi.org/10.1109/ICIEAM51226.2021.9446356>.
 20. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
 21. *Кольцов Н.И.* Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом безградиентном химическом реакторе // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 210–215.
 22. *Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu, Shuting Zhang.* Construction of a New Type of Coal Moisture Control Device Based on the Characteristic of Indirect Drying Process of Coking Coal // *Energies* 2020. 13(16). 4162. <https://doi.org/10.3390/en13164162>
 23. *Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A., Ławińska K., Olejnik T.P.* Bench Tests and CFD Simulations of Liquid–Gas Phase Separation Modeling with Simultaneous Liquid Transport and Mechanical Foam Destruction // *Energies* 2021. 14(6). 1740. <https://doi.org/10.3390/en14061740>
 24. *Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K., Semenovykh M.A.* Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles // *Russian Physics J.* 2021. 63(9). P. 1590–1595.
 25. *Zhu X., Ji Y.* A digital twin–driven method for online quality control in process industry // *International J. Advanced Manufacturing Technology*. 2022. 119(5–6). P. 3045–3064

УДК 660:51.001.57+66

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ В ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ АЦЕТОН–МЕТАНОЛ ОТ СОСТАВА ПИТАНИЯ

© 2023 г. А. С. Бурачук^{а, *}, Е. А. Анохина^а, А. В. Тимошенко^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), пр. Вернадского 78, Москва, 119571 Россия

*e-mail: anton@burachuk.com

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 17.12.2022 г.

Принята к публикации 17.12.2022 г.

Рассмотрено применение тепловых насосов в экстрактивной ректификации на примере смеси ацетон–метанол. Исследована зависимость эффективности их применения от состава исходной смеси. Установлено, что наиболее эффективной во всем исследованном диапазоне составов питания является схема с тепловым насосом, в которой сжатый паровой поток верха колонны регенерации обогревает куб этой же колонны. Предложен показатель оценки энергосбережения, на основе которого сформулирован ряд условий эффективности применения тепловых насосов как в экстрактивной ректификации, так и в ректификации в целом. Исходя из полученных результатов, предложен алгоритм предварительной дискриминации вариантов ректификационных схем с тепловыми насосами.

Ключевые слова: тепловой насос, экстрактивная ректификация, энергосбережение

DOI: 10.31857/S0040357123010025, **EDN:** BLXLQF

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон и метанол находят широкое применение в химической промышленности в качестве растворителей [1]. В бинарной системе ацетон–метанол имеется азеотроп с минимумом температуры кипения при содержании ацетона, равном 86.3 мас. %. Для разделения данной смеси требуется применение специальных методов ректификации, основанных на принципе перераспределения полей концентраций между областями разделения [2]. Одним из таких методов является экстрактивная ректификация (ЭР) с водой в качестве разделяющего агента (РА) [1, 3], схема процесса представлена на рис. 1.

Ректификация – один из основных процессов разделения смесей в химической промышленности. Несмотря на ряд преимуществ перед другими методами разделения, ректификация имеет такие недостатки, как высокие капитальные затраты и большие эксплуатационные расходы из-за низкого КПД.

Тепловые насосы (ТН), позволяющие использовать низкопотенциальную тепловую энергию паров верха колонны, относятся к современным способам снижения энергопотребления. Существует несколько типов ТН, применимых в ректификации [4, 5]. В работе [6] показано, что наи-

более целесообразно использовать механический (компрессорный) тепловой насос открытого типа (direct mechanical vapor recompression, MVR).

Авторами [7] исследована эффективность применения механических тепловых насосов в процессе экстрактивной ректификации смеси

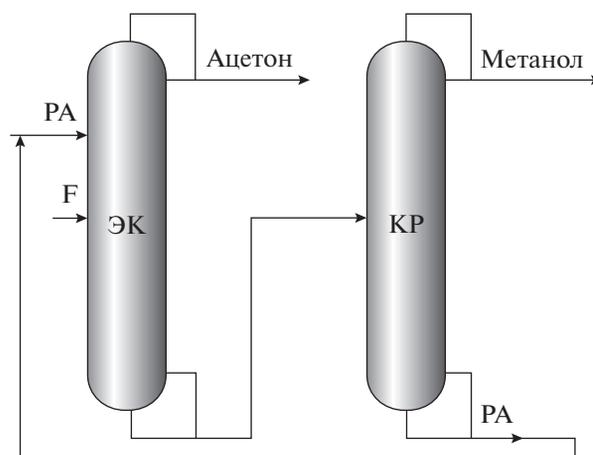


Рис. 1. Принципиальная схема ЭР смеси ацетон–метанол. ЭК – колонна ЭР; КР – колонна регенерации РА. Поток РА – разделяющий агент (вода); F – исходная смесь.

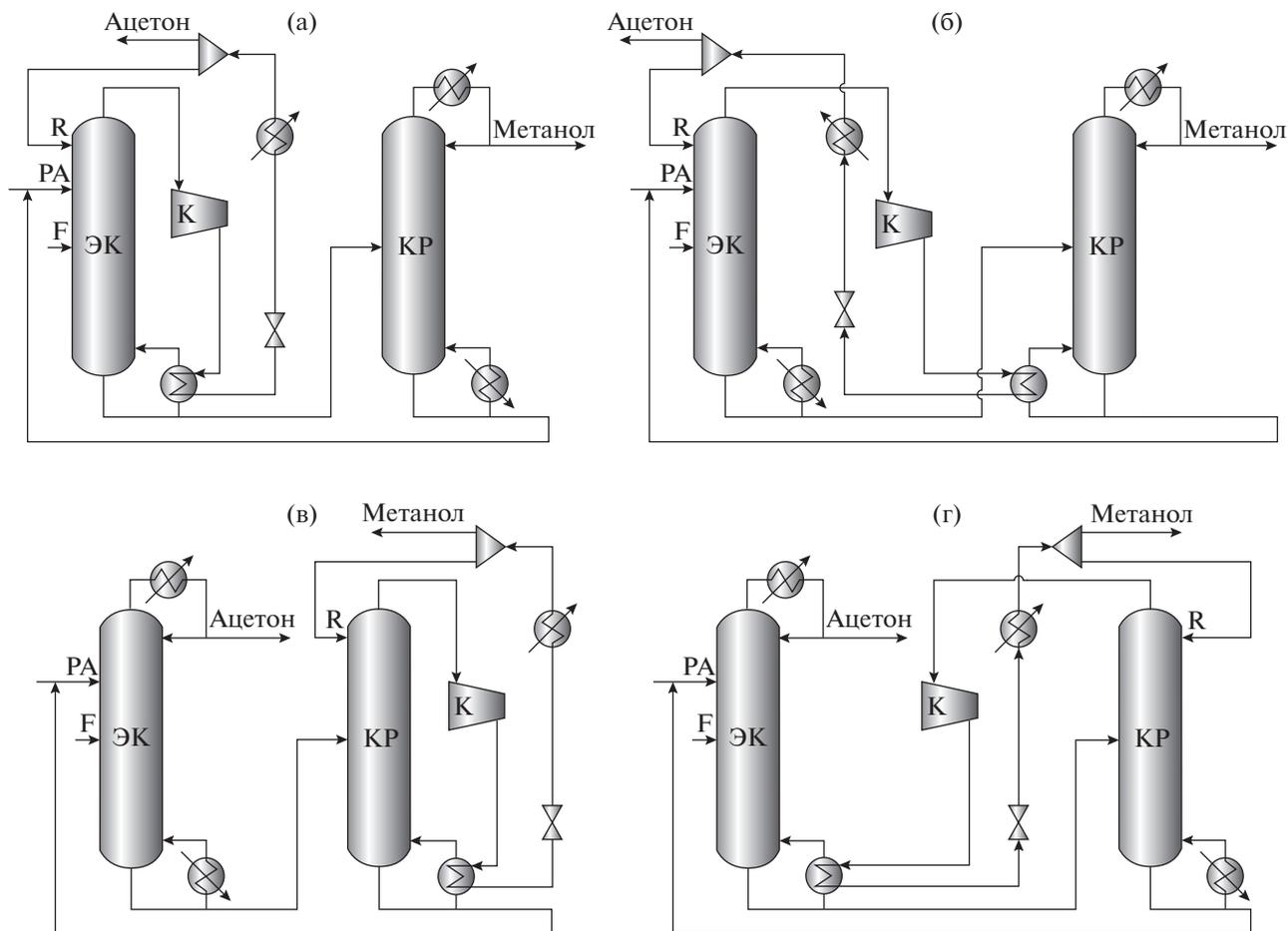


Рис. 2. Принципиальные схемы ЭР с ТН: (а) ЭК-ЭК, (б) ЭК-КР, (в) КР-КР, (г) КР-ЭК. Аппараты: ЭК – колонна ЭР; КР – колонна регенерации; К – компрессор. Поток: РА – разделяющий агент; F – исходная смесь; R – флегма.

ацетон–метанол. Снижение энергозатрат при использовании варианта с рекомпрессией пара составляет 40% в сравнении с традиционной схемой. В работе [8] определена эффективность применения ТН различного типа в ЭР смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с *n*-бутилпропионатом в качестве РА. Снижение энергопотребления за счет использования схемы с внешним тепловым насосом открытого типа составляет 39.6%, с внутренним – 44%.

Несмотря на активные исследования в области применения тепловых насосов в процессах ректификации, на данный момент имеется недостаточно информации о зависимости эффективности применения ТН от состава исходной смеси.

Цель данной работы – изучить влияние состава потока питания на эффективность применения тепловых насосов в двухколонной схеме экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол с водой в качестве разделяющего агента.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для двухколонной схемы ЭР нами рассмотрены 4 варианта организации контура теплового насоса открытого типа (рис. 2), при которых сжатый паровой поток

1. верха колонны экстрактивной ректификации (ЭК) обогревает

- а. куб этой же колонны (ЭК-ЭК),
- б. куб колонны регенерации КР (ЭК-КР);

2. верха колонны регенерации (КР) направляется на обогрев

- в. куба этой же колонны (КР-КР),
- г. куба колонны ЭР (КР-ЭК).

Для моделирования парожидкостного равновесия (ПЖР) разделяемой смеси в программном комплексе Aspen Plus V10 выбрана модель NRTL-RK с применением корреляции Антуана для описания зависимости давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры. Параметры уравнения NRTL-RK взяты из базы данных Aspen Plus (табл. 1), коэффициенты корреляции Антуана

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия NRTL-RK

Комп. <i>i</i>	Комп. <i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	C_{ij}
Ацетон	Метанол	0	0	88.3797	126.178	0.3
Ацетон	Вода	-3.08	7.9385	1203.73	-2099.67	0.3
Метанол	Вода	-2.63	4.8241	828.387	-1329.54	0.3

Таблица 2. Параметры уравнения Антуана (P в мм рт. ст., t в °C)

	C_1	C_2	C_3	C_8	C_9
Ацетон	16.84898	-3029.45	240.479	-32.22	234.95
Метанол	18.61419	-3639.14	239.096	-15.99	199.45
Вода	18.549	-3968.83	233.08	0.01	373.98

на (табл. 2) из работы [9]. Сравнение с экспериментальными [10–12] данными показало, что средние про трем бинарным составляющим относительные ошибки описания состава паровой фазы и температуры кипения равны 1.07 и 0.48%, соответственно.

С помощью подсистемы термодинамического моделирования программного комплекса Aspen Plus V10 были построены диаграммы состояний компонентов системы: ацетона и метанола.

Анализ хода линий постоянных энтропий на диаграммах показывает, что пары ацетона и метанола при сжатии от $P_{\text{верх}} = 101.3$ кПа перегреваются. Следовательно, в кипятильник контура ТН (КК) будет поступать перегретый пар, что окажет влияние на расчет и оптимизацию теплообменника.

Известно, что мощность компрессора $W_{\text{комп}}$ (Вт) равна произведению массового расхода сжимаемого пара $G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$ (кг/с) на изменение его удельной энтальпии Δh_{AB} (удельной мощности $w_{\text{уд}}$, Дж кг⁻¹):

$$W_{\text{комп}} = G_{\text{пар}}^{\text{комп}} w_{\text{уд}}. \quad (1)$$

Удельное значение мощности компрессора $w_{\text{уд}}$ удобно использовать при анализе свойств сжимаемых паров.

В табл. 3 приведены расчетные данные по зависимости свойств паров ацетона и метанола от удельной мощности компрессора. Видно, что при заданном значении $w_{\text{уд}}$ сжатый пар метанола способен передать в кипятильнике значительно большее количество теплоты $q_{\text{пар}}$, чем пар ацетона, но для достижения требуемой температуры конденсации $t_{\text{конд}}$ паров метанола необходимо затратить и большую удельную мощность. Например, для достижения $t_{\text{конд}} = 115^\circ\text{C}$ пара метанола необходима удельная мощность компрессора, равная 235.5 кДж кг⁻¹, пара ацетона – 115.2 кДж кг⁻¹.

Поскольку в кипятильник поступает перегретый пар, то в нем будет наблюдаться две зоны теплообмена, связанные с охлаждением пара и последующей конденсацией.

Исходя из того, что количество теплоты, которое рабочее тело способно сообщить кубу колонны, можно выразить как:

$$Q_{\text{гор}} = G_{\text{пар}}^{\text{комп}} (\Delta h_{\text{охл}} + r_{\text{пар}}) = G_{\text{пар}}^{\text{комп}} q_{\text{пар}}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{гор}}$ – тепловая нагрузка стока тепла (Вт), $G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$ – массовый расход сжимаемого в компрессоре рабочего тела (кг/с), $\Delta h_{\text{охл}}$ – удельная теплота охлаждения перегретого пара (Дж кг⁻¹), $r_{\text{пар}}$ – удельная теплота конденсации пара (Дж кг⁻¹), $q_{\text{пар}}$ – полная удельная теплота рабочего тела (Дж кг⁻¹), сообщаемая стоку тепла,

а уравнение стационарной теплопередачи двухзонного кипятильника имеет вид:

$$Q_{\text{КК}} = Q_{\text{I}} + Q_{\text{II}} = k_{\text{I}} F_{\text{I}} \Delta_{\text{ср I}} + k_{\text{II}} F_{\text{II}} \Delta_{\text{ср II}}, \quad (3)$$

где $Q_{\text{КК}}$ – тепловая нагрузка кипятильника-конденсатора (Вт), F – площадь теплообмена (м²), $\Delta_{\text{ср}}$ – средний температурный напор (К), k – коэффициент теплопередачи (Вт м⁻² К⁻¹), I – зона охлаждения перегретого пара, II – зона конденсации.

Получим:

$$Q_{\text{КК}} = k_{\text{I}} F_{\text{I}} \Delta_{\text{ср I}} + k_{\text{II}} F_{\text{II}} \Delta_{\text{ср II}} = G_{\text{пар}}^{\text{комп}} (\Delta h_{\text{охл}} + r_{\text{пар}}). \quad (4)$$

Поскольку стоимость компрессора на порядок выше стоимости теплообменных устройств, а широко применяемые функции оценки капитальных затрат на установку компрессора [13] зависят от единственной переменной – $W_{\text{комп}}$, то площадь теплообмена F следует выбирать из соображений минимизации давления на выходе из компрессора $P_{\text{комп}}$. Иными словами, $P_{\text{комп}}$ необходимо выбирать таким образом, чтобы температу-

Таблица 3. Зависимость свойств паров ацетона и метанола от удельной мощности компрессора (давление насыщенных паров рабочих тел на входе 101.3 кПа)

$w_{уд}, \text{кДж кг}^{-1}$	Ацетон	40	70	100	115.2
	Метанол				235.5
$P, \text{кПа}$	Ацетон	186.6	289.8	445.0	551.4
	Метанол	140.1	176.7	221.0	557.9
$t_{конд}, \text{С}$	Ацетон	74.9	90.1	106.3	115.0
	Метанол	73.0	79.3	85.7	
$r_{пар}, \text{кДж кг}^{-1}$	Ацетон	492.4	476.9	458.5	447.8
	Метанол	1083.4	1069.6	1055.1	980.4
$\Delta h_{охл}, \text{кДж кг}^{-1}$	Ацетон	15.8	26.3	35.5	39.8
	Метанол	28.7	50.2	71.8	170.2
$q_{пар}, \text{кДж кг}^{-1}$	Ацетон	508.2	503.2	494.0	487.6
	Метанол	1112.1	1119.8	1126.9	1150.6

ра конденсации сжатого пара обеспечивала минимально достаточную движущую силу теплообмена в зоне конденсации $\Delta_{ср II}$. Это условие позволяет также корректно сравнивать схемы ректификации с ТН, отличающиеся конфигурацией и составом исходной смеси.

Поскольку поток пара верха колонны $G_{пар}^{вверх}$:

$$G_{пар}^{вверх} = (RR + 1)G_D, \quad (5)$$

где RR – флегмовое число, G_D – массовый расход дистиллята,

а

$$Q_{кип} = G_{пар}^W r_W = G_W VR r_W, \quad (6)$$

где $G_{пар}^W$ – поток пара, генерируемый кипятильником (кг/с), G_W – поток кубового продукта (кг/с), VR – паровое число колонны, r_W – удельная теплота парообразования кубового продукта (Дж кг^{-1}), то при замене горячего теплоносителя (например, греющего пара) на сжатый пар верха колонны можно предложить объединяющий свойства сжимаемого пара и общие для процесса ректификации параметры показатель $G_{пар}^{треб}$ – требуемое количество пара верха колонны для обеспечения $Q_{кип}$:

$$G_{пар}^{треб} = \frac{Q_{кип}}{q_{пар}} = \frac{G_W VR r_W}{q_{пар}}, \quad (7)$$

где $G_{пар}^{треб}$ – требуемый поток пара (кг/с) для полной замены традиционного кипятильника колонны $Q_{кип}$ (Вт), $q_{пар}$ – полная удельная теплота сжимаемого пара (Дж кг^{-1}), сообщаемая кубу колонны в кипятильнике-конденсаторе (для КК с

одной зоной теплообмена – зоной конденсации – $q_{пар} = r_{пар}$).

Очевидно, что кроме равенства $G_{пар}^{треб} = G_{пар}^{вверх}$, может наблюдаться как недостаток, так и избыток парового потока верха колонны по отношению к потоку пара, требуемого для полного обогрева куба. В этих случаях потребуются либо установка дополнительного кипятильника, либо компрессии будет подвергаться только часть парового потока верха колонны.

Для оценки энергетических затрат в схемах с применением тепловых насосов в процессах ректификации часто применяется показатель приведенного энергопотребления $Q_{прив}$ (8), предложенный в [14].

$$Q_{прив} = 3W_{комп} + Q_{кип}, \quad (8)$$

где $W_{комп}$ – мощность компрессора, $Q_{кип}$ – тепловая нагрузка кипятильника.

Коэффициент 3 при $W_{комп}$, отражает разницу в стоимости между электроэнергией и тепловой энергией и может корректироваться в зависимости от цен на энергоресурсы в конкретном регионе. Выражение (8) описывает только работу одного контура ТН и не учитывает затраты на хладагент.

Можно предложить более точное и универсальное выражение оценки приведенных энергетических затрат схем ректификации с ТН $Q_{прив ТН}$, способное учитывать наличие в схеме нескольких ректификационных колонн (источников и стоков тепла) и дополнительных аппаратов (например, подогревателей пара, дополнительных кипятильников и конденсаторов), а также соотношение стоимостей энергоносителей.

$$Q_{\text{прив.ТН}} = \sum_k^n Q_{\text{кип } n} + b \sum_k^m Q_{\text{конд } m} + \sum_{i=1}^k (aW_{\text{компи}} + Q_{\text{подогрев } i} + Q_{\text{доп.кип } i} + bQ_{\text{доп.конд } i}), \quad (9)$$

где n и m – количество кипятильников и конденсаторов ректификационной схемы, соответственно, k – количество контуров ТН, $\sum_k^n Q_{\text{кип } n}$ и $\sum_k^m Q_{\text{конд } m}$ – суммарная тепловая нагрузка кипятильников и конденсаторов колонн вне контуров ТН, соответственно; $W_{\text{комп}}$ – мощность компрессора; $Q_{\text{подогрев}}$ – энергопотребление подогревателя пара верха колонны; $Q_{\text{доп.кип}}$ – тепловая нагрузка дополнительного кипятильника; $Q_{\text{доп.конд}}$ – количество тепла, отводимое дополнительным конденсатором; a и b – коэффициенты стоимости электроэнергии и оборотной воды (холодного теплоносителя), соответственно.

При применении k контуров ТН в ректификационной схеме с n кипятильниками и m конденсаторами слагаемые $\sum_k^n Q_{\text{кип } n}$ и $b \sum_k^m Q_{\text{конд } m}$ отражают энергопотребление традиционных, неохваченных контурами тепловых насосов кипятильников

и конденсаторов. Слагаемое $Q_{\text{подогрев}}$ появляется в (9) при применении рабочих тел, сжатие которых приводит к образованию парожидкостной смеси на выходе из компрессора.

Коэффициенты a и b определяются как отношения стоимости единицы электроэнергии $EC_{\text{эл}}$ и оборотной воды $EC_{\text{об.вода}}$ к стоимости греющего пара $EC_{\text{гр. пар.}}$, соответственно.

$$a = \frac{EC_{\text{эл}}}{EC_{\text{гр. пар.}}}; \quad b = \frac{EC_{\text{об.вода}}}{EC_{\text{гр. пар.}}}. \quad (10)$$

Аналогично (9) запишем выражение для расчета приведенных энергетических затрат исходной ректификационной схемы (11), которая будет преобразована в схему с ТН.

$$Q_{\text{прив.исх.}} = \sum_{i=1}^n Q_{\text{кип } i} + b \sum_{j=1}^m Q_{\text{конд } j}, \quad (11)$$

где $\sum_{i=1}^n Q_{\text{кип } i}$ и $\sum_{j=1}^m Q_{\text{конд } j}$ – суммы энергопотребления всех кипятильников и конденсаторов, соответственно.

Отсюда легко получить общее выражение, описывающее энергосбережение – снижение приведенных энергетических затрат, – в технологической схеме с ТН по сравнению с исходной схемой:

$$S_{Q_{\text{прив}}} = \frac{Q_{\text{прив.исх.}} - Q_{\text{прив.ТН}}}{Q_{\text{прив.исх.}}} \times 100\% = \frac{\sum_1^k Q_{\text{кип } k} + b \sum_1^k Q_{\text{конд } k} - \sum_{i=1}^k (aW_{\text{компи}} + Q_{\text{доп.кип } i} + bQ_{\text{доп.конд } i})}{Q_{\text{прив.исх.}}} \times 100\%, \quad (12)$$

где $\sum_1^k Q_{\text{кип } k}$ и $\sum_1^k Q_{\text{конд } k}$ – энергопотребление заменяемых тепловым насосом кипятильников и конденсаторов, соответственно.

Анализ (12) позволяет определить ряд критериев оптимальности ректификационных схем с ТН.

Обозначим $H \equiv (aW_{\text{комп}} + Q_{\text{доп.кип}} + bQ_{\text{доп.конд}})$. Ясно, что чем меньше значение $H \equiv (aW_{\text{комп}} + Q_{\text{доп.кип}} + bQ_{\text{доп.конд}})$, тем выше эффективность, предлагаемого решения. При этом, учитывая различные варианты количества сжимаемого в ТН пара, можно получить:

$$H = \begin{cases} G_{\text{пар}}^{\text{верх}} (aw_{\text{уд}} + br_{\text{верх}} v_f) + r_{\text{конд}} (G_{\text{пар}}^{\text{треб}} - G_{\text{пар}}^{\text{верх}}), & G_{\text{пар}}^{\text{треб}} > G_{\text{пар}}^{\text{верх}} \\ G_{\text{пар}}^{\text{верх}} (aw_{\text{уд}} + br_{\text{верх}} v_f), & G_{\text{пар}}^{\text{треб}} = G_{\text{пар}}^{\text{верх}} \\ G_{\text{пар}}^{\text{треб}} (aw_{\text{уд}} + br_{\text{верх}} v_f) + br_{\text{верх}} (G_{\text{пар}}^{\text{верх}} - G_{\text{пар}}^{\text{треб}}), & G_{\text{пар}}^{\text{треб}} < G_{\text{пар}}^{\text{верх}} \end{cases}, \quad (13)$$

где $r_{\text{верх}}$ – удельная теплота конденсации сжимаемого пара на выходе из колонны, $r_{\text{конд}}$ – удельная теплота конденсации сжимаемого пара в КК, v_f – массовая доля пара после дросселирования до $P_{\text{верх}}$, $w_{\text{уд}}$ – удельная мощность компрессора на сжатие от $P_{\text{верх}}$ до $P_{\text{комп}}$.

При условии $G_{\text{пар}}^{\text{треб}} > G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ требуются установка дополнительного кипятильника $Q_{\text{кип. доп.}}$. Очевидно, чем большее значение $Q_{\text{доп. кип}}$ требуется, тем меньше экономия операционных затрат.

При избытке потока пара верха колонны ($G_{\text{пар}}^{\text{верх}} > G_{\text{пар}}^{\text{треб.}}$, $Q_{\text{доп. кип}} = 0$) требуется дополнительный конденсатор с нагрузкой $Q_{\text{доп. конд}}$, что также ведет к снижению $S_{Q_{\text{прив}}}$. Стоимость наиболее широко используемых хладагентов таких как оборотная вода или атмосферный воздух существенно ниже, чем греющего пара (коэффициент $b < 1$), из чего можно сделать вывод, что, при прочих равных условиях, схемы с байпасом пара энергоэффективнее схем с дополнительным кипятильником.

В случае $G_{\text{пар}}^{\text{треб}} = G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ достигается наибольшее снижение эксплуатационных затрат, т.к. H минимально.

Запишем выражение (12) для варианта схемы с одним ТН при условии $G_{\text{пар}}^{\text{треб}} = G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$:

$$S_{Q_{\text{прив}}} = \frac{Q_{\text{КК}} + bQ_{\text{конд}}(1 - v_f) - aW_{\text{комп}}}{Q_{\text{прив. исх}}} \times 100\% = \frac{G_{\text{пар}}^{\text{верх}}(r_{\text{конд}} + br_{\text{верх}}(1 - v_f) - aw_{\text{уд}})}{Q_{\text{прив. исх}}} \times 100\%. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет определить еще 2 условия, при которых достигаются высокие значения критерия $S_{Q_{\text{прив}}}$. Первое условие является следствием изменения коэффициента преобразования тепла и работы в термодинамическом цикле ($\text{COP}_{\text{ТН}}$) [4] – чем больше нагрузка источника $Q_{\text{конд}}$ и стока $Q_{\text{КК}}$ тепла и чем меньше требуемая мощность компрессора $W_{\text{комп}}$, тем выше коэффициент преобразования и существеннее снижение приведенной нагрузки относительно традиционной схемы (выше эффективность). Второе условие относится к свойствам сжимаемого пара: большая удельная теплота конденсации при меньшей удельной мощности компрессора приводит к большему значению $S_{Q_{\text{прив}}}$.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Традиционная схема ЭР

Проектно-поверочные расчеты схемы ЭР (рис. 1) проводились в программном комплексе Aspen Plus V10 на 1000 кг/ч исходной смеси ацетон-метанол пяти составов: 20, 35, 50, 65 и 86.3 мас. % ацетона. Качество продуктового потока ацетона задано 99.5 мас. % (ГОСТ 2768-84), метанола – 99.95 мас. % (ГОСТ 2222-95). Концентрация воды в потоках свежего и регенерированного РА составляла 99.9 мас. %.

Давление верхней части $P_{\text{верх}}$ ЭК и КР принято 101.3 кПа. Рассматривались реальные тарелки с КПД равным 0.65 и гидравлическим сопротивлением одной тарелки 0.5 кПа.

Для каждого из пяти составов проведена оптимизация традиционной схемы по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн Q_{Σ} (15) согласно алгоритму, представленному в работе [15]. Задача оптимизации решалась инструментами программного комплекса: Sensitivity Analysis и SQP Optimization.

$$Q_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n Q_{\text{кип}i}, \quad (15)$$

где n – общее число ректификационных колонн, i – номер колонны в схеме, $Q_{\text{кип}i}$ – нагрузка на кипятильник i -той колонны.

Для всех составов эффективность колонн схемы ЭР принята равной 58 тарелкам в ЭК и 38 тарелкам в КР, что соответствует оптимальным значениям, полученным при разделении потока питания, содержащего 50 мас. % ацетона. Температура входящего в колонну ЭР потока экстрактивного агента равна 60°C. Оптимальные параметры традиционных схем ЭР представлены в табл. 4.

Расчитан показатель приведенных энергозатрат $Q_{\text{прив. трад}}$ (11), с помощью Aspen Process Economic Analyzer V10 определены капитальные, эксплуатационные затраты и полные годовые затраты ТАС (16) схемы ЭР для каждого из пяти составов (табл. 5).

Значение ТАС (16) определено для периода эксплуатации установки 20 лет. Рабочий год составляет 8766 ч. Приняли, что горячим теплоносителем в традиционных кипятильниках является водяной пар при температуре 125°C, холодным в конденсаторах – оборотная вода с температурой 25°C, нагреваемая в процессе теплообмена до 30°C.

$$\text{ТАС} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{CC}_i}{\text{ОТ}} + \sum_{i=1}^n \text{OC}_i, \quad (16)$$

Таблица 4. Оптимальные параметры традиционной схемы ЭР для 5 составов исходной смеси

x_F , мас. % ацетона	20		35		50		65		86.3	
	ЭК	КР								
Колонна										
$N_{\text{общ.}}$	58	38	58	38	58	38	58	38	58	38
N_F	35	29	38	29	41	28	43	27	45	23
$N_{\text{РА}}$	18	—	20	—	23	—	25	—	28	—
$G_{\text{РА}}$, кг/ч	1047	—	935	—	973	—	1023	—	1056	—
G_D , кг/ч	200.9	800.1	351.7	649.9	502.4	499.6	653.2	349.5	867.3	136.1
G_W , кг/ч	1846.1	1046.0	1583.3	933.5	1470.6	970.9	1369.8	1020.3	1188.7	1052.6
RR	8.161	1.449	4.805	1.480	3.500	1.607	2.989	1.886	2.687	3.550
VR	0.433	0.940	0.538	0.868	0.611	0.679	0.710	0.504	0.859	0.299
$G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$, кг/ч	1840.3	1959.8	2041.5	1611.7	2260.8	1302.6	2605.6	1008.5	3197.4	619.3
$G_{\text{пар}}^{\text{И}}$, кг/ч	799.7	983.3	852.2	810.4	899.0	659.3	972.7	513.9	1021.6	314.3
$t_{\text{верха}}$, °C	56.13	64.51	56.13	64.51	56.13	64.51	56.13	64.51	56.13	64.51
t_W , °C	85.3	104.64	85.9	104.64	88.06	104.64	91.05	104.64	97.85	104.64
$Q_{\text{конд}}$, кВт	−264.2	−599.6	−293.2	−493.1	−324.5	−398.5	−374.5	−308.6	−459.5	−189.5
$Q_{\text{кип}}$, кВт	305.1	612.3	328.9	504.7	361.8	410.6	414.8	320.1	506.0	195.8
Q_{Σ} , кВт	917.4		833.6		772.4		734.9		701.8	

OT – срок эксплуатации установки в годах, $\sum_{i=1}^n CC_i$ – сумма капитальных затрат на аппараты, USD, $\sum_{i=1}^n OC_i$ – сумма эксплуатационных затрат, USD/год.

Конструктивные параметры колонн с тарелками клапанного типа (диаметр d и высота тарельчатой части H) определены с помощью Aspen Plus V10. Традиционные кипятильники и конденсаторы – противоточные кожухотрубные теплообменники. Выбор конденсаторов с площадью теплообмена менее 10 м² сделан в пользу типа “труба в трубе”. Для теплообменного оборудования приняты следующие коэффициенты теплопередачи k :

- от конденсирующегося пара к кипящей жидкости 1.2 кВт м⁻² К⁻¹;
- от конденсирующегося пара к жидкости 0.85 кВт м⁻² К⁻¹.

Расчет операционных затрат проведен исходя из следующих цен энергоносителей [16]:

- электричество $EC_{\text{эл}} = 77.50 \times 10^{-3}$ USD/кВт ч,
- оборотная вода $EC_{\text{об.вода}} = 5.17 \times 10^{-3}$ USD/кВт ч,
- греющий пар $EC_{\text{гр.пар}} = 27.92 \times 10^{-3}$ USD/кВт ч.

Коэффициенты расчета приведенных затрат (10) примут следующие значения: $a = 2.78$, $b = 0.185$. Тогда выражение для оценки приведенных затрат

традиционной двухколонной схемы ЭР будет иметь вид:

$$Q_{\text{прив. град}} = Q_{\text{кип1}} + Q_{\text{кип2}} + 0.185(Q_{\text{конд1}} + Q_{\text{конд2}}). \quad (17)$$

Для каждой из 5 традиционных схем ЭР (табл. 4) произведено моделирование 4 вариантов организации контура теплового насоса (рис. 2).

Порядок расчета включал следующие этапы:

1. Определяется температура конденсации сжатого пара $t_{\text{конд}}$, требуемая для обеспечения среднего температурного напора зоны конденсации КК. Для всех исследуемых схем принято $\Delta_{\text{ср II}} = 7^\circ\text{C}$.
2. Исходя из $t_{\text{конд}}$ определяется требуемое давление компрессора $P_{\text{комп}}$.
3. Рассчитывается полная удельная теплота сжатого пара $q_{\text{пар}}$.
4. По тепловой нагрузке заменяемого традиционного кипятильника $Q_{\text{кип}}$ рассчитывается значение $G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$ (7), сравнение которого с располагаемым потоком пара верха колонны $G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ дает информацию о необходимости установки дополнительного кипятильника или организации байпаса пара. Определяется значение потока пара $G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$, подаваемого в компрессор на сжатие.

Таблица 5. Экономические показатели традиционной схемы ЭР для 5 составов исходной смеси

x_F , мас. % ацетона	20		35		50		65		86.3	
	ЭК	КР	ЭК	КР	ЭК	КР	ЭК	КР	ЭК	КР
Колонна										
d , м	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.8	0.6	0.9	0.5
H , м	20.3	13.3	20.3	13.3	20.3	13.3	20.3	13.3	20.3	13.3
$CC_{\text{колонна}}$, 10^3 USD	155.6	98.9	155.6	98.9	166.7	77.9	166.7	77.9	179.7	70.8
Конденсатор										
$\Delta_{\text{ср}}^{\text{конд}}$, °C	28.5	37.0	28.5	37.0	28.6	37.0	28.6	37.0	28.6	37.0
$F_{\text{конд}}$, M^2	10.9	19.1	12.1	15.7	13.4	12.7	15.4	9.8	18.9	6.0
$CC_{\text{конд}}$, 10^3 USD	15.4	16.0	15.4	15.7	15.5	15.5	15.7	3.7	16.0	3.4
$OC_{\text{конд}}$, 10^3 USD/год	1.8	4.0	2.0	3.3	2.2	2.7	2.5	2.1	3.1	1.3
Кипятильник										
$\Delta_{\text{ср}}^{\text{кип}}$, °C	33.0	20.4	32.1	20.4	30.0	20.4	27.8	20.4	23.2	20.4
$F_{\text{кип}}$, M^2	7.7	25.1	8.5	20.7	10.0	16.8	12.4	13.1	18.2	8.0
$CC_{\text{кип}}$, 10^3 USD	20.3	31.7	20.7	28.5	21.5	25.8	23.0	23.4	26.7	20.5
$OC_{\text{кип}}$, 10^3 USD/год	74.7	149.9	80.5	123.5	88.6	100.5	101.5	78.3	123.8	47.9
$Q_{\text{прив. град}}$, кВт	1077.2		979.1		906.2		861.3		821.9	
ΣCC , 10^3 USD	337.8		334.8		322.9		310.3		317.1	
ΣOC , 10^3 USD/год	230.3		209.3		193.9		184.4		176.1	
TAC20, 10^3 USD/год	247.2		226.0		210.0		199.9		192.0	

5. Моделируется компрессор, сжимающий поток пара $G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$ при $P_{\text{верх}}$ до $P_{\text{комп}}$. Для всех схем значение коэффициента полезного действия компрессора принято равным 0.72. Определяется температура сжатого пара на выходе из компрессора $t_{\text{комп}}$.

6. Проводится моделирование кипятильника контура ТН. Исходя из известных температур теплоносителей и принятых коэффициентов теп-

лопередачи, рассчитывается общая площадь теплообмена $F_{\text{КК}}$.

7. Моделируются остальные элементы контура ТН: дроссельный клапан, дополнительный кипятильник (при необходимости), дополнительный конденсатор.

Исходя из вышеизложенного, критерий оценки снижения приведенных затрат $S_{Q_{\text{прив}}}$ относительно традиционной схемы ЭР (12) примет следующий вид:

$$S_{Q_{\text{прив}}} = \frac{Q_{\text{зам.кип}} + 0.185Q_{\text{зам.конд}} - (2.78W_{\text{комп}} + Q_{\text{доп.кип}} + 0.185Q_{\text{доп.конд}})}{Q_{\text{прив. град}}} \times 100\%, \quad (18)$$

где $Q_{\text{зам.кип}}$ и $Q_{\text{зам.конд}}$ – тепловые нагрузки кипятильника и конденсатора, заменяемых ТН.

Также для схем ЭР с ТН рассчитан показатель ТАС (16) на период эксплуатации 20 лет и его снижение относительно ТАС традиционной схемы при разделении смеси того же исходного состава $S_{\text{ТАС20}}$. Конструктивные параметры колонн остались без изменений. При моделировании кипятильника-конденсатора коэффициент теплопе-

редачи от перегретого пара к кипящей жидкости принят $0.27 \text{ кВт м}^{-2} \text{ К}^{-1}$.

Результаты расчета каждой конфигурации схем ЭР с ТН приведены в табл. 6–9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные зависимости, полученные в ходе исследования, представлены на рис.3. Результаты расчетов схем ЭР с ТН полностью согласуются с

Таблица 6. Рабочие параметры схемы ЭР с ТН в конфигурации ЭК-ЭК

x_F , мас. % ацетона	20	35	50	65	86.3
$t_{\text{конд}}$, °C	100.5	101.4	103.4	105.3	109.2
$P_{\text{комп}}$, кПа	383	393	414	435	479
$t_{\text{комп}}$, °C	121.5	122.8	125.4	127.9	132.7
$G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$, кг/ч	1840.3	2041.5	2260.8	2605.6	3197.4
$G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$, кг/ч	2207.4	2382.3	2627.2	3020.4	3706.3
$G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$, кг/ч	1840.3	2041.5	2260.8	2605.6	3197.4
Компрессор					
$W_{\text{комп}}$, кВт	46.2	52.3	60.2	72.0	94.4
$CC_{\text{комп}}$, 10^3 USD	469.6	472.7	479.6	484.7	497.8
$OC_{\text{комп}}$, 10^3 USD/год	31.4	35.5	40.9	48.9	64.2
Кипятильник-конденсатор					
$Q_{\text{КК}}$, кВт	258.0	285.9	315.8	363.1	443.2
$F_{\text{КК}}$, м ²	35.5	39.4	43.6	49.7	59.1
$CC_{\text{КК}}$, 10^3 USD	39.5	42.6	45.9	50.9	59.0
Дополнительный кипятильник					
$Q_{\text{доп.кип}}$, кВт	47.2	43.1	46.0	51.8	62.8
$F_{\text{доп.кип}}$, м ²	1.2	1.1	1.3	1.6	2.3
$CC_{\text{доп.кип}}$, 10^3 USD	15.8	15.7	15.8	16.0	16.5
$OC_{\text{доп.кип}}$, 10^3 USD/год	11.5	10.5	11.3	12.7	15.4
Дополнительный конденсатор					
$Q_{\text{доп.конд}}$, кВт	-52.4	-59.6	-69.1	-83.0	-110.4
$F_{\text{доп.конд}}$, м ²	2.2	2.5	2.8	3.4	4.5
$CC_{\text{доп.конд}}$, 10^3 USD	2.6	2.7	2.8	3.0	3.1
$OC_{\text{доп.конд}}$, 10^3 USD/год	2.4	2.7	3.1	3.8	5.0
$Q_{\text{прив.ТН}}$, кВт	908.4	795.2	710.4	644.1	576.3
$S_{Q_{\text{прив}}}$, %	15.7	18.8	21.6	25.2	29.9
ΣCC , 10^3 USD	829.6	832.4	830.0	826.3	850.7
ΣOC , 10^3 USD/год	199.2	175.6	158.5	145.7	133.8
TAC20, 10^3 USD/год	240.7	217.2	200.0	187.1	176.3
S_{TAC20} , %	2.6	3.9	4.8	6.5	8.2

выражениями (12) и (13). Следствия из этих выражений положены в основу алгоритма предварительной оценки эффективности (дискриминации) вариантов схем ректификации с тепловыми насосами, который включает следующие этапы.

1. Оценка доступных источников $Q_{\text{конд}}$ и стоков тепла $Q_{\text{кип}}$. Полученные данные для перекрестных контуров ТН (ЭК-КР и КР-ЭК) свидетельствуют о том, что максимум показателя эффективности —

наибольшее снижение приведенных энергетических затрат S_Q и приведенных годовых затрат S_{TAC} — достигается при теплоинтеграции, которой соответствует равенство тепловой нагрузки заменяемого конденсатора $Q_{\text{конд}}$ и заменяемого кипятильника $Q_{\text{кип}}$ ректификационной колонны (рис. 3а, 3в). Это обусловлено отсутствием необходимости установки дополнительного кипятильника или увеличения количества отводимого тепла в до-

Таблица 7. Рабочие параметры схемы ЭР с ТН в конфигурации ЭК-КР

x_F , мас. % ацетона	20	35	50	65	86.3
$t_{\text{конд}}$, °C			111.6		
$P_{\text{комп}}$, кПа			509.0		
$t_{\text{комп}}$, °C			135.8		
$G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$, кг/ч	1840.3	2041.5	2260.8	2605.6	3197.4
$G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$, кг/ч	4496.6	3706.1	3015.3	2350.5	1438.1
$G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$, кг/ч	1840.3	2041.5	2260.8	2350.5	1438.1
Компрессор					
$W_{\text{комп}}$, кВт	56.6	62.8	69.5	71.3	43.6
$CC_{\text{комп}}$, 10^3 USD	474.8	481.0	484.5	487.9	465.5
$OC_{\text{комп}}$, 10^3 USD/год	38.4	42.6	47.2	48.4	29.6
Кипятильник-конденсатор					
$Q_{\text{КК}}$, кВт	254.2	281.9	312.2	320.1	195.8
$F_{\text{КК}}$, м ²	32.5	36.0	39.9	40.9	25.0
$CC_{\text{КК}}$, 10^3 USD	37.2	39.9	42.9	43.7	31.6
Дополнительный кипятильник					
$Q_{\text{доп.кип.}}$, кВт	358.2	222.7	98.4	0.0	0.0
$F_{\text{доп.кип.}}$, м ²	14.7	9.1	4.0	0.0	0.0
$CC_{\text{доп.кип.}}$, 10^3 USD	24.6	21.0	17.6	0.0	0.0
$OC_{\text{доп.кип.}}$, 10^3 USD/год	87.7	54.5	24.1	0.0	0.0
Дополнительный конденсатор					
$Q_{\text{доп.конд.}}$, кВт	-66.7	-74.0	-81.9	-125.3	-306.9
$F_{\text{доп.конд.}}$, м ²	2.7	3.0	3.4	5.2	12.6
$CC_{\text{доп.конд.}}$, 10^3 USD	2.8	2.9	2.9	3.2	3.8
$OC_{\text{доп.конд.}}$, 10^3 USD/год	3.0	3.4	3.7	5.7	13.9
$Q_{\text{прив.ТН}}$, кВт	943.7	830.9	742.1	693.0	719.0
$S_{\text{прив.}}$, %	12.4	15.1	18.1	19.5	12.5
ΣCC , 10^3 USD	830.2	835.7	829.5	806.1	781.5
ΣOC , 10^3 USD/год	207.8	184.3	166.2	157.7	168.6
TAC20, 10^3 USD/год	249.3	226.0	207.7	198.0	207.7
S_{TAC20} , %	-0.8	0.0	1.1	1.0	-8.2

полнительном конденсаторе, влекущей за собой увеличение капитальных и эксплуатационных затрат.

При наличии нескольких вариантов $Q_{\text{конд}} \approx Q_{\text{кип}}$ следует выбрать пару с наибольшей тепловой нагрузкой (наблюдается для всех вариантов конфигурации ТН на рис. 3а, 3в), т.к. источник тепла с большим потоком энтальпии способен заменить более энергоемкий кипятильник, и тем самым

обеспечить наибольшее снижение эксплуатационных затрат относительно традиционной схемы.

Уже на текущем этапе по данным для 5 традиционных схем (табл. 4) из 20 исследуемых их конфигураций с ТН, исходя из условия $\max Q_{\text{конд}} \approx \max Q_{\text{кип}}$, можно определить наиболее эффективные как в целом (КР-КР при $X_F = 20$ мас. % ацетона), так и для каждого состава (рис. 3в) схемы с применением теплового насоса.

Таблица 8. Рабочие параметры схемы ЭР с ТН в конфигурации КР-КР

x_F , мас. % ацетона	20	35	50	65	86.3
$t_{\text{конд}}$, °C			111.6		
$P_{\text{комп}}$, кПа			505		
$t_{\text{комп}}$, °C			203.1		
$G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$, кг/ч	1959.8	1611.7	1302.6	1008.5	619.3
$G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$, кг/ч	1925.0	1586.5	1290.8	1006.2	615.6
$G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$, кг/ч	1925.0	1586.5	1290.8	1006.2	615.6
Компрессор					
$W_{\text{комп}}$, кВт	117.3	96.7	78.7	61.3	37.5
$CC_{\text{комп}}$, 10 ³ USD	654.3	634.1	624.3	613.1	590.7
$OC_{\text{комп}}$, 10 ³ USD/год	79.7	65.7	53.4	41.7	25.5
Кипятильник-конденсатор					
$Q_{\text{КК}}$, кВт	612.3	504.7	410.6	320.1	195.8
$F_{\text{КК}}$, м ²	71.9	59.2	48.2	37.6	23.0
$CC_{\text{КК}}$, 10 ³ USD	70.4	59.1	49.7	41.1	30.1
Дополнительный кипятильник					
$Q_{\text{доп.кип.}}$, кВт	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$F_{\text{доп.кип.}}$, м ²	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$CC_{\text{доп.кип.}}$, 10 ³ USD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$OC_{\text{доп.кип.}}$, 10 ³ USD/год	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Дополнительный конденсатор					
$Q_{\text{доп.конд.}}$, кВт	-104.5	-85.0	-66.5	-49.7	-31.1
$F_{\text{доп.конд.}}$, м ²	3.3	2.7	2.1	1.6	1.0
$CC_{\text{доп.конд.}}$, 10 ³ USD	2.9	2.8	2.6	2.4	2.2
$OC_{\text{доп.конд.}}$, 10 ³ USD/год	4.7	3.9	3.0	2.3	1.4
$Q_{\text{прив.ТН}}$, кВт	699.0	667.3	652.5	663.6	701.0
$S_{Q_{\text{прив.}}}$, %	35.1	31.9	28.0	23.0	14.7
ΣCC , 10 ³ USD	1017.8	986.6	958.2	939.8	916.2
ΣOC , 10 ³ USD/год	160.9	152.0	147.1	148.0	153.8
TAC20, 10 ³ USD/год	211.8	201.3	195.0	195.0	199.6
S_{TAC20} , %	14.3	10.9	7.1	2.5	-4.0

2. Оценка требуемого $G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$ и располагаемого $G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ потока пара.

Показатель требуемого потока пара $G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$ (13) позволяет точно определить точку $G_{\text{пар}}^{\text{треб}} = G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ (рис. 3б) или технологическую конфигурацию схемы с ТН: дополнительный кипятильник ($G_{\text{пар}}^{\text{треб}} > G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$) или байпас пара ($G_{\text{пар}}^{\text{треб}} < G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$).

Следствие из выражения (13) и полученные результаты (рис. 3в), наиболее наглядные на примере перекрестных конфигураций КР-ЭК и ЭК-КР, показывают, что схемы с байпасом пара в окрестности точки $G_{\text{пар}}^{\text{треб}} = G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ эффективнее схем с дополнительным кипятильником.

Конфигурации КР-КР и КР-ЭК, в которых в качестве рабочего тела выступает пар метанола, при сопоставимых значениях нагрузок источни-

Таблица 9. Рабочие параметры схемы ЭР с ТН в конфигурации КР-ЭК

x_F , мас. % ацетона	20	35	50	65	86.3
$t_{\text{конд}}$, °C	100.5	101.4	103.4	105.3	109.2
$P_{\text{комп}}$, кПа	359	370	394	418	470
$t_{\text{комп}}$, °C	173.0	175.6	181.2	186.4	196.8
$G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$, кг/ч	1959.8	1611.7	1302.6	1008.5	619.3
$G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$, кг/ч	965.2	1039.9	1142.5	1308.8	1594.0
$G_{\text{пар}}^{\text{комп}}$, кг/ч	965.2	1039.9	1142.5	1008.5	619.3
Компрессор					
$W_{\text{комп}}$, кВт	45.1	49.9	57.8	53.6	36.0
$CC_{\text{комп}}$, 10 ³ USD	557.6	567.0	580.9	569.3	555.2
$OC_{\text{комп}}$, 10 ³ USD/год	30.7	33.9	39.2	36.4	24.4
Кипятильник-конденсатор					
$Q_{\text{КК}}$, кВт	305.1	328.9	361.8	320.7	197.4
$F_{\text{КК}}$, м ²	38.1	41.1	45.1	39.6	23.9
$CC_{\text{КК}}$, 10 ³ USD	41.5	43.9	47.1	42.7	30.7
Дополнительный кипятильник					
$Q_{\text{доп.кип.}}$, кВт	0.0	0.0	0.0	94.1	308.6
$F_{\text{доп.кип.}}$, м ²	0.0	0.0	0.0	2.8	11.1
$CC_{\text{доп.кип.}}$, 10 ³ USD	0.0	0.0	0.0	16.8	22.2
$OC_{\text{доп.кип.}}$, 10 ³ USD/год	0.0	0.0	0.0	23.0	75.5
Дополнительный конденсатор					
$Q_{\text{доп.конд.}}$, кВт	-339.5	-214.0	-94.4	-41.4	-28.0
$F_{\text{доп.конд.}}$, м ²	10.8	6.8	3.0	1.3	0.9
$CC_{\text{доп.конд.}}$, 10 ³ USD	3.7	3.4	2.9	2.3	2.1
$OC_{\text{доп.конд.}}$, 10 ³ USD/год	15.4	9.7	4.3	1.9	1.3
$Q_{\text{прив. ТН}}$, кВт	849.4	737.1	648.5	640.0	694.5
$S_{Q_{\text{прив.}}}$, %	21.2	24.7	28.4	25.7	15.5
ΣCC , 10 ³ USD	904.3	912.7	916.8	914.8	897.2
ΣOC , 10 ³ USD/год	197.7	169.1	146.1	142.1	152.2
TAC20, 10 ³ USD/год	242.9	214.7	192.0	187.9	197.1
S_{TAC20} , %	1.7	5.0	8.6	6.0	-2.7

ков и стока тепла демонстрируют большее снижение приведенных энергетических и экономических годовых затрат (рис. 3в), чем схемы, в которых на обогрев КК направляется пар ацетона. Обусловлено это большей удельной теплотой конденсации паров метанола, и, как следствие, меньшими значениями $G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$ (рис. 3б).

3. Расчет показателя $S_{Q_{\text{прив.}}}$

После первых двух шагов количество потенциальных вариантов схем с ТН, которые требуют

расчетного сопоставления, значительно сокращается. Расчет показателя приведенного энергосбережения $S_{Q_{\text{прив.}}}$ (12) делает возможным однозначное определение наиболее энергоэффективной схемы с ТН.

В двухколонной схеме ЭР в конфигурациях ЭК-ЭК и КР-КР тепловые нагрузки конденсаторов и кипятильников, которые заменяются ТН, изменяются симбатно (рис. 3а). Поскольку, эти параметры входят в критерий в сокращенной и пол-

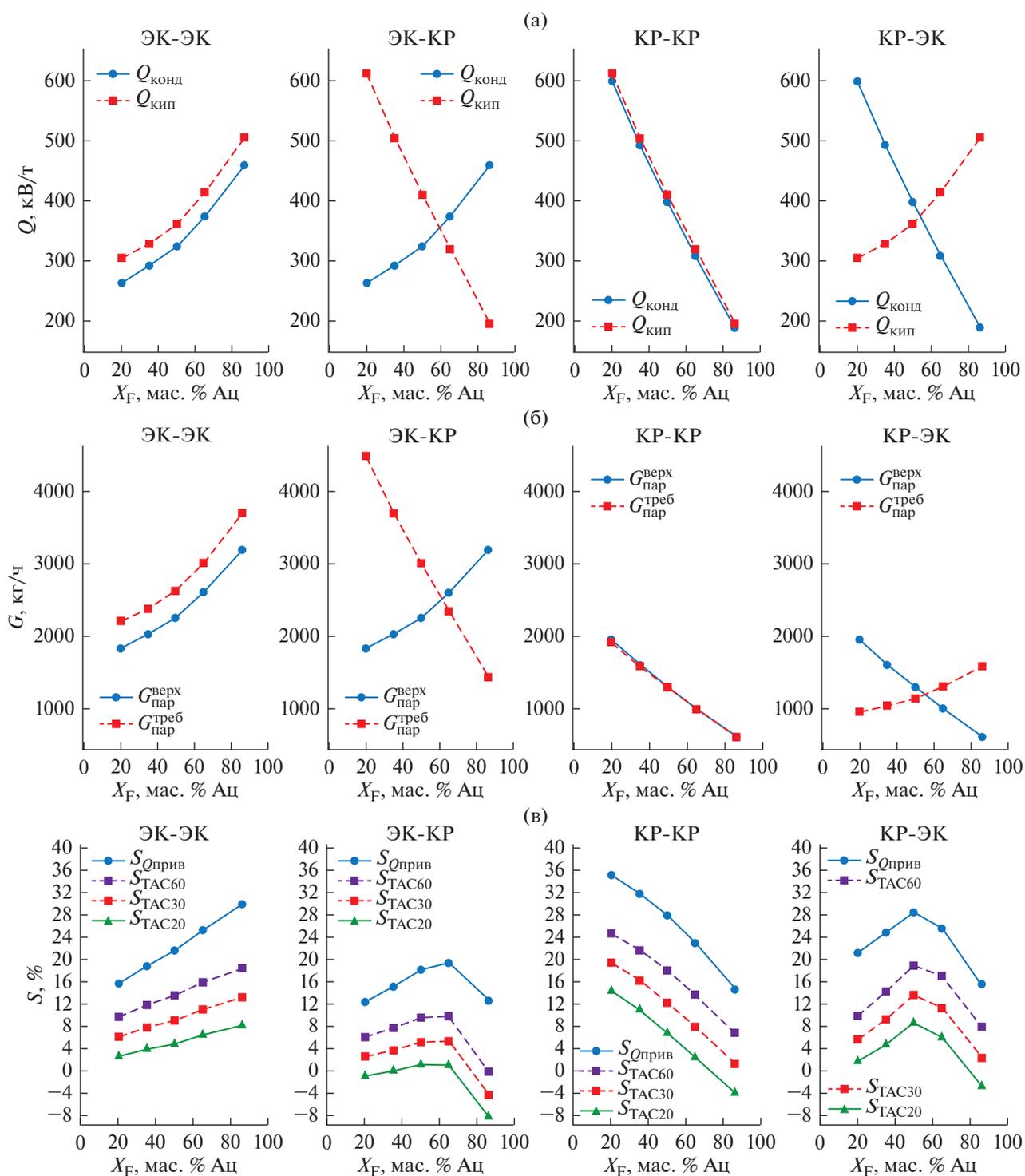


Рис. 3. Зависимости параметров и показателей схем ЭР смеси ацетон–метанол с ТН от состава исходной смеси: (а) нагрузки заменяемых кипятыльника $Q_{\text{кип}}$ и конденсатора $Q_{\text{конд}}$ (источников и стоков тепла), (б) массовые расходы требуемого $G_{\text{пар}}^{\text{треб}}$ и располагаемого $G_{\text{пар}}^{\text{верх}}$ потоков пара, (в) показатели снижения годовых затрат S_{TAC} для сроков 20, 30 и 60 лет и приведенного энергосбережения $S_{Q_{\text{прив}}}$.

ной его формах (в виде требуемых и располагаемых потоков пара), то и значение критерия следует за ними. Обратное наблюдается для перекрестных схем ЭК-КР и КР-ЭК, что приводит к экстремальным значениям $S_{Q_{прив}}$ в точке $G_{пар}^{треб} = G_{пар}^{верх}$.

Показатель $S_{Q_{прив}}$ не зависит от срока эксплуатации OT , при этом, как представлено на рис. 3в на примере значений $S_{ТАС}$ для сроков 20, 30 и 60 лет, показывает предел снижения годовых экономических затрат при сроках OT , стремящихся к бесконечности, что может служить основанием для сравнения конфигураций схем ректификации с ТН с различным набором аппаратов.

Важное значение результаты работы имеют для проектирования автоматических систем управления процессом ЭР с ТН. Графики (рис. 3б) могут служить иллюстрацией изменения параметров работы системы при возмущающем воздействии в виде колебания состава исходной смеси.

В схемах с перекрестной теплоинтеграцией (ЭК-КР и КР-ЭК) необходимо учитывать потенциальный диапазон изменений состава питания – переход через состояние $G_{пар}^{треб} = G_{пар}^{верх}$ будет означать смену технологического оформления (байпас пара ↔ дополнительный кипятильник). Обеспечение работоспособности в нестационарном режиме таких схем возможно путем увеличения капитальных затрат на одновременную организацию двух конфигураций и/или усиления АСУ или за счет удаления от точки состава исходной смеси, соответствующей точке $G_{пар}^{треб} = G_{пар}^{верх}$. Последнее противоречит определенным выше условиям оптимальности.

Можно заключить, что с практической точки зрения перекрестные контуры ТН ограничено применимы. Схемы, в которых контур ТН охватывает одну колонну, более устойчивы к колебаниям состава потока питания, т.к. $G_{пар}^{верх}$ и $G_{пар}^{треб}$ изменяются симбатно.

Таким образом, предложенный критерий оценки энергосбережения схем ректификации с применением теплового насоса $S_{Q_{прив}}$ (12) характеризуется рядом преимуществ:

1. Учитывает многообразие дополнительных аппаратов и применим к различным схемам с ТН, т.к. $Q_{прив, ТН}$ можно выразить для любого количества источников и стоков тепла и объединяющих их тепловых насосов. Например, $S_{Q_{прив}}$ применим для схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками [17], в которых количество кипятильников не равно количеству конденсаторов. Также $S_{Q_{прив}}$ можно использовать для оценки эффективности внутренних ТН [8], ис-

пользуя вместо $G_{пар}^{верх}$ внутренний поток пара колонны.

2. Связывает закономерности процесса ректификации и свойства сжимаемых паров.

3. Дает возможность по справочным [18] и расчетным данным или по диаграммам состояний выполнить *предварительную численную* оценку энергоэффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено применение тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол 5 составов исходной смеси, для каждого смоделированы и рассчитаны 4 конфигурации схем с ТН. Исследована зависимость эффективности применения технологии от состава исходной смеси. Показано влияние свойств сжимаемых паров на эффективность процесса.

Наибольшие значения энергосбережения и снижения приведенных экономических затрат относительно традиционной схемы на всем диапазоне составов исходной смеси демонстрирует конфигурация теплового насоса КР-КР, в которой сжатый паровой поток верха колонны регенерации обогревает куб этой же колонны.

Предложен показатель оценки энергосбережения, на основе которого сформулирован ряд критериев для оценки эффективности применения тепловых насосов в ректификации. Исходя из полученных результатов, предложен алгоритм предварительной дискриминации вариантов ректификационных схем с тепловыми насосами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00314).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$\Delta h_{охл}$	удельная теплота охлаждения перегретого пара, Дж кг ⁻¹
$\Delta_{ср}$	средний температурный напор зоны теплообменника
H	высота тарельчатой части ректификационной колонны, м
a	коэффициент стоимости электроэнергии;
b	коэффициент стоимости оборотной воды (холодного теплоносителя)
CC	капитальные затраты, USD
COP	коэффициент преобразования тепла и работы в термодинамическом цикле
d	диаметр колонны, м
EC	стоимость единицы энергии, USD/кВт ч
F	площадь теплообмена, м ²

<i>G</i>	массовый расход, кг/ч	прив. исх.	приведенное значение параметра исходной схемы
<i>k</i>	коэффициент теплопередачи, Вт м ⁻² К ⁻¹	прив. ТН	приведенное значение параметра схемы с тепловым насосом
<i>N</i>	общее число тарелок или положение конкретной тарелки	треб.	требуемое значение потока сжатого пара верха колонны для полного обогрева кипятильника
<i>OC</i>	эксплуатационные затраты, USD/год	эл	электроэнергия
<i>OT</i>	срок эксплуатации установки в годах		
<i>P</i>	давление, кПа		
<i>Q</i>	тепловая нагрузка, кВт		
<i>q</i>	удельная теплота, Дж кг ⁻¹		
<i>r</i>	удельная теплота парообразования (конденсации), Дж кг ⁻¹		
<i>R</i>	флегма		
<i>RR</i>	флегмовое число		
<i>S_{Qприв}</i>	показатель снижения приведенных энергетических затрат (энергосбережения), %		
<i>t</i>	температура, °С		
<i>TAC</i>	экономический критерий полных годовых затрат, USD/год		
<i>V_f</i>	массовая доля пара в потоке		
<i>VR</i>	паровое число		
<i>W</i>	мощность компрессора, Вт		
<i>w_{уд}</i>	удельная мощность компрессора		
<i>x</i>	состав потока, мас. %		
КК	кипятильник контура теплового насоса		

АББРЕВИАТУРЫ

КР	колонна регенерации разделяющего агента
ПЖР	парожидкостное равновесие
РА	разделяющий агент
ЭК	колонна экстрактивной ректификации
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

D	дистиллят
F	поток питания
W	кубовый продукт
верх	верх колонны
гр. пар	греющий пар
доп. кип	дополнительный кипятильник
доп. конд	дополнительный конденсатор
кип	кипятильник
комп	компрессор
конд	конденсатор
об. вода	оборотная вода
пар	поток пара
подогрев	подогреватель пара верха колонны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gil I.D. et al.* Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. № 10. P. 4858.
2. *Фролова А.К.* Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010.
3. *Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В.* Экстрактивная ректификация смеси ацетон–метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 5. С. 118–124.
4. *Kiss A.A., Infante Ferreira C.A.* Heat pumps in chemical process industry. CRC Press. 2016. 442 p.
5. *Jana A.K.* Advances in heat pump assisted distillation column: A review // *Energy Conversion and Management*. Elsevier. 2014. V. 77. P. 287–297.
6. *Infante Ferreira C.A., Spoelstra S., Hamoen E.* How successful are heat pumps in Dutch process industry applications? // *RCC Koude & Luchtbehandeling*. 2009. № 102. P. 14–20.
7. *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*. Elsevier. 2016. V. 166. P. 128–140.
8. *Klauzner P.S. et al.* Energy saving in the extractive distillation of isobutyl alcohol–isobutyl acetate with n-butyl propionate // *Fine Chemical Technologies*. 2020. V. 15. № 4. P. 14–29.
9. *Yaws C.L.* Vapor Pressure – Organic Compounds // *The 2 Handbook of Vapor Pressure*. Elsevier, 2015. 314 p.
10. *Kurihara K., Nakamichi M., Kojima K.* Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems // *J. Chemical & Engineering Data*. 1993. V. 38. № 3. P. 446–449.
11. *Verhoeve L., de Schepper H.* The vapour-liquid equilibria of the binary, ternary and quaternary systems formed by acetone, methanol, propan-2-ol, and water // *J. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2007. V. 23. № 8. P. 607–619.
12. *Piuta M.C., Thyron F.C.* Vapour-liquid equilibrium for the acetone-methanol-inorganic salt system // *Fluid Phase Equilibria*. 1995. V. 103. № 2. P. 257–284.
13. *Luyben W.L.* Capital cost of compressors for conceptual design // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. Elsevier. 2018. V. 126. P. 206–209.
14. *Iwakabe K. et al.* Energy saving in multicomponent separation using an internally heat-integrated distillation

- column (HIDiC) // *Applied Thermal Engineering*. 2006. V. 26. № 13. P. 1362–1368.
15. *Anokhina E.A., Berdibekova S.A., Timoshenko A.V.* Energy saving schemes for separation of benzene-cyclohexane-toluene mixture with different initial compositions by extractive distillation // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. V. 69. P. 871–876.
16. *Клаузнер П.С. и др.* Закономерности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации // *Теорет. основы хим. технологии*. 2022. Т. 56. № 3. С. 313–325.
17. *Klauzner P.S. et al.* Use of partially thermally coupled distillation systems and heat pumps for reducing the energy consumption in the extractive distillation of an isobutanol–isobutyl acetate mixture using dimethylformamide // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. № 3. С. 397–406.
18. *Chickos J.S., Acree W.E. Jr.* Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds // *J. Physical and Chemical Reference Data*. 2003. V. 32. № 2. P. 519–878.

УДК 66.048:541.1

РАЗРАБОТКА СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

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

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 13.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

В крупнотоннажном производстве фенола кумольным методом важной составляющей является разделение многокомпонентных смесей, содержащих целевые продукты и различные примеси. Возможности процесса ректификационного разделения смесей конкретного состава определяются структурой диаграммы парожидкостного равновесия. В работе проведен анализ фазовой диаграммы шестикомпонентной системы и ее составляющих меньшей размерности. Установлены термодинамические ограничения на процесс ректификации, связанные с наличием сепаратрических многообразий, показаны пути их преодоления за счет применения специальных приемов. Предложены структуры принципиальных схем разделения смеси, определены статические параметры работы колонн. Использование процесса реэкстрактивной ректификации является целесообразной альтернативой при очистке фенола, поскольку позволяет вовлечь в технологический оборот второй продукт кумольного способа – ацетон.

Ключевые слова: фенол, ацетон, примеси, ректификация, структура фазовой диаграммы, сепаратрическое многообразие, принципиальная схема разделения

DOI: 10.31857/S0040357123010049, EDN: BLYAFU

ВВЕДЕНИЕ

Фенол – важный крупнотоннажный продукт органического синтеза, производимый кумольным способом, который разработали в 1944 г. Р. Удрис, Б. Кружалов и П. Сергеев [1, 2]. Технология является сопряженной, так как в качестве второго целевого продукта получается ацетон. Экономическая целесообразность сопряженного процесса определяется потребностью во всех целевых продуктах. В случае кумольного процесса, в среднем, на 10 т фенола получается 6 т ацетона. Поскольку спрос на фенол больше, возникает переизбыток выпускаемого ацетона [3–5]. Решение данной проблемы может идти в нескольких направлениях. Первое – экономическое и связано с расширением рынков сбыта выпускаемого ацетона. Второе – определяется реакционной составляющей и предполагает многостадийное превращение ацетона в пропилен (восстановление ацетона до изопропилового спирта с последующим дегидрированием до пропилена) [6]. Последний поступает на стадию получения кумола. Третье направление обусловлено разделительной составляющей и связано с возможным использованием ацетона как реэкстрактивного агента при

очистке фенола от примесей, образующихся при протекании побочных превращений.

В зависимости от качественного состава примесей разделению подвергаются смеси, содержащие от 6 до 12 компонентов, причем общее содержание примесных компонентов составляет не более 3–5 мас. %.

В промышленности на первом этапе разделения осуществляется фракционирование смеси посредством ректификации на ацетоновую (дистиллятный поток) и фенольную (кубовый поток) фракции [7]. Для разделения последней используется ряд колонн ректификации, предназначенных для отгонки воды, α -метилстирола, следов ацетона и других легколетучих компонентов, отделения фенольной смолы и получения фенолосырья. Очистка фенола от углеводородных примесей осуществляется экстрактивной ректификацией с диэтиленгликолем [7]. Для повышения качества фенола (доочистка продукта марки “Б” до марки “А”, удаление микропримесей) применяется химический метод (реактор полимеризации). В работе [7] за счет структурной и параметрической оптимизации приведенной технологии сокращено число стадий ректификации с 8-ми до

Таблица 1. Температуры кипения чистых компонентов при 1 атм [19]

Компонент (обозначение)	$T, ^\circ\text{C}$
Вода (В)	100.02
Гидроксиацетон (ГА)	145.60
Изопропилбензол (ИПБ)	152.42
Альфа-метилстирол (АМС)	165.86
Фенол (Ф)	181.93
2-метилбензофуран (МБФ)	196.65
Ацетон (А)	55.85
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	246.15
Бифенил (БФ)	253.18

5-ти, снижены энергетические затраты на получение товарных ацетона и фенола.

Альтернативные варианты разделения смеси, ее отдельных фракций (фенольная/ацетоновая) как за счет использования ректификационных, перапорационных, так и химических методов, а также их совокупности представлены в работах [8–14]. Наиболее трудно отделимыми примесями являются гидроксиацетон (ГА) и 2-метилбензофуран (МБФ), которые образуют с фенолом азеотропы с максимумом температуры кипения (при постоянном давлении). В работе [15] с использованием собственных экспериментальных данных парожидкостного равновесия (ПЖР) авторы провели анализ двух четырехкомпонентных составляющих многокомпонентной системы кумольного производства (после стадии отделения ацетона), содержащих ГА и МБФ. В целом, при правильном выводе о невозможности одновременной очистки фенола от указанных примесей авторы допустили ряд неточностей в трактовке диаграмм. В частности, в концентрационных тетраэдрах отсутствуют разделяющие поверхности, поскольку нет точек седловидного типа, которые порождают такие сепаратрические многообразия. Следствием вышеуказанного является ошибочный вывод о наличии в концентрационном симплексе двух областей дистилляции. В обеих составляющих нет ни одного состава четырехкомпонентной смеси, из которого можно было бы выделить фенол в чистом виде, поскольку он образует азеотропы с ГА и МБФ. Постановка задачи очистки фенола от двух примесей одновременно требует рассмотрения пятикомпонентной составляющей и анализа концентрационного симплекса 4-ой размерности – пентатопа.

Цель настоящей работы: создание альтернативных вариантов схем разделения многокомпонент-

ных смесей кумольного производства (фенольной фракции) на основе термодинамико-топологического анализа [16], дополненного новыми методами исследования фазовых диаграмм разной размерности [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является шестикомпонентная смесь, образующаяся после стадии выделения ацетона: вода–гидроксиацетон–изопропилбензол–альфа-метилстирол–фенол–2-метилбензофуран. В табл. 1 приведены температуры кипения веществ, составляющих исходную смесь.

Для расчета парожидкостного равновесия и процесса ректификации использовались параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL, взятые из базы Aspen Plus V.11.0 и работы [15], недостающие параметры были оценены по групповой модели UNIFAC; относительные ошибки описания ПЖР не превысили 5%. Характеристики азеотропов (температура кипения и состав) приведены в табл. 2. Сравнением с имеющимися экспериментальными данными [7, 15, 20, 21] подтверждена адекватность моделирования. Наличие азеотропов большей компонентности не выявлено, что согласуется с данными [8, 15].

Проведение термодинамико-топологического анализа фазовой диаграммы исследуемой шестикомпонентной системы, представленной концентрационным симплексом гексатопом размерности 5, предполагает знание типов и топологических индексов особых точек [16]. Причем, важным является установление факта наличия точек седловидного типа, которые порождают сепаратрические многообразия размерности 4 и разбивают симплекс на области дистилляции, характеризующиеся разными наборами конечных продуктов.

Поскольку в исследуемой системе особыми являются только точки чистых компонентов и бинарных азеотропов, их топологический тип можно однозначно установить на основе анализа граничной структуры концентрационного симплекса (развертки) размерности 2. И такой подход применяется в большинстве случаев для систем, содержащих 4–5 компонентов. В случае систем с большим числом компонентов построение и анализ плоской развертки диаграммы, в частности, гексатопа является громоздкой и трудоемкой задачей.

Другой подход связан с поиском знаков характеристических корней (λ_i) системы линейного приближения уравнений дистилляции [17]. Число таких корней равно размерности концентрационного симплекса $n - 1$. Для оценки знаков пяти корней λ_i нами проведен расчет числа элементов (Z_m), которые примыкают к вершинам гексатопа

Таблица 2. Характеристики азеотропов исследуемой системы при 1 атм (расчетные данные)

Азеотроп $i-j$	Тип азеотропа	Состав азеотропа, x_i (x_j)		T , °C
		мол. д.	масс. д.	
В–ИПБ	Гетерогенный	0.8322	0.4264	94.95
В–АМС	Гетерогенный	0.8876	0.5461	96.71
В–Ф	Гомогенный	0.9833	0.9185	99.95
В–МБФ	Гетерогенный	0.9585	0.7592	99.58
ГА–ИПБ	Гетерогенный	0.5199	0.4003	129.96
ГА–АМС	Гомогенный	0.7292	0.6280	139.88
ГА–Ф	Гомогенный	0.0979	0.0787	182.45
ИПБ–Ф	Гомогенный	0.9672	0.9741	152.37
ИПБ–МБФ	Гомогенный	0.3717	0.3498	205.88
АМС–Ф	Гомогенный	0.7924	0.8274	163.24
АМС–МБФ	Гомогенный	0.3292	0.3050	200.53
Ф–МБФ	Гомогенный	0.3990	0.3210	201.46

($k = 1$) и ребрам ($k = 2$), включающим точку бинарного азеотропа [22], по формуле:

$$Z_m = \frac{(n-k)!}{(n-m)!(m-k)!}, \quad (1)$$

где m – число компонентов в примыкающем элементе (2 – ребро, 3 – треугольник), k – число компонентов в особой точке, содержащейся в m -компонентной составляющей (принимает значения 1 или 2).

Знак характеристического корня определялся по ходу траекторий дистилляции в примыкающих к особой точке элементах: в вершине гексагона – по пяти бинарным; в бинарном азеотропе – по четырем тройным составляющим. Эта информация доступна, легко визуализируется. Значение λ_i больше (меньше) нуля, если дистилляционная линия входит (выходит) в особую точку. Расчет числа примыкающих элементов и определение знаков характеристических корней показали, что в системе присутствуют один устойчивый узел (N_y с максимальной температурой кипения – азеотроп ИПБ–МБФ) и один неустойчивый узел (N_n с минимальной температурой кипения – азеотроп В–ИПБ); остальные точки являются сложными типа седло-узел CN относительно граничного пространства (или точками типа седло с нулевым индексом Пуанкаре относительно гексагона). Таким образом, гексагон характеризуется наличием одной области дистилляции и на первом этапе возможна ректификация смеси любого состава по первому, второму или промежуточному заданному разделению с выходом на составляющие меньшей размерности.

На основе анализа 20 трехкомпонентных, 15 четырехкомпонентных и 6 пятикомпонентных составляющих гексагона установлено, что огра-

ничения на процесс ректификации связаны прежде всего с наличием сепаратрических многообразий в пятикомпонентных составляющих. Для иллюстрации на рис. 1а приведен пример полной структуры пентагона составляющей В–ГА–ИПБ–АМС–Ф и трехмерного сепаратрического многообразия S_3 (рис. 1б). Данное многообразие порождается седловидным азеотропом Ф–АМС и представляет собой несимплициальную геометрическую фигуру (комплекс). Анализ концентрационных тетраэров позволил выделить 5 двухмерных S_2 , которые сформировали граничное пространство S_3 . Все вершины S_3 являются бинарными азеотропами. Структура сепаратрического многообразия включает один пучок дистилляционных линий, что позволяет при разделении составов смесей, принадлежащих S_3 , также воспользоваться разными предельными режимами ректификации для фракционирования смеси на составляющие меньшей компонентности. Также в пентагоне сформируется двухмерная S_2 , которая не принадлежит ни одному из концентрационных симплексов четырехкомпонентных составляющих (в тетраэдрах представлены только ее одномерные границы). Вершинами данной S_2 являются азеотропы В–Ф, В–ИПБ и В–АМС (ребро, опирающееся на последние два азеотропа является общим для указанной S_2 и S_3).

Сложное фазовое поведение исследуемой системы требует для разделения смесей конкретного состава использования специальных приемов: сочетания ректификации с расслаиванием, ректификации в присутствии дополнительных веществ разной летучести (экстрактивной, реэкстрактивной ректификации). Применение разделяющих агентов (РА) является доминирующим процессом при разделении азеотропных смесей

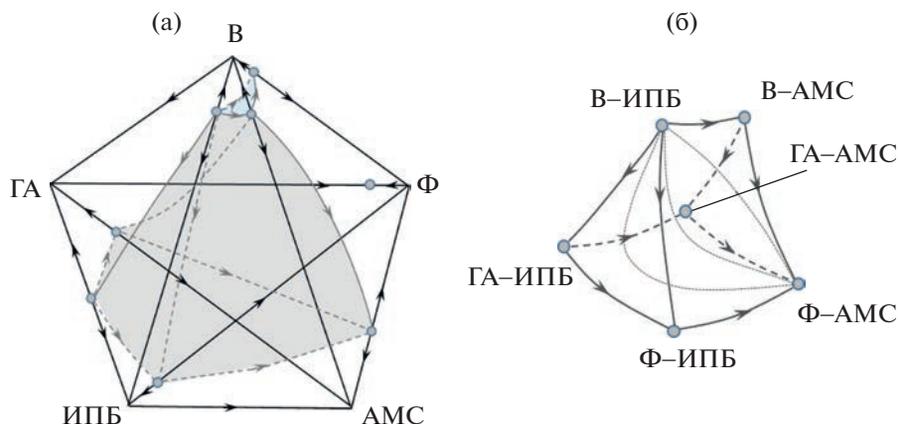


Рис. 1. Диаграмма парожидкостного равновесия: (а) – пятикомпонентной составляющей В–ГА–ИПБ–АМС–Ф, (б) – сепаратрического многообразия.

[23–25]. Для рассматриваемой системы целесообразно оценить возможность применение ацетона (второго продукта промышленного способа получения фенола) в качестве РА и рассмотреть рекстрактивную ректификацию (РЭР) как альтернативу экстрактивной ректификации (ЭР) с тяжелокипящими РА.

Для шестикомпонентной системы на основе математического моделирования ПЖР получены данные, использованные для обоснования возможности реализации различных режимов фракционирования исходной шестикомпонентной смеси состава: вода – 0.16 (0.5007); гидроксиацетон – 0.0050 (0.0038); изопропилбензол – 0.02 (0.0094); альфаметилстирол – 0.01 (0.0048); 2-метилбензофуран – 0.0050 (0.4792); фенол – 0.8 (0.0021) масс. д. (мол. д.).

Для оценки режима промежуточного заданного разделения [26] проведен расчет коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкой фазами (табл. 3) в точке состава исходной смеси. Составы фаз выражены в массовых долях.

Анализ величин коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкой фазами показывает возможность разбиения исходной смеси на фракции в режиме промежуточного заданного разделения: в дистилляте В–ИПБ–АМС, в кубе Ф–МБФ–ГА.

Реализация режимов ЭР и РЭР на первой стадии разделения смеси зависит от характера изме-

нения и величин коэффициентов относительной летучести пар компонентов, содержащих фенол как целевой продукт (табл. 4). В качестве РА выбраны ацетон, диэтиленгликоль, бифенил, температуры кипения которых представлены в табл. 1.

В случае использования ДЭГ расчет ПЖР проведен при пониженном давлении [14, 27, 28], для ацетона – при атмосферном давлении. Для разделения смеси фенол–МБФ, характеризующейся наличием отрицательного азеотропа, в качестве РА предложен бифенил, который повышает летучесть фенола относительно МБФ (с 8.3 до 12.5).

Как видно из табл. 4, ДЭГ и ацетон селективны в отношении воды, ИПБ, АМС и ГА, по этой причине ожидается их выделение в составе дистиллятного продукта колонны ЭР (РЭР). Причем увеличение расхода РА повышает летучесть указанных примесных компонентов (за исключением воды) относительно фенола. Летучесть воды снижается, но остается достаточно высокой для реализации экстрактивного эффекта ДЭГ. Результаты расчета разных режимов на первой стадии разделения многокомпонентной смеси представлены в табл. 5. Выбор пониженного давления в К1, работающей в режиме промежуточного заданного разделения, обусловлен повышением летучести примесных компонентов относительно фенола, что приводит к снижению его потерь в дистилляте.

Таблица 3. Коэффициенты распределения компонентов смеси В–ГА–ИПБ–АМС–Ф–МБФ при различных давлениях

P , атм	K_B	$K_{ГА}$	$K_{ИПБ}$	$K_{АМС}$	$K_{Ф}$	$K_{МБФ}$
0.1	5.1	0.1	5.6	1.0	0.1	0.1
0.7	4.9	0.1	4.0	1.1	0.15	0.04
1.0	4.9	0.1	3.8	1.1	0.2	0.04

Таблица 4. Коэффициенты относительной летучести азеотропных составляющих смеси В–ГА–ИПБ–АМС–Ф–МБФ в присутствии потенциальных разделяющих агентов

Соотношение количеств РА и исх. смеси $F_{РА}/F_0$	Летучести азеотропообразующих компонентов смеси относительно фенола				
	В–Ф	ИПБ–Ф	АМС–Ф	ГА–Ф	МБФ–Ф
РА–диэтиленгликоль; давление 0.7 атм					
0/1	31.80	26.18	7.20	0.54	0.25
1/1	21.18	36.88	14.38	2.25	0.88
2/1	18.98	37.05	17.48	2.96	0.98
3/1	17.70	35.81	18.74	3.30	1.00
4/1	16.80	34.43	19.23	3.49	1.00
РА–ацетон; давление 1.0 атм					
0/1	28.31	21.94	6.58	0.49	0.12
1/1	323.88	105.38	34.14	13.89	3.66
2/1	681.28	143.74	50.87	31.79	6.30
3/1	951.22	159.24	59.26	45.85	7.75
4/1	1149.71	166.90	64.07	56.45	8.63

Таблица 5. Результаты расчета процесса ректификации в колонне К1

Аппарат (P , атм)	$F_0/F_{РА}$ (кг/кг)	ЧТТ (D/W)	Тарелка подачи $F_0/РА$	R	Q_R , кВт	Дистиллат D , масс. д. (температура)	Куб W , масс. д. (температура)
Промежуточное заданное разделение							
К1 (0.3)	100	45 (0.242)	13	4.0	60.35	В – 0.8214 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 Ф – 0.0246 ($T^D = 21.18^\circ\text{C}$)	ГА – 0.0062 МБФ – 0.0062 Ф – 0.9876 ($T^W = 143.08^\circ\text{C}$)
Экстрактивная ректификация в присутствии ДЭГ							
К1 (0.7)	100/150 ($T^{РА} = 140.0^\circ\text{C}$)	35 (0.085)	13/4	0.8	32.33	В – 0.8214 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 ($T^D = 31.9^\circ\text{C}$)	МБФ – 0.0021 Ф – 0.3472 ДЭГ – 0.6507 ($T^W = 201.4^\circ\text{C}$)
Резэкстрактивная ректификация в присутствии ацетона							
К1 (1.0)	100/350 ($T^{РА} = 25.0^\circ\text{C}$)	45 (4.59)	3/30	0.3	90.81	А – 0.9473 В – 0.0433 ГА – 0.0013 ИПБ – 0.0054 АМС – 0.0027 ($T^D = 56.8^\circ\text{C}$)	МБФ – 0.0062 Ф – 0.9938 ($T^W = 182.08^\circ\text{C}$)

Полученные данные подтверждают сделанные прогнозы. Промежуточное заданное разделение практически осуществимо. Присутствие незначительных количеств фенола в дистилляте, по-видимому, связано с образованием фенолом азеотропов с минимумом температуры кипения с

выделяемыми компонентами (эффект азеотропной (гетероазеотропной) ректификации). Однако использование фракционирования исходной смеси за счет ректификации в режиме промежуточного заданного разделения не рекомендуется, поскольку не решается основная проблема – от-

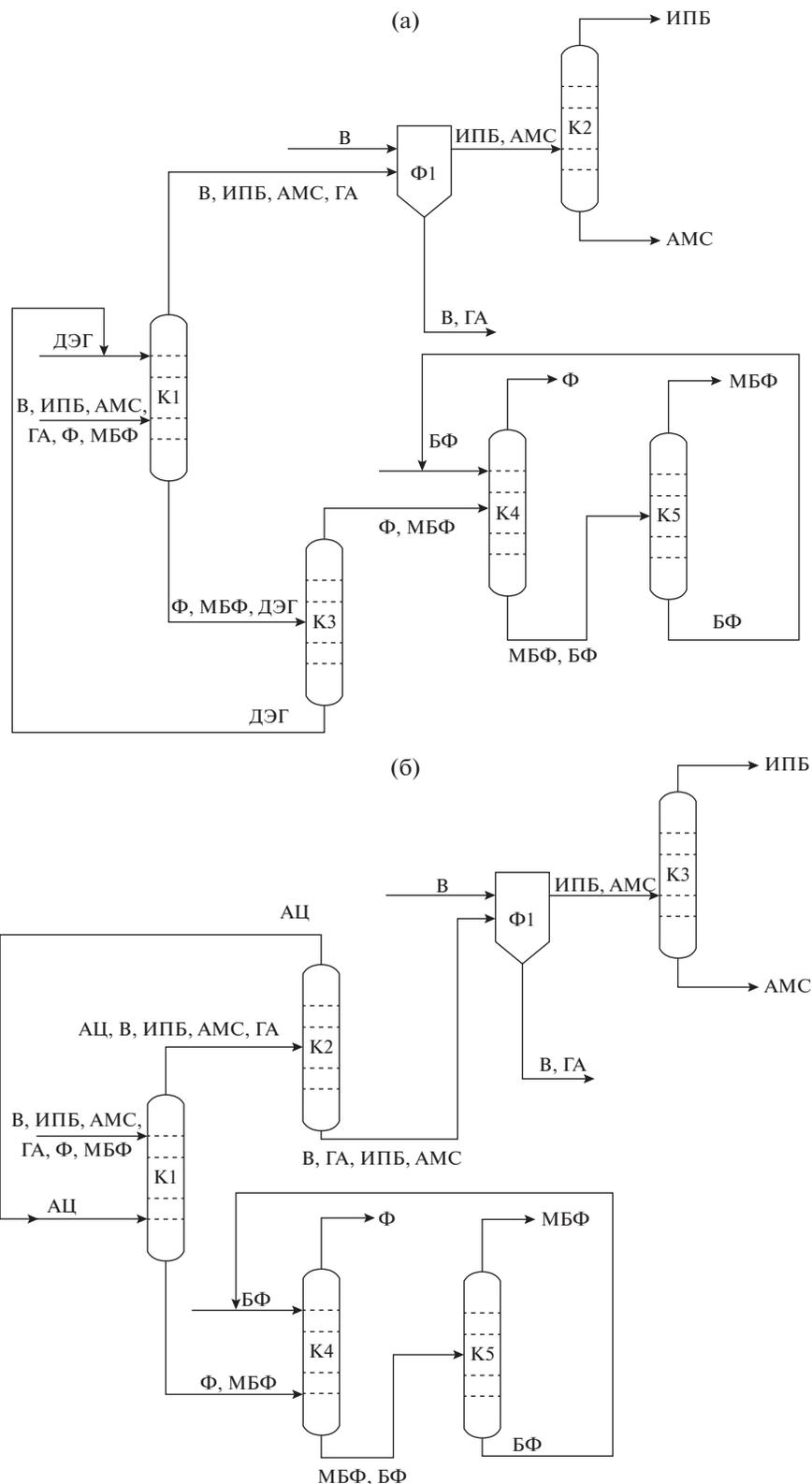


Рис. 2. Схемы разделения смеси В–ГА–ИПБ–АМС–фенол–МБФ, основанные на применении в первой колонне: (а) – ЭР, (б) – РЭР.

Таблица 6. Параметры работы колонн и материальный баланс схемы I

Аппарат (P , атм)	F_0/F_{PA} (кг/кг) (T^{PA} , °C)	ЧТТ	Тарелка подачи F_0/PA	R	Q_R , кВт	Состав D масс.д. (Кол. D , кг/ч)	Состав W , масс. д. (Кол. W , кг/ч)
К1 (0.7)	100/150 (140.0)	35	13/4	0.8	32.33	В – 0.8214 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 (19.5)	МБФ – 0.0021 Ф – 0.3472 ДЭГ – 0.6507 (230.5)
Ф1 (1.0)	19.5/100 (25.0)	–	–	–	–	В – 0.0007 ГА – 0.0003 ИПБ – 0.6664 АМС – 0.3326 (2.99)	В – 0.9958 ГА – 0.0042 (116.51)
К2 (1.0)	2.99	45	24	10.0	2.58	В – 0.0010 ИПБ – 0.9982 АМС – 0.0008 (2.0)	ИПБ – 0.0036 АМС – 0.9964 (0.99)
К3 (1.0)	230.5	25	12	2.0	47.30	МБФ – 0.0060 Ф – 0.9939 ДЭГ – 0.0001 (80.5)	Ф – 0.0001 ДЭГ – 0.9999 (150.0)
К4 (1.0)	80.5/80.5 (180)	30	10/20	2.5	41.78	Ф – 0.9998 БФ – 0.0002 (80.5)	Ф – 0.0003 МБФ – 0.0062 БФ – 0.9935 (80.5)
К5 (1.0)	80.5	45	17	5.0	3.05	Ф – 0.0029 МБФ – 0.0894 БФ – 0.9077 (5.5)	МБФ – 0.0001 БФ – 0.9999 (75.0)

деление ГА и МБФ от Ф (обе примеси присутствуют в кубе вместе с целевым продуктом). Использование на первом этапе ЭР (РЭР) позволяет отделить ГА от Ф.

На основе анализа данных по парожидкостному равновесию при различных условиях и результатов предварительного расчета процесса разделения смеси в первой колонне предложены принципиальные схемы (рис. 2), которые сочетают в себе различные приемы, основанные на использовании принципа перераспределения полей концентраций [16].

Ниже приведено описание предложенных принципиальных схем разделения.

Схема I (рис. 2а): колонна К1 работает в режиме экстрактивной ректификации с ДЭГ в качестве РА [27, 28]. При флегмовом числе $R = 0.8$ в дистилляте выделяются легкокипящие примеси, в кубе колонны – смесь Ф–МБФ–ДЭГ. Для повышения селективности ДЭГ используется пониженное давление (0.7 атм) и соотношение коли-

честв исходной смеси и РА 1 : 1.5. Дистиллят первой колонны направляется во флорентийский сосуд Ф1, в котором в присутствии примерно пятикратного избытка воды осуществляется отмывка гидроксиацетона от ИПБ и АМС в режиме одностадийной экстракции. Водный слой Ф1 представляет продуктовый поток. Незначительное количество органического слоя при необходимости подается в колонну К2, где происходит разделение бинарной зеотропной смеси ИПБ–АМС. Кубовый продукт К1 поступает в колонну К3 на регенерацию ДЭГ. Дистиллят К3 представляет собой бинарную смесь фенола и 2-метилбензофурана, которая направляется во второй комплекс ЭР (колонны К4–К5). В качестве разделяющего агента выбран бифенил, увеличивающий летучесть фенола относительно МБФ. Регенерированный БФ из куба К5 возвращается рециклом в колонну К4.

Схема II (рис. 2б): исходная смесь поступает в комплекс реэкстрактивной ректификации, состоящий из колонн К1–К2. Принципиальное от-

Таблица 7. Параметры работы колонн и материальный баланс схемы II

Аппарат (<i>P</i> , атм)	F_0/F_{PA} (кг/кг) (T^{PA} , °C)	ЧТТ	Тарелка подачи F_0/PA	<i>R</i>	Q_R , кВт	Состав <i>D</i> масс.д. (Кол. <i>D</i> , кг/ч)	Состав <i>W</i> , масс.д. (Кол. <i>W</i> , кг/ч)
К1 (1.0)	100/350 (25.0)	45	3/30	0.3	90.81	А – 0.9473 В – 0.0433 ГА – 0.0013 ИПБ – 0.0054 АМС – 0.0027 (369.5)	МБФ – 0.0062 Ф – 0.9938 (80.5)
К2 (0.5)	369.5	35	17	2.7	160.56	А – 0.9999 В – 0.0001 (350.0)	А – 0.0022 В – 0.8192 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1032 АМС – 0.0508 (19.5)
Ф1 (1.0)	19.5/100	–	–	–	–	А – 0.0002 В – 0.0007 ГА – 0.0003 ИПБ – 0.6697 АМС – 0.3291 (3.0)	А – 0.0004 В – 0.9954 ГА – 0.0041 (116.5)
К3 (1.0)	3.0	45	24	10.0	2.41	А – 0.0003 В – 0.0011 ГА – 0.0005 ИПБ – 0.9975 АМС – 0.0006 (2.01)	ИПБ – 0.0042 АМС – 0.9958 (0.99)
К4 (1.0)	80.5/80.5 (180.0)	30	10/20	2.5	41.78	Ф – 0.9998 БФ – 0.0002 (80.5)	МБФ – 0.0062 Ф – 0.0003 БФ – 0.9935 (80.5)
К5 (1.0)	–	45	17	5,0	3,05	Ф – 0.0029 МБФ – 0.0894 БФ – 0.9077 (5.5)	МБФ – 0.0001 БФ – 0.9999 (75.0)

личие от схемы I состоит в организации ввода разделяющего агента – ацетона ниже уровня подачи исходной смеси для создания противотока легкокипящего РА. К1 работает при атмосферном давлении. В К2 осуществляется регенерация ацетона в виде дистиллятного продукта, а кубовый поток К2 направляется в сепаратор жидкость–жидкость. Последующее разделение во флорентийском сосуде Ф1, в колонне К3, в комплексе К4–К5 аналогично описанному для схемы I.

Работоспособность обеих схем подтверждена расчетом процесса ректификации в программном комплексе Aspen Plus. В табл. 6, 7 представлены количества и составы потоков, а также статические

параметры работы колонн. Чистота фенола соответствует требованиям ГОСТ (марка “А”) [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе комплексного анализа физико-химической информации предложены два варианта альтернативных схем разделения шестикомпонентной смеси производства фенола кумольным способом (разделение фенольной фракции). Подобраны статические параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие получение фенола марки “А”. Доказано, что ацетон является подходящим разделяющим агентом, позволяющим очистить фенол от примесных компонентов. Несмотря на то,

что энергозатраты схемы I, включающей комплекс ЭР с диэтиленгликолем, практически в два раза ниже, чем схемы II, основанной на использовании РЭР, последняя может стать конкурентоспособной за счет повторного использования в технологической цепочке избытка образующегося ацетона. Предложен новый разделяющий агент – бифенил – для очистки фенола от 2-метилбензофурана в процессе экстрактивной ректификации бинарной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00620-П.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

F	поток
R	флегмовое число
Q_R	энергозатраты в кипятильнике
P	давление
T	температура
α_{ij}	коэффициент относительной летучести пары ij
K_i	коэффициент распределения i -ого компонента между фазами
N, C	особые точки типа узел, седло
S	сепаратрическое многообразие

ИНДЕКСЫ

н	неустойчивый узел
у	устойчивый узел
СН	сложная особая точка седло-узел
m	число компонентов в примыкающем элементе
D	дистиллат
W	куб

АББРЕВИАТУРЫ

В	вода
ГА	гидроксиацетон
ИПБ	изопропилбензол
АМС	альфаметилстирол
МБФ	2-метилбензофуран
Ф	фенол
А	ацетон
ДЭГ	диэтиленгликоль
БФ	бифенил
ПЖР	парожидкостное равновесие
РА	разделяющий агент
ЭР	экстрактивная ректификация

РЭР	реэкстрактивная ректификация
ЧТТ	число теоретических тарелок

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963.
2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учеб. для ВУЗов. 3-е изд., перераб., доп. М.: Высшая школа, 2010.
3. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. Учеб. для ВУЗов. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1985.
4. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: НИУ “ВШЭ”, 2019.
5. Определяя стратегии химической отрасли. К 60-летию ОАО “НИИТЭХИМ” / Под ред. Юданова В.А. М.: “НИИТЭХИМ”, 2018.
6. ФЕНОЛ: свойства и технология производства // Аналитический портал химической промышленности URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2464 (дата обращения: 17.09.2022).
7. Романова Н.А., Леонтьев В.С. Структурно-энергетическая оптимизация технологии выделения фенола и ацетона с использованием компонентов реакционной смеси в качестве разделяющих агентов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 319.
8. Закошанский В.М. Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола. Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 103.
9. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009.
10. Zakoshansky V.M., Vasilieva I.I., Griaznov A.K. Method for purifying of phenol. Pat. 5.502.259 US. 1996.
11. Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М., Васильева И.И., Маслов Ю.И. Способ очистки фенола от примесей. Пат. 2266275 РФ. 2005.
12. Перевалова Т.М., Комарова Л.Ф. Изучение свойств нового полимера для создания экологически чистой технологии обезвреживания производственных сточных // Химия растительного сырья. 1998. № 3. С. 65.
13. Shirahata T., Hatakeyama M., Yasuda K. Method for purifying phenol. Pat. 3 388 412 EP. 2021.
14. Гаганов И.С., Фертникова В.Г., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Очистка фенола и хлороформа от примесных компонентов экстрактивной ректификацией // Химическая технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 138–144.
15. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.Д. Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 124.
16. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.

17. *Serafimov L.A., Frolkova A.V.* Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems // *Chem. Pap.* 2016. V. 70. № 12. P. 1578.
18. *Фролкива А.В., Охлопкова Е.А., Фролкива А.К.* Термодинамико-топологический анализ структуры фазовой диаграммы пятикомпонентной системы и синтез схемы разделения смеси органических продуктов // *Химия и технология органических веществ.* 2020. Т. 16. № 4. С. 15–23
19. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 17.09.2022).
20. *Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б.* Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
21. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей: пер. с англ. Кочеткова Н.К. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1951.
22. *Фролкива А.К., Серафимов Л.А., Фролкива А.В., Шаронова Е.А.* Топологический анализ диаграмм расщепления многокомпонентных систем с бинальными многообразиями закрытого типа // *Теор. Основы хим. технологии.* 2012. Т. 46. № 1. С. 49. [*Frolkova A.K., Serafimov L.A., Frolkova A.V., Sharonova E.A.* Enumeration of boundary constituents of the phase separation diagrams of multicomponent systems: systems with closed-type binodal manifolds // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. Т. 46. № 1. С. 44].
23. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. 2-е изд., доп. и пер. Л.: Химия, 1971.
24. *Раева В.М., Стоякина И.Е.* Выбор экстрактивных агентов с использованием данных состав – избыточная энергия Гиббса // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1320. [*Raeva V.M., Stoyakina I.E.* Selecting extractive agents on the basis of composition–excess Gibbs energy data // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1779].
25. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L., Láng P., Dénes F. et al.* Review of Extractive Distillation. Process design, operation optimization and control // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019 V. 141. P. 229.
26. *Фролкива А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С.* Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // *Тон. хим. техн.* 2018. Т. 13. № 3. С. 48.
27. *Гаганов И.С.* Оптимизация технологии выделения фенола экстрактивной ректификацией // *Материалы XXX Менделеевской школы-конференции молодых ученых.* М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. С. 51.
28. *Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A.* Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method // *Proceedings of 47th International Conference of SSCHE – online conference, Bratislava, Slovakia 2021.*
29. ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический. Технические условия.

УДК 622.276;544.72

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕДОБЫЧИ

© 2023 г. Ф. М. Гумеров^а, *, З. И. Зарипов^а, В. Ф. Хайрутдинов^а, Д. И. Сагдеев^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*E-mail: gum@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Представлены результаты сравнительного анализа показателей ключевых факторов механизма увеличения нефтеотдачи пластов с использованием газов в сверхкритическом флюидном состоянии, применительно к диоксиду углерода и пропану (пропан/бутановым смесям). Вышеотмеченные факторы, как предмет рассмотрения, включают: растворяющую способность сжатых газов по отношению к нефти и ее компонентам; фазовое поведение бинарных систем, включающих обозначенные вытесняющие агенты и углеводороды нефти; критические параметры бинарных систем I–II типов фазового поведения; сжимаемость диоксида углерода и пропана в условиях осуществления процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи; вязкость сред, участвующих в обсуждаемом процессе и наконец, набухание нефти в результате ее насыщения газом. Приведены результаты экспериментальной реализации процесса экстракционного извлечения нефти, реализованного в сверхкритических флюидных условиях с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода в одном случае и пропана в другом. Установлено, что пропан и пропан/бутановые смеси в сопоставлении с CO₂ имеют трех и более кратное превосходство в растворяющей способности по отношению к компонентам нефти в условиях процесса вытеснения; чаще формируют с компонентами нефти предпочтительные для процесса ее извлечения системы с I–II типом фазового поведения; мощность компрессора, затрачиваемая на сжатие диоксида углерода и метана, почти в три и более раза, соответственно, превосходит ту, что необходима при сжатии пропана и, наконец, пропан в условиях вытеснения нефти обладает существенно меньшей вязкостью, что в совокупности указывает на предпочтительность пропана и пропан/бутановых смесей в процессе вытеснения нефти в рамках процесса третичной нефтедобычи.

Ключевые слова: увеличение нефтеотдачи пластов, вытесняющая среда, сверхкритическое флюидное состояние, тип фазового поведения, режим полной смешиваемости

DOI: 10.31857/S0040357123010050, **EDN:** BMCDDK

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении всего XX в. и в настоящем нефть является одним из важнейших полезных ископаемых. Большая часть нефти в земной коре не остается в материнской породе, а перемещается и скапливается в особых геологических объектах, называемых ловушками. Даже если предположить, что нефть имеет неорганическое происхождение, ловушки для нее все равно (за редким исключением) находятся в осадочных бассейнах. Как следствие, нефтяное месторождение вовсе не представляет собой подземное “озеро”, заполненное жидкостью, а является достаточно плотной геологической структурой. При этом, места сосредоточения нефти (породы-коллекторы) в каждом конкретном случае характеризуются свойственными им значениями пористости (долей содержащихся в них пустот) и проницаемо-

сти (способностью пропускать через себя нефть, газ и воду). Благоприятное сочетание обеих этих факторов является важным условием эффективного извлечения нефти из коллектора.

Большая часть запасов нефти в мире содержится в двух типах коллекторов [1, 2]:

1). Терригенные (пески, песчаники, алевролиты, некоторые глинистые породы и др.), состоящие из обломков горных пород и минералов. Этот тип коллекторов наиболее распространен: на них приходится ~58% мировых запасов нефти и ~77% газа. В качестве пустотного пространства, в котором накапливается нефть, в основном выступают поры (свободное пространство между зернами, из которых и состоит коллектор).

2). Карбонатные (в основном известняки и доломиты), занимающие второе место по распространенности (~42% запасов нефти и ~23% газа),

имеют сложную трещиноватую структуру. Нефть в этом случае, как правило, содержится в кавернах, появившихся в результате выветривания и вымывания твердой породы, а также в трещинах. Наличие трещин значимо влияет на фильтрационные свойства коллектора, обеспечивая проводимость и жидкофазных сред.

Существующие методы извлечения нефти из нефтеносных пластов по результатам их использования в целом обеспечивают лишь ту или иную степень извлечения, не позволяя добиваться абсолютных показателей. К примеру [3], в рамках, так называемых первичных методов, использующих только естественную энергию пласта (сопутствующего газа), коэффициент извлечения нефти (КИН) не превышает 10–15%. Вторичные методы, связанные с поддержанием внутрипластовой энергии посредством закачки в пласт воды, обеспечивают значения уже суммарного КИН, не превышающие 25–30%. Третичные методы нефтедобычи, объединяющие более сотни иных подходов и нацеленные на дальнейшее увеличение нефтеотдачи пластов (УНП), доводят коэффициент извлечения до 40–70%. В этом случае речь идет о таких подходах воздействия на пласт, как нагнетание сжатого газа, закачка химических реагентов (полимеры, ПАВ) и использование теплового воздействия, включающего, в том числе, подачу горячего пара в нефтяной коллектор или формирование фронта внутрипластового горения путем частичного сжигания нефти. По данным Министерства энергетики США, среди третичных методов, применяемых в этой стране, на газовые методы приходится около 60%, тепловые методы составляют порядка 40% и около одного процента применений связано с химическим воздействием на пласт.

Сопоставление возможностей лишь азота, метана и диоксида углерода на роль вытесняющего агента в рамках третичной нефтедобычи, осуществленное без их увязки с широким разнообразием и характеристиками существующих в мире нефтеносных коллекторов, достаточно быстро трансформировало “газовый” метод в метод CO_2 -увеличения нефтеотдачи пластов (CO_2 -УНП). Однако, более углубленное рассмотрение вопроса и, в том числе применительно к разнообразным нефтяным месторождениям, как минимум в отдельных случаях убеждает в целесообразности отхода от представлений о выше указанной универсальности. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Третичной нефтедобыче с использованием сверхкритического диоксида углерода посвящены многочисленные публикации, укажем лишь на некоторые из них [4–10]. Промышленный

процесс в ряде стран, включая, прежде всего США и Венгрию, успешно реализован и достаточно давно [10].

Коротко остановимся на наиболее общих представлениях о механизме вытеснения нефти диоксидом углерода и ключевых факторах, определяющих в итоге технико-экономическую эффективность этого процесса.

Механизм вытеснения нефти. Сверхкритический диоксид углерода по мере его продвижения по пласту все больше растворяет в себе легкие углеводороды, одновременно и сам, растворяясь в нефти. Все это приводит к образованию переходной зоны, а при длительном контакте возможно и полное смешение CO_2 с нефтью. Таким образом, формируются условия для перемещения всей (включая высокомолекулярные компоненты) нефти в пласте. При этом, важно отметить, что фактор растворения CO_2 в нефти, обуславливающий набухание и снижение вязкости последней, и, проявляющий себя, начиная с давлений намного меньших значения давления взаимной смешиваемости CO_2 и нефти, является не менее значимым для решения проблемы нефтеотдачи, нежели фактор растворения легких фракций нефти в диоксиде углерода [6]. В результате насыщения диоксидом углерода ганглий (капелек) нефти, сосредоточенных в пористом (микроскопических размеров) коллекторе, их объем, как уже было отмечено, увеличивается, некоторые из них сливаются и, как следствие, часть нефти начинает вытекать из пласта.

Увеличение объема нефти способствует росту объема пор, что в свою очередь создает благоприятные условия для продвижения и лучшего вытеснения нефти из пласта. Снижение вязкости нефти приводит к росту ее подвижности, в результате чего расходуется меньшее количество вытесняющей фазы для достижения определенного коэффициента вытеснения (либо при определенном объеме нагнетания вытесняющей фазы достигается более высокий коэффициент вытеснения). В целом для реализации этого подхода применительно к диоксиду углерода предпочтительны месторождения, расположенные на значительной глубине (более 1500–2000 м), и с достаточно легкими нефтями ($\rho < 850 \text{ кг/м}^3$).

Претенденты на роль газофазного вытесняющего агента. Для полноты представлений, опять-таки коротко, остановимся и на газофазных вытесняющих агентах иной физико-химической природы, опробованных лишь на начальном этапе поиска предпочтительной среды для третичной нефтедобычи. В частности, по одному из вариантов в залежь нагнетали природный газ (метан) [11]. Установлено, что по мере его продвижения по пласту (в пористой среде) он все более и более обогащается легкими углеводородными фракци-

ями (C_2-C_6) нефти. Подобное можно рассматривать как процесс последовательной модификации растворителя/экстрагента, в рамках которого растворяющая способность газовой фазы постепенно увеличивается. В итоге, при длительном контакте такого газа с пластовой нефтью в зоне контакта, как уже было отмечено, формируется некая переходная область смесимости, что, собственно, и является одним из ключевых элементов механизма обсуждаемого метода вытеснения нефти. Учитывая относительную дороговизну метана, на ранних этапах модификации обсуждаемого подхода за нагнетанием метана следовала подача в пласт доступного, достаточно дешевого и не вызывающего коррозию оборудования азота. Существовали даже промышленные проекты по нагнетанию только азота (первый из них был запущен в 1977 г. [11]). В работе [11] отмечается, что процент легких нефтей, перемещаемый за пределы пористого коллектора с помощью сжатого азота может достигать 90%. Эксперименты с газовым конденсатом при давлении азота в 300 бар приводили к 99 процентному извлечению углеводородного сырья. Таким образом, опыт использования газозаполняющих агентов иной физико-химической природы существует, но он не большой.

В итоге, важным аргументом в пользу большей экономичности и предпочтительности CO_2 -УНП (в сопоставлении с CH_4 -УНП и N_2 -УНП) процесса явились результаты сопоставления растворяющей способности сверхкритических диоксида углерода ($T_c = 304.14$ К, $P_c = 7.378$ МПа), метана ($T_c = 190.55$ К, $P_c = 4.595$ МПа) и азота ($T_c = 126.15$ К, $P_c = 3.39$ МПа) по отношению к n -декану в температурных условиях нефтяных месторождений, охарактеризованных диапазоном $t = 100-140^\circ C$ [5, 9]. На самом деле подобное сопоставление с акцентом лишь на температурный фактор корректно лишь отчасти. Важность фактора давления будет обсуждена ниже. При этом, среди одинаково неполярных веществ (N_2 , CH_4 , CO_2), входящий в состав попутного газа и обладающий определенным сродством к углеводородам нефти метан, в СКФ состоянии растворяет те самые углеводороды неожиданно хуже $SK-CO_2$ и лишь потому, что в единых СКФ условиях (T , P) осуществления процесса растворения преимущество по плотности, а соответственно и по растворяющей способности, чаще всего (по определению) принадлежит именно веществу с более низкой приведенной температурой T/T_c , каковым, применительно к N_2 ($T/T_c = 2.99-3.26$), CH_4 ($T/T_c = 1.98-2.16$) и CO_2 ($T/T_c = 1.24-1.35$) в обсуждаемых температурных условиях, является диоксид углерода. И все это при том, что именно в этих условиях нефтяных месторождений $t = 100-140^\circ C$ ($T = 373.15-413.15$ К) в качестве вытесняю-

щего газозаполняющего агента с еще более низкими значениями приведенной температуры достаточно надежно могли быть представлены и сверхкритический пропан ($T_c = 369.82$ К, $P_c = 4.247$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.009-1.117$) и даже пропан/бутановые смеси в СКФ состоянии, к примеру, с составами: 75 мас. % пропана + 25 мас. % бутана ($T_c = 386$ К, $P_c = 4.31$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.000-1.070$) или 45.8 мас. % пропана + 54.2 мас. % бутана ($T_c = 394.25$ К, $P_c = 4.3$ МПа [12, 13], $T/T_c = 1.000-1.048$).

Растворяющая способность сжатых газов. Для подтверждения объективности одной из важных предпосылок о перспективности пропана и ее смесей с бутаном в сверхкритическом флюидном состоянии на роль вытесняющего агента в процессе третичной нефтедобычи вновь обратимся к сопоставительному анализу растворяющей способности сверхкритических азота, метана и диоксида углерода по отношению к n -декану, но уже с участием и пропана (табл. 1).

Диоксид углерода и пропан в рамках бинарных смесей с n -деканом демонстрируют I–II типы фазового поведения. Как следствие, в сверхкритической флюидной области состояния за пределами бинодали присутствует область безграничного смешивания компонентов с отсутствием границы раздела фаз. Именно, в этой области состояния установлены повышенные значения растворимости (“псевдорастворимости” согласно [15]), обусловившие многократно более высокую эффективность экстракционного извлечения целевых компонент [15, 16]. Напомним, что именно формирование области безграничного смешивания посредством выбора соответствующей природы экстрагента является ключевым этапом реализации процесса сушки по сверхкритической флюидной траектории. К примеру, аэрогели, получаемые подобным образом, находят успешное применение в качестве высокоэффективного теплоизоляционного материала в промышленных масштабах [17, 18].

Опираясь на результаты, представленные в табл. 1, легко предположить, что растворяющая способность пропана по отношению к n -декану, особенно при температуре $137.7^\circ C$ в области СКФ состояния (при соответствующих давлениях), существенно превзойдет возможности CO_2 . Именно это и будет подтверждено на этапе обсуждения результатов экспериментального исследования СКФ экстракционного процесса с использованием пропана на образцах нефти Ашальчинского месторождения.

Наличие области безграничного смешивания применительно к многочисленным системам, составленным компонентами извлекаемой нефти и вытесняющим агентом, крайне важно на ключевом этапе формирования уже обсужденной ранее переходной области в механизме вытеснения

Таблица 1. Содержание *n*-декана в газовой фазе систем: N₂–*n*-декан, CH₄–*n*-декан, CO₂–*n*-декан, C₃H₈–*n*-декан

<i>P</i> , атм	$y \times 10^2$, мол. д.							
	$t = 104.4^\circ\text{C}$				$t = 137.7^\circ\text{C}$			
	N ₂ [5]	CH ₄ [5]	CO ₂ [5]	C ₃ H ₈ * [14]	N ₂ [5]	CH ₄ [5]	CO ₂ [5]	C ₃ H ₈ * [14]
21.4	–	–	–	0.85	–	–	–	2.63
28.6	–	–	–	0.77	–	–	–	2.34
42.9	–	–	–	0.71	–	–	–	2.30
57.1	–	–	–	1.30	–	–	–	3.29
62.4	–	–	–	–	–	–	–	7.17
60	0.31	0.55	0.60	–	0.62	1.30	1.55	–
100	0.35	0.60	0.75	–	0.63	1.20	1.65	–
120	0.37	0.72	1.18	–	0.64	1.40	2.00	–
150	0.40	0.97	3.00	–	0.65	1.85	3.20	–
160	0.41	1.05	4.25	–	0.66	2.05	3.85	–

* Ввиду отсутствия экспериментальных данных по растворимости *n*-декана в сверхкритическом пропане представлены лишь значения, полученные на основе паровой ветви бинадали для фазового равновесия бинарной системы “пропан–*n*-декан” [14].

нефти. А повышенная растворимость компонентов нефти в вытесняющем агенте способствует более значимому росту вязкости формируемого при этом раствора, что, в конечном счете, определяет и более высокую устойчивость фронта вытеснения нефти.

Ранее, преимущества сверхкритических пропана и пропан/бутановой смеси в качестве растворителя/экстрагента уже были подтверждены применительно к самым разнообразным процессам химической технологии (утилизация нефтяных шламов [19], пропитка карбонатного щебня [20], извлечение нефтепродуктов из нефтеносных песков [21], регенерация отработанных масел [22] и многое другое [23, 24]).

Фазовое поведение термодинамических систем.

Если мы зададимся вопросом о существовании и иных факторов, определяющих предпочтительность систем, формируемых именно пропаном или пропан/бутановыми смесями и компонентами вытесняемой нефти в сопоставлении с теми, что могут быть сформированы диоксидом углерода, то ответ будет утвердительным.

Во-первых, далеко не во всех случаях применительно к компонентам вытесняемой нефти пропан (или пропан/бутановые смеси) и CO₂ формируют одинаковый тип фазового поведения. Но, при этом, предпочтительный I–II тип фазового поведения с областью безграничного смешивания за пределами бинадали в СКФ области состояния чаще реализуется именно в системах с пропаном или пропан/бутановым вытесняющими агентами, а не с диоксидом углерода. Подобное может быть объяснено тем, что именно про-

пан или пропан/бутановые смеси, как компоненты сопутствующего нефти газа, обладая сродством к той самой нефти, лучше смешиваются с ее компонентами, что, в конечном счете, и обуславливает более высокую вероятность I–II типов фазового поведения. Тогда как V–VII типы фазового поведения, как правило, характерны для систем, сформированных компонентами с низкой взаимной смешиваемостью. Но, прежде чем перейти к примерам в подтверждение, напомним, что действительно при переходе от I типа фазового поведения к VII для бинарных систем по классификациям Кониненбурга [25] и Уильямса [26] смешиваемость компонентов неуклонно снижается и, что основная часть нефти представлена углеводородами трех классов: парафинов, нафтенных и ароматических углеводородов. А в части подтверждения приведенного в абзаце тезиса отметим следующее: к примеру, системы, составленные CO₂ и парафинами (*n*-алканами C₂–C₃₇), отвечают I–VII типам фазового поведения [26–28], тогда как в системах с теми же парафинами, но с легколетучим компонентом в лице пропана все системы отвечают лишь I и II типам фазового поведения [26]; в случае систем, включающих ароматические углеводороды убедительны примеры с нафталином и ничтожно мало представленным в нефти фенолом (“CO₂–нафталин” V–VII типы фазового поведения [29], “пропан/бутан–нафталин” I–II типы [30], “CO₂–фенол” V тип [31], “пропан/бутан–фенол” I–II типы [32]).

Критические (жидкость–пар) параметры бинарных систем. Во-вторых, конец двухфазного рав-

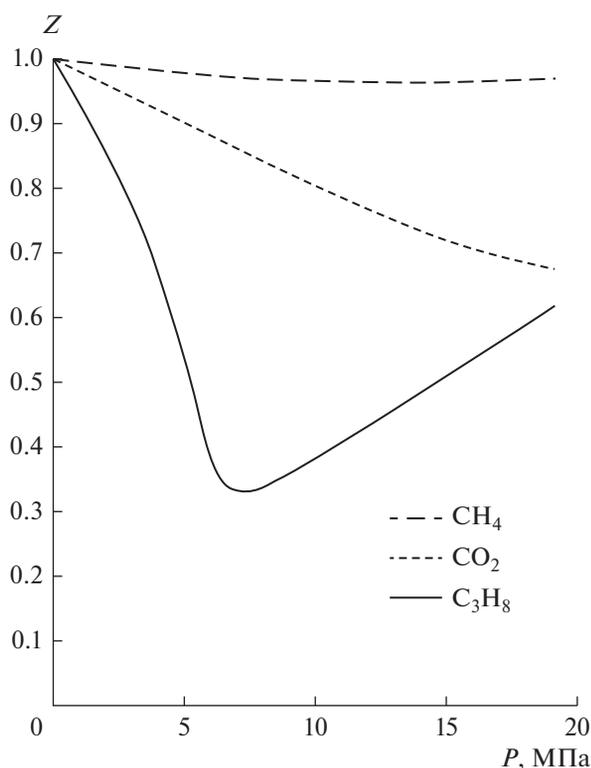


Рис. 1. Фактор сжимаемости метана, диоксида углерода и пропана при $t = 120^\circ\text{C}$.

новесия “жидкость–пар” бинарных систем (бинодаля), характеризуемый критическим давлением, являющимся пороговым при переходе к области безграничной смешиваемости, применительно к пропану (пропан/бутановой смеси), как к легколетучей компоненте, отличает существенно меньшее значение P_c , нежели то, что имеет место для систем с диоксидом углерода. Что также указывает на экономическую целесообразность использования в третичной нефтедобыче именно пропана (или пропан/бутановой смеси), а не диоксида углерода. К примеру, если значения P_c для бинодалей бинарных систем (I–II типы фазового поведения), составленных CO_2 с одной стороны и *n*-деканом (344.4 K) и *n*-гексадеканом (393.2 K) с другой, равны соответственно ~130 бар [33] и ~183 бар [34], то замены диоксида углерода на пропан в системе с *n*-деканом (377.55 K; 410.85 K) и на пропан/бутановую смесь в системе с *n*-гексадеканом (403.15 K) приводят к значениям P_c , соответственно равным ~58 бар [14], ~63 бар [14] и ~45 бар [35]. Критические свойства бинарных смесей, содержащих диоксид углерода, подробно обсуждены в обзоре [36].

Сжимаемость вытесняющего агента. Выше отмеченное усиливается еще и тем, что в обсуждаемых температурных условиях сжимаемость пропана (рис. 1) выгодным образом отличается от

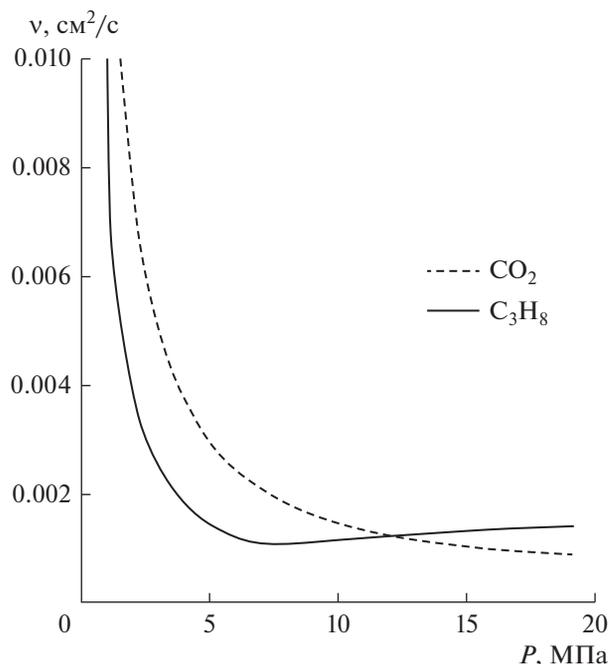


Рис. 2. Кинематическая вязкость диоксида углерода и пропана при $t = 137.7^\circ\text{C}$.

сжимаемости метана и диоксида углерода, особенно при давлениях до ~7–8 МПа, достаточных для достижения области безграничной смешиваемости в системах I–II типа фазового поведения с участием пропана. К примеру, при давлении 7.0 МПа значения фактора сжимаемости $Z = Pv/RT$ CH_4 , CO_2 и C_3H_8 соотносятся, как 0.97 : 0.87 : 0.3. При прочих равных условиях и характеристиках последнее означает, что мощность компрессора, затрачиваемая на сжатие диоксида углерода и метана, почти в три и более раза, соответственно, превосходит ту, что необходима при сжатии пропана [37]. Данные по фактору сжимаемости Z CH_4 , CO_2 и C_3H_8 в соответствующих термодинамических условиях (T , P) рассчитаны с использованием базы данных по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, представленной в справочнике Н.Б. Варгафтика [38]. Уточненная при необходимости методика расчета Z приведена в работе [39].

Вязкость сред в процессе вытеснения нефти. Кинематическая вязкость пропана и диоксида углерода, как вытесняющих агентов в рамках третичной нефтедобычи, в обсуждаемых термодинамических условиях имеет характер изменения, представленный на рис. 2. Значения кинематической вязкости C_3H_8 и CO_2 , как и в случае с фактором сжимаемости, получены с использованием данных, представленных в справочнике [38].

В условиях возможного вытеснения нефти сверхкритическим пропаном ($t = 138^\circ\text{C}$, $P = 5\text{--}8.5$ МПа)

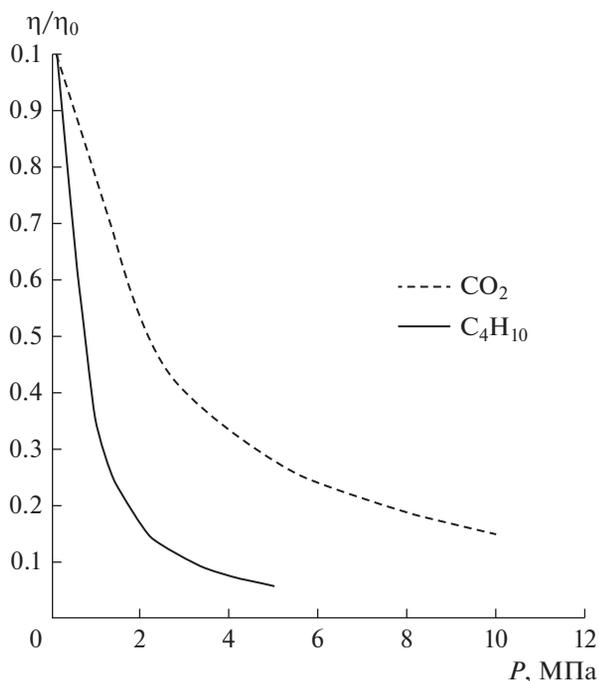


Рис. 3. Влияние диоксида углерода и бутана, растворенных в нефти, на ее динамическую вязкость: CO_2 ($t = 32^\circ\text{C}$) [6]; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($t = 150^\circ\text{C}$) [40, 41].

кинематическая вязкость пропана заметно уступает значениям присущим диоксиду углерода. Это дает основание полагать, что при прочих равных условиях не меньшая степень различия при сохранении прежней направленности будет наблюдаться и применительно к нефти, насыщаемой в рамках механизма вытеснения в одном случае C_3H_8 , а в другом CO_2 . Ибо, важность уменьшения вязкости вытесняемой нефти, одновременно сопровождаемой повышением ее подвижности, для эффективности процесса УНП крайне высока. К примеру, снижение вязкости нефти в процессе вытеснения приводит к меньшему расходу вытесняющей фазы для достижения определенного коэффициента извлечения.

Результаты, приведенные на рис. 3, подтверждают высказанное ранее предположение. А именно, при прочих равных условиях вязкость нефти с растворенным в ней в данном случае бутаном по величине кратно уступает значению, характерному для нефти с растворенным в ней диоксидом углерода.

Набухание нефти в результате ее насыщения газом. Набухание нефти, в результате ее насыщения газом, значимо по величине (рис. 4). В части влияния температуры на этот процесс в случае пропан/бутановых смесей, включая чистые пропан и бутан [42, 43], его трудно назвать значимым (тренд в температурном диапазоне 300–400 К сопоставим с погрешностью результатов измере-

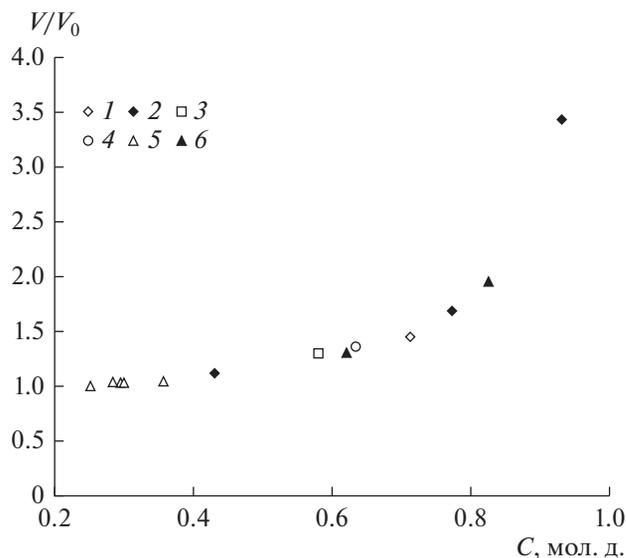


Рис. 4. Степень набухания нефти (отношение объема нефти с растворенным газом к объему сырой нефти), как функция концентрации потенциального газовойтесняющего агента процесса третичной нефтедобычи: 1 – $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ [42]; 2 – $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ [н.р.]; 3 – $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ [43]; 4 – C_3H_8 [43]; 5 – CO_2 [44]; 6 – C_4H_{10} [42].

ний). Применительно к легкой нефти и диоксиду углерода [44] в диапазоне температур 27–53°C наблюдается схожая картина, усугубленная повышенным уровнем погрешностей результатов измерений. Единая функциональная зависимость степени набухания нефти от концентрации растворенного газа (рис. 4) где-то нивелирует влияние физико-химической природы газового компонента.

Характеристики некоторых месторождений нефти. Как было уже отмечено, жидкофазные компоненты нефти обычно представлены парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами. По преобладанию тех или иных углеводородов определяют групповой состав нефти. В рамках классификации, предложенной Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом, различают соответственно нефти парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические и, наконец, ароматические. В парафиновых нефтях, к примеру, все фракции содержат значительное количество алканов, которое в целом может достигать до 60%, а в некоторых случаях и до 70%. К наиболее типичным парафиновым нефтям относится нефть, добываемая на восточном побережье Каспийского моря (полуостров Мангышлак, Казахстан). Учитывая, что пропан с широким спектром n -алканов ($\text{C}_4\text{--C}_{37}$), а также ароматическими углеводородами (к примеру,

Таблица 2. Некоторые месторождения нефти и их характеристики

Месторождение	Глубина залегания нефти, м	P , МПа	t , °С	Плотность нефти ρ , кг/м ³	Состав попутного газа, об. %
“Акса́й”, Казахстан	1354–1397	15.6–16.7	70–71	0.80–0.82	СН ₄ , 81.55 С ₂ Н ₆ , 9.73 С ₃ Н ₈ , 3.3 С ₄ Н ₁₀ , 0.61 С ₅ Н ₁₂ , 0.5
“Мамонтовское”, Российская Федерация	1900–2500	19.4–24.8	63–80	0.87–0.89	N ₂ , 0.55 СН ₄ , 26.03 С ₂ Н ₆ , 2.39 С ₃ Н ₈ , 5.35 С ₄ Н ₁₀ , 3.75 С ₅ Н ₁₂ , 2.4 С ₆ Н ₁₄ , 1.69 СО ₂ , 0.07
“Ромашкинское”, Российская Федерация	1600–1800	17.5	37	0.80–0.82	He, 10.36 СН ₄ , 39.64 С ₂ Н ₆ , 22.28 С ₃ Н ₈ , 18.93 С ₄ Н ₁₀ , 4.36 С ₅ Н ₁₂ , 0.65 С ₆ Н ₁₄ , 0.46 СО ₂ , 0.89
“Речицкое”, Республика Беларусь	1870–2940	25.0–31.0	51–70	0.82–0.87	– – –

бензол, нафталин, фенол и другие) формирует предпочтительные системы I–II типов фазового поведения, существуют веские основания полагать, что процесс УНП с использованием сверхкритического пропана или пропан/бутановой смеси будет весьма результативным. При этом, меньшие значения критического давления для бинарных систем с пропаном (в сопоставлении с системами, включающими СО₂), снижает и пороговые значения в части глубины залегания нефти, доступной для обсуждаемого метода третичной нефтедобычи, до 900–1200 м.

В табл. 2 приведен перечень лишь некоторых месторождений нефти, характеристики которых дают основание рассчитывать на успешность обсуждаемого метода УНП в рамках третичной нефтедобычи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. При исследовании характеристик СКФ экстракционного процесса с

диоксидом углерода и пропаном в качестве экстрагента применительно к сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения, расположенного на западном склоне Южно-Татарского свода, использованы:

- СО₂ с содержанием основного вещества не менее 99.0%;
- С₃Н₈ с содержанием основного вещества не менее 99.8% (ООО “Мониторинг” Москва;
- сверхвысоковязкая нефть Ашальчинского месторождения, некоторые свойства которой приведены в табл. 3.

Принципиальная схема СКФ экстракционной установки приведена на рис. 5.

Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, а также систему регулирования и поддержания температуры. Система создания давления состоит из баллона с экстрагентом (1); холодильного агрегата (2) фирмы Thermo Electronic Corporation (марки “Neslab RTE 7”), охлаждающего рабочие камеры насоса; плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3)

Таблица 3. Свойства образца нефти Ашальчинского месторождения при $T = 293.15$ К и $P = 0.1$ МПа

Плотность ρ_{20}^4 , кг/м ³	955.61
Вязкость кинематическая ν_{20} , мм ² /с	3112.14
Вязкость динамическая η_{20} , мПа с	2974
Показатель преломления n_D^{20}	1.54690

для подачи экстрагента с постоянным объемным расходом в диапазоне от 0.1 до 10.0 мл/мин. и регулятора давления фирмы Go-Reg марки BR66-1A11CJ0151.

В начальный момент времени экстрагент, находящийся в рабочей камере насоса, охлаждается и конденсируется с помощью холодильного агрегата, и затем выталкивается плунжером насоса в систему. Благодаря тому, что в насосе установлены две камеры, плунжеры которых работают в противофазе, и благодаря наличию ресивера (4), установленного перед входом в систему, достигается равномерная подача экстрагента. После ресивера диоксид углерода или пропан/бутановая смесь по трубкам через теплообменник (5) поступает в экстрактор (6), куда предварительно был залит образец нефти. Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 0.001 м³. Выводимый из экстрактора (верхняя часть) раствор экстракта в соответствующем экстрагенте подается в сепаратор (9), где и имеет место выделение целевого продукта. В случае СКФЭ процесса выделение экстракта происходит благодаря осуществлению декомпрессии, резко снижающей растворяющую способность экстрагента. Соответствующие температурные режимы в экстракторе и сепараторе поддерживаются с помощью электронагревательных рубашек с возможностями ступенчатого регулирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения, как варианта повышенной сложности, применительно к обсуждаемому вопросу, не случаен. Ибо, именно ее успешное экстракционное извлечение и, прежде всего, с использованием пропанового или пропан/бутанового экстрагентов явится дополнительным и значимым свидетельством обоснованности предположений о перспективности именно этой физико-химической природы вытесняющего агента для увеличения нефтеотдачи пластов в рамках третичной нефтедобычи. При этом, результаты осуществления СКФ экстракционного процесса призваны охарактеризовать возможные пределы растворения углеводородов нефти в газофазном вытесняющем агенте в условиях осуществления процесса вытеснения, которое будет иметь место на границе раздела фаз (фронт вытеснения).

Результаты СКФ экстракционного извлечения нефти с использованием диоксида углерода и пропана в качестве экстрагента приведены на рис. 6.

Извлечение нефти с пропановым экстрагентом по истечении двух часов близко к стопроцентному, а преимущество соответствующего СКФ экстракционного процесса практически десятикратное. Насыщение в данном случае пропана, как вытесняющего агента, сверхвысоковязкой нефтью в реальном процессе окажет существенное влияние при формировании переходной зоны процесса вытеснения, увеличит вязкость раствора углеводородов нефти в газофазном вытесняющем агенте и как следствие, будет содействовать устойчивости фронта вытеснения и эффективности процесса вытеснения в целом.

Резюмируя выше обсужденное, отметим, что предпочтительность пропана или пропан/бутановых смесей в роли вытесняющего газофазного

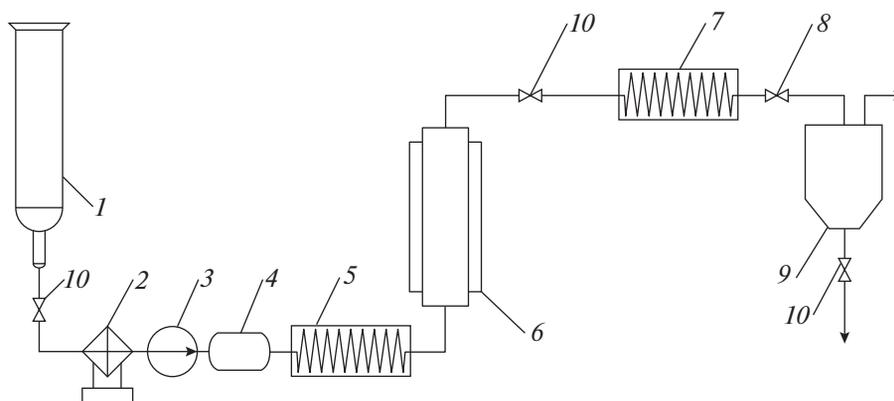


Рис. 5. Принципиальная схема СКФ экстракционной установки. 1 – баллон с экстрагентом; 2 – холодильный агрегат; 3 – насос; 4 – ресивер; 5 – теплообменник; 6 – экстрактор; 7 – теплообменник; 8 – клапан регулятор; 9 – обогреваемый сепаратор; 10 – вентиль.

агента в процессе вытеснения нефти в рамках третичных методов УНП очевидна. Однако, возникают закономерные вопросы об источниках значимого количества рекомендуемого пропана или пропан/бутановой смеси, необходимых в реальном процессе и их стоимости. При этом, напомним, что выбор CO_2 на роль вытесняющего агента в прежние годы и, особенно в начальной стадии промышленной реализации процесса в США и Венгрии, в немалой степени был связан с наличием достаточно крупных месторождений диоксида углерода в подземных кладовых именно этих стран, включая и то, что диоксид углерода, как побочный и многотоннажный продукт многочисленных технологических процессов во всем мире, должен был быть каким-то образом задействован в направлении нужд мирового сообщества. И наконец, именно диоксид углерода, признанный тем же мировым сообществом виновником парникового эффекта, имел возможность после вытеснения нефти быть консервированным в освободившихся от нефти объемах.

Попутный нефтяной газ (смесь выделяющихся из нефти газов) обычно состоит из метана (~58 об. %), этана (~12 об. %), пропана (~12 об. %) и бутана (~10 об. %), а также растворенных в этой газовой смеси высокомолекулярных жидкостей от пентанов (~5.5 об. %) и выше различного состава и фазового состояния. Нередко встречаются и месторождения нефти, в которой растворено много азота. К примеру, содержание азота в попутных газах месторождений Республик Башкортостан и Татарстан порой достигает 50% объемных. Иногда в относительно небольших количествах обнаруживается и диоксид углерода (смотри также табл. 2).

В первом абзаце введения к настоящей статье было отмечено, что: "...большая часть нефти в земной коре не остается в материнской породе, а перемещается и скапливается в особых геологических объектах, называемых ловушками. Даже если предположить, что нефть имеет неорганическое происхождение, ловушки для нее все равно (за редким исключением) находятся в осадочных бассейнах...". То есть, в соответствующих термодинамических условиях, нефть с растворенным в ней попутным газом была способна перемещаться. Как следствие, первое, что приходит в голову, заключается в том, что, а не реализовать ли вытеснение, побуждающее то самое перемещение (но в обратном направлении), и конечно с сохранением сопутствующего газа, но в этом случае уже в роли вытесняющего агента?! И именно эта мысль и была сформулирована первым автором этой статьи при завершении своего выступления [45–47] в пленарной сессии международного научно-практического семинара "Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения" MERSS-2021: "...Всевыш-

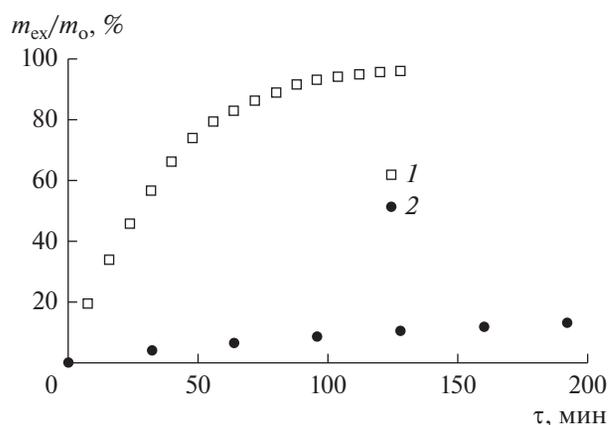


Рис. 6. Кинетика выхода экстракта, отнесенного к массе загруженной нефти в рамках СКФ экстракционного процесса, осуществленного с использованием в качестве экстрагента: 1 – C_3H_8 ($T = 408 \text{ K}$, $P = 8.5 \text{ МПа}$); 2 – CO_2 ($T = 408 \text{ K}$, $P = 15.0 \text{ МПа}$); $P/P_c = 2.0$; расход экстрагента 15 г/мин.

ний предусмотрел сопутствующий нефти газ не для того, чтобы его сжигать в факелах на бескрайних просторах Сибири, а для вытеснения им нефти в той же Сибири, но в рамках третичной нефтедобычи”.

При этом, важно отметить, что в параметры СКФ условий ($T > T_c$, $P > P_c$) для пропан/бутановой смеси в подавляющем большинстве случаев (лишь за исключением случая с N_2 в части P_c) вписываются сверхкритические флюидные условия всех иных рассмотренных газофазных вытесняющих агентов, включая соответственно и основные компоненты попутного нефтяного газа (ПНГ).

Согласно [48] в 2015 г. в России было добыто 78.6 млрд м^3 ПНГ, из которых на факельных установках страны было сожжено не менее 16 млрд м^3 [49], что сопоставимо с годовым потреблением газа в некоторых странах Европы. При этом, в атмосферу было выброшено до 400 тысяч тонн загрязняющих веществ, которые составили 12–15% от общего годового объема выбросов в нашей стране. Как следствие, факты стимулирования государством утилизационных мероприятий в нефтегазодобывающем комплексе РФ, направленных на поиск путей использования ПНГ с выгодой, вполне закономерны.

Именно, в рамках этих утилизационных мероприятий усилия авторов работ [48] и [49] были направлены на изучение возможностей использования ПНГ для увеличения нефтеотдачи пластов. Если в работе [49] рабочая среда, предназначенная для вытеснения нефти, была представлена водогазовой смесью, содержащей тот самый попутный нефтяной газ и относящей этот подход к методам вторичной нефтедобычи, то авторы ра-

боты [48] провели исследование вытеснения нефти попутным нефтяным газом уже в рамках принципов и методов третичной нефтедобычи. В этом случае решалась задача оценки возможности применения ПНГ для целей повышения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов Восточной залежи Толумского месторождения, расположенного на территории Западной Сибири. Казалось бы с точки зрения обычной практичности использование ПНГ того же Толумского месторождения представляется наименее затратным. Но нет! Авторы исследования выбрали попутный нефтяной газ, получаемый в рамках нефтедобычи на соседних Северо-Семивидовском и Западно-Семивидовском месторождениях, и только потому, что в нем имеется высокое содержание CO_2 (82.3 мас. %). Большинству исследователей и невдомек, что выбор диоксида углерода в качестве вытесняющей среды в США исторически был связан с возможно наибольшими в мире природными запасами этого газа в недрах земли именно ее территории.

Состав ПНГ, использованный в работе [48], представлен следующими основными компонентами: 82.3 мас. % CO_2 , 3.0 мас. % пропана, 1.9 мас. % бутана, 7.01 мас. % метана, 1.34 мас. % азота. Основываясь на результатах, приведенных в настоящей статье, можно утверждать, что ПНГ с большим содержанием н-алканов (за пределами метана) может существенно улучшить установленные в [48] показатели эффективности процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритические пропан и пропан/бутановые смеси в обсужденных условиях реализации процесса вытеснения нефти в рамках третичной нефтедобычи однозначно превосходят возможности сверхкритического CO_2 , (в том числе, снижают ныне требуемый уровень глубины залегания нефти и значимо увеличивают возможности, применительно к вытеснению нефти более высокой вязкости), но лишь с одной оговоркой: оценка экономической целесообразности подобной рокировки, подкрепленная информацией по предполагаемым сырьевым источникам, доступности и себестоимости предлагаемого вытесняющего агента, должны быть предметом отдельного исследования.

И наконец, в большей степени философский взгляд на проблему с той точки зрения, что сопутствующий нефти газ, обеспечивший условия перемещения той самой нефти из материнской породы в ныне разрабатываемую, мог бы участвовать и в процессе выведения нефти потребителю, но уже в роли вытесняющего агента в СКФ состоянии, имеет полное право на существование!

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00117) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>C</i>	мол. д.
<i>m</i>	масса, г
<i>n</i>	показатель преломления
<i>P</i>	давление, Па
<i>R</i>	удельная газовая постоянная, Дж/(кг К)
<i>T</i>	температура, К
<i>t</i>	температура, °С
<i>V</i>	объем, м ³
<i>v</i>	удельный объем, м ³ /кг
<i>y</i>	растворимость, мол. д.
<i>Z</i>	фактор сжимаемости
η	динамическая вязкость, мПа с
ν	кинематическая вязкость, мм ² /с
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, мин

ИНДЕКСЫ

<i>c</i>	критические параметры вещества
<i>ex</i>	экстракт
<i>0</i>	начальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений / Учебник для вузов. М.: Недра, 1998.
2. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. 4-е изд. М.: Альянс, 2005.
3. Грушевенко Е. Перспективы развития третичных МУН в мире и в России. М.: Центр энергетики Московской школы управления Сколково, 2021.
4. Балитт В., Бан А., Долешал Ш., Забродин П.И., Терек Я. Применение углекислого газа в добыче нефти. М.: Недра, 1977.
5. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981.
6. Orr F.M., Heller J.P., Taber J.J. Carbon dioxide flooding for enhanced oil recovery: promise and problems // JAOS. 1982. V. 59. № 10. P. 810A.
7. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985.

8. *Антониади Д.Г.* Увеличение нефтеотдачи пластов газовыми и парогазовыми методами. Краснодар: Советская Кубань, 2000.
9. *Гумеров Ф.М.* Перспективы применения диоксида углерода для увеличения нефтеотдачи пластов // Вести газовой науки. 2011. Вып. 2. С. 93.
10. *Гумеров Ф.М.* Сверхкритические флюидные технологии: экономическая целесообразность. Казань: АН РТ, 2019.
11. *Behar E., Mikitenko P.* Application des fluides supercritiques a la production d'hydrocarbures. Exploitation des gisements par recuperation assistee et applications diverses: petrole, sables, schistes, charbons // Revue de l'institut Fransais du Petrole. 1985. № 1. P. 33.
12. *Kay W.B.* Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. The propane-*n*-alkane systems. *n*-butane and *n*-pentane // J. Chem. Eng. Data, 1970. V. 15. P. 46.
13. *Beránek P., Wichterle I.* Vapour-liquid equilibria in the propane-*n*-butane system at high pressures // Fluid Phase Equilibria. 1981. V. 6. P. 279.
14. *Reamer H.H., Sage B.H.* Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-*n*-decane systems // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. № 1. P. 17.
15. *Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I.* An additional condition of efficiency of the supercritical fluid extraction process // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 3. P. 348. [*Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И.* Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273.]
16. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zaripov Z.I.* Utilization of wood railway sleepers using a supercritical fluid extraction process // Ecology and Industry of Russia. 2020. V. 24. Iss. 9. P. 4. [*Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Габитов Р.Ф., Фарахов М.И., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И.* Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 9. С. 4.]
17. *Меньшутина Н.В.* Аэрогели – легкие, волшебные, новые // The Chemical Journal. 2019. № 9. С. 34.
18. *Cohen A.L.* Critical point drying // in Principles and techniques of scanning electron microscopy. 1999. P. 44.
19. *Gumerov, F.M., Khairutdinov, V.F., Akhmetzyanov, T.R., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Farakhov, M.I., Mukhutdinov A.V.* Supercritical Fluid Propane-Butane Extraction Treatment of Oil Sludge // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 7. P. 1103. [*Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Фарахов М.И., Мухутдинов А.В.* Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 2. С. 75.]
20. *Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khayrutdinov V.F., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Kameneva E.E., Akhmetzyanov T.R.* Improvement of functionality of carbonate macadam via supercritical fluid impregnation with bituminous compounds // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. №7. P. 1053. [*Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Каменева Е.Е., Ахметзянов Т.Р.* Пропитка щебня деасфальтизатором нефтяного остатка с использованием сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 54.]
21. *Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Farakhov M.I.* Supercritical fluid propane-butane extraction treatment of oil-bearing sands // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 3. P. 299. [*Хайрутдинов В.Ф., Ахметзянов Т.Р., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Фарахов М.И.* Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 288.]
22. *Dickinson N.L., Meyers J.L.* Solhexol fractionation of menhaden oil // JAOCs. 1952. V. 29. P. 235.
23. *Coenen H., Kriegel E.* Application of extraction with supercritical gases in food industry // Chem. Ing. Tech. 1983. V. 55. № 11. P. 890.
24. *Petermann M., Kareth S., Weidner E., Hammer E.* Used oil recycling by using supercritical propane // Proceeding of the 6th Intern. Symp. on Supercritical Fluids. 2003. Versailles. PE8.
25. *Konynenburg P.H.V., Scott R.L.* Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1980. V. 298. P. 495.
26. *Williams D.F.* Extraction with supercritical gases // J. Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
27. *Schwartz C.E.* The phase equilibrium of alkanes and supercritical fluids // Thesis in the department of Chemical Engineering at the University of Stellenbosch, 2001.
28. *Dorn R., Brunner G.* High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993) // Fluid Phase Equilibria. 1995. V. 106. P. 213.
29. *Gupta R.B., Shim J.-J.* Solubility in supercritical carbon dioxide. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2007.
30. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Khabriev I.Sh., Yarullin L.Yu., Abdulagatov I.M.* Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane+*n*-butane mixture // J. Supercritical Fluids. 2020. V. 156. 104628.
31. *Garcia-Gonzalez J., Molina M.J., Rodriguez F., Mirada F.* Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 918.
32. *Хазипов М.Р.* Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионнообменного и никель-молибденового катализаторов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГЭУ, 2019.
33. *Zilnik L.F., Grilc M., Levec J., Peper S., Dohrn R.* Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO₂ + *n*-decane and CO₂ + toluene // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 419. P. 31.
34. *King M.B., Kassim K., Bott T.R., Sheldon J.R., Mahmud R.S.* Prediction of mutual solubilities of heavy components with supercritical and slightly subcritical solvents: the

- role of equations of state and some applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. Т. 88. P. 812.
35. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Farakhov M.I., Salikhov I.Z., Polishuk I., Abdulagatov I.M.* Measurements and modeling of the VLE properties of *n*-hexadecane in supercritical binary propane+*n*-butane solvent // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 510. 112502.
36. *Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M.* The critical properties of binary mixtures containing carbon dioxide: experimental data // *TVT*. 2007. V. 45. Iss. 1. P. 94–138. [*Абдулагатов А.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства бинарных смесей, содержащих двуокись углерода. Экспериментальные данные // *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т. 45. № 1. С. 94.]
37. *Алексеев Г.Н.* Общая теплотехника. М.: Высшая школа, 1980.
38. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
39. *Ханов Д.А., Попова Р.А., Москалев И.Н.* Факторы сжимаемости углеводородных газов при малых и умеренных давлениях // *Приволжский научный вестник*. 2013. Т. 28. № 12-2. С. 75.
40. *Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J.* Density and viscosity of Athabasca bitumen samples at temperatures up to 200°C and pressures up to 10 MPa // *SPE J. Res Eval & Eng.* 2015. V. 18. № 3. P. 375.
41. *Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J.* Solubility of *n*-butane in Athabasca bitumen and saturated densities and viscosities at temperatures up to 200°C // *SPE J.* 2016. V. 22. № 1. P. 94–102.
42. *Li H., Yang D.* Phase behaviour of C₃H₈-*n*-C₄H₁₀-heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures // *J. Canadian Petroleum Technology*. 2013. V. 52. № 1. P. 30.
43. *Yang P., Li H., Yang D.* Determination of saturation pressures and swelling factors of solvent(s)-heavy oil systems under reservoir conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 1965.
44. *Cao M., Gu Y.* Temperature effects on the phase behaviour, mutual interaction and oil recovery of a light crude oil-CO₂ system // *Fluid Phase Equilibria* 2013. V. 356. P. 78.
45. *Гумеров Ф.М., Заринов З.И., Хайрутдинов В.Ф.* Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти // Тез. докл. Межд. научно-практ. семинара “Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения” MERSS-2021. М.: ООО Газпром ВНИИГАЗ. 2021. С. 9.
46. *Гумеров Ф.М., Заринов З.И., Хайрутдинов В.Ф.* Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти // *Вести газовой науки*. 2022. № 4. С. 41.
47. *Grigoriev B.A., Gerasimov A.A., Alexandrov I.S., Nemzer B.V.* Thermophysical properties of individual hydrocarbons of petroleum and natural gases: properties, methods, and low-carbon technologies. GPP. Elsevier, 2022.
48. *Мардашин Р.Р., Стенькин А.В., Калинин С.А., Морозюк О.А., Калинин С.А., Скворцов А.С., Усачев Г.А., Метт Д.А.* Лабораторные исследования применения попутного нефтяного газа с высоким содержанием СО₂ для закачки на Толумском месторождении // *Недропользование*. 2021. Т. 21. № 4. С. 163–170.
49. *Бичурин А.А.* Утилизация попутного нефтяного газа путем закачки водогазовой смеси в пласт // *Инженерная практика*. 2015. Вып. 6–7.

УДК 66.069.832:534-8

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ БЕЗ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТИ В ПАР

© 2023 г. В. Н. Хмелев^{а, *}, А. В. Шалунов^а, Р. Н. Голых^а, С. А. Терентьев^а, В. А. Нестеров^а

^аБийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск, Россия

*e-mail: grn@bti.secna.ru

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В статье теоретически обоснована способность ультразвуковых колебаний обезвоживать капиллярно-пористые материалы за счет диспергирования влаги из капилляров и пор материала под действием ударных волн, формируемых кавитационными пузырьками. Представлена феноменологическая модель, основанная на анализе медленного роста кавитационного пузырька искаженной цилиндрической формы при учете влияния ограничивающих его колебания цилиндрических стенок капилляра. Выявлен оптимальный диапазон (150–170 дБ) уровней ультразвукового давления, при котором реализуется механизм кавитационного диспергирования влаги. Установлено, что оптимальные условия воздействия ультразвуковых колебаний на высушиваемый материал реализуются при соответствии размеров или толщин слоя высушиваемого материала длине ультразвуковых колебаний в воздухе.

DOI: 10.31857/S0040357123010062, EDN: СВІАСУ

ВВЕДЕНИЕ

Значительное количество всех вырабатываемых энергоресурсов расходуется на реализацию процессов сушки в различных отраслях промышленного производства. И, согласно приводимым прогнозам, затраты энергетических ресурсов на сушку будут только возрастать.

Это обуславливает актуальность и значительный интерес к научным исследованиям, направленным на разработку новых, малоэнергос затратных и низкотемпературных способов сушки разнообразных материалов с различной внутренней структурой.

Одним из наиболее перспективных вариантов повышения эффективности традиционных способов сушки является сушка в ультразвуковых полях высокой интенсивности, интерес к которой значительно возрос в последние 10 лет, как со стороны научного сообщества, так и со стороны научных фондов и профильных министерств США, Японии, Китайской народной республики, Южной Кореи, Румынии и России.

Об актуальности и необходимости реализации такой сушки свидетельствует экспериментально подтвержденная способность ультразвуковых колебаний [1–5] не только ускорять процесс сушки, но и снижать потери витаминов (на примере яб-

лок, клубники, папайя и др.) на 8.7–21.2%. В дальнейшем, эта способность ультразвуковых колебаний максимально сохранять полезные свойства высушиваемых продуктов была многократно подтверждена зарубежными (на примере продуктов растительного происхождения; для ультразвук + СВЧ сушки; для ультразвук + инфракрасной сушки и др.) [6–10] и российскими учеными (на примере подготовки продуктов питания для полярных экспедиций [11]).

Кроме того, применение ультразвуковых колебаний позволяет, при прочих равных условиях реализации процесса сушки, получать продукты с более низким остаточным содержанием влаги. Все это дает возможность позиционировать ультразвуковой способ сушки как уникальную технологию, позволяющую получать продукты длительного хранения с качественными характеристиками, недостижимыми при прочих способах сушки.

Это обусловлено следующими достоинствами ультразвукового способа сушки:

1) возможностью значительно увеличивать коэффициент массопереноса внутри и уменьшать толщину пограничного слоя на поверхности высушиваемого материала;

2) способностью существенного снижения энергозатрат за счет удаления влаги без перевода ее в газообразное состояние, путем ее механического удаления из пор высушиваемого материала за счет обратного звукокапиллярного эффекта и распыления с поверхности в виде тонкодисперсного аэрозоля за счет формирования поверхностных капиллярных волн;

3) малым нагревом высушиваемого продукта (удаление влаги при низких температурах, или принципиально без повышения температуры), за счет интенсификации процессов извлечения жидкости из и испарения жидкой фазы с поверхности твердого вещества.

Однако, несмотря на перечисленные достоинства, реальные возможности ультразвукового воздействия, еще весьма далеки от полного понимания и эффективного практического использования из-за следующих основных проблем:

– отсутствия данных о режимах и условиях формирования ультразвукового поля на поверхности, обеспечивающих максимально эффективное протекание процесса сушки;

– реализации процесса в режиме полного фазового перехода удаляемой влаги (что не позволяет получить ускорение процесса более чем на 20–30%) без исследования условий ультразвукового воздействия, обеспечивающих удаление влаги без перевода ее в пар, за счет инициирования в высушиваемом материале и на его поверхности нелинейных эффектов, таких как: кавитационное распыление влаги, диффузия влаги под действием звукокапиллярного эффекта и т.д.

Поэтому выявление оптимальных режимов и условий процесса сушки представляет собой актуальную задачу.

Очевидно, что удаление влаги с полным фазовым переходом оказывается энергетически невыгодным даже при достижении предельной скорости испарения за счет увеличения межфазной поверхности и наложения акустических потоков, что связано с высоким значением удельной теплоты парообразования единицы массы влаги.

На сегодняшний день многими учеными показано, что в зависимости от уровня создаваемого звукового давления меняется структура потребления энергии в процессе ультразвуковой сушки. Так, начиная с определенного уровня звукового давления, возникает ультразвуковое диспергирование, которое является на несколько порядков энергетически более выгодным, чем удаление влаги путем перевода в пар.

Сам процесс ультразвукового диспергирования хорошо изучен многими исследователями и однозначно связывается с явлением кавитации, при котором захлопывающиеся пузырьки распыляют жидкость. Однако применение теории и механизмов ультразвуковой кавитации для процес-

са сушки имеет ряд особенностей. В частности, высушиваемый материал, в большинстве случаев не имеет на поверхности влагу в виде даже тонкой пленки (которая достаточно быстро испаряется путем естественной конвекции).

Поскольку свободная влага с физико-механической связью располагается в капиллярах и мелких порах, то она вполне может быть удалена путем диспергирования за счет кавитации. Соответственно, можно считать, что диаметр поверхности диспергирования со стороны каждого капилляра, равен диаметру капилляра, т.е. в телах с крупными капиллярами составляет около 20 мкм.

Поэтому для исследования и анализа процесса удаления влаги без фазового перехода предложено построить феноменологическую модель возникновения кавитации и извлечения влаги из капилляра высушиваемого материала, проанализировать физический механизм процессов и теоретически выявить режимы и условия ультразвукового воздействия, обеспечивающие реализацию этого механизма.

ОБОСНОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ВОЗНИКНОВЕНИЯ КАВИТАЦИИ В ПОРИСТОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЧЕРЕЗ ГАЗОВЫЙ ПРОМЕЖУТОК

Согласно общепринятым теориям возникновения кавитации в бесконечном объеме сплошной жидкой фазы кавитационный зародыш, имеющий изначально сферическую форму, в полупериод разрежения ультразвуковых колебаний расширяется до крупных размеров (20–100 мкм), затем в полупериод сжатия схлопывается [12, 13].

Для оценки возможности применения существующих теоретических положений, описывающих динамику сферического кавитационного пузырька к капиллярно-пористым материалам при ультразвуковом воздействии через газовый промежуток проведен расчет интенсивности колебаний в жидкости для уровня звукового давления 160 дБ. Амплитуда P_A звукового давления при 160 дБ составляет:

$$p_A = \sqrt{2} \times 20 \times 10^{-6} \times 10^{\frac{160}{20}} = 2820 \text{ Па.}$$

Соответствующая данной амплитуде звукового давления интенсивность равна

$$I = \frac{p_A^2}{2\rho c} = 2.6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} = 0.00026 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2},$$

где ρ – плотность воды, кг/м³; c – скорость звука в воде, м/с.

При этом, согласно [14, 15], развитая кавитация в жидкости возникает при интенсивности не менее 0.2–0.5 Вт/см². Таким образом, необходи-

мо исследовать альтернативные механизмы возникновения кавитации при гораздо более низких амплитудах звукового давления.

В связи с этим предпринята попытка объяснения возникновения кавитации в течение очень большого числа периодов колебаний (> 1000). Для этого рассмотрен механизм выпрямленной диффузии, как единственно известный на данный момент [16] (более современных публикаций, посвященных данному вопросу, в открытых источниках не имеется). Проверка возможности роста пузырька до больших размеров за счет выпрямленной диффузии показала, что и этот механизм является не состоятельным, поскольку, согласно уравнению выпрямленной диффузии:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\frac{8}{3} \pi D C_0 R_0 \left(\frac{p_m}{p_0} \right)^2}{(1 - \xi^2 (R_0))^2 + \xi^2 (R_0) d^2 (R_0)} - 4 \pi D_r C_0 R_0;$$

где m – масса газа внутри пузырька, кг; D – коэффициент прямой диффузии растворенного газа в жидкости, м²/с; D_r – коэффициент обратной диффузии растворенного газа в жидкости, м²/с; R_0 – начальный радиус пузырька, м; p_m – амплитуда звукового давления в жидкости, Па; C_0 – начальная концентрация нерастворенного газа в жидкости; ξ – безразмерная частота;

$\xi(R_0) = \left(\frac{\omega}{\omega_0(R_0)} \right)^2$; $d(R_0) = \frac{1}{Q(R_0)} = \frac{\omega \eta}{K_c(R_0)}$; η – вязкость жидкости; p_0 – статическое давление в жидкости, Па; ω – круговая частота акустического воздействия, с⁻¹; ω_0 – резонансная частота кавитационного пузырька, с⁻¹, определяемая по

формуле Миннаерта $\omega_0 = \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho} \left(\frac{2\sigma}{R_0} + p_0 \right)}$ (для кавитационных зародышей радиусом менее 1 мкм

$\omega_0 \approx \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{3\gamma 2\sigma}{\rho R_0}}$); K_c – коэффициент сжимаемости кавитационного пузырька, равный $K_c = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \frac{1}{\gamma p_0}$ и

следующего из него выражения для радиуса пузырька [17] в зависимости от времени

$$R_0(\tau) = \sqrt[8]{R_0^8(0) + \frac{384 I D C_0 \sigma^2}{\rho^2 p_0^4 \omega^6 \eta^2} \tau}$$

пузырек до радиуса не менее 20 мкм [17], необходимого для формирования ударной волны, достаточной для образования капель, вырастает за 10^6 периодов колебаний и больше, что тоже не объясняет явление диспергирования.

Поэтому, для выявления других механизмов возможного возникновения кавитации, был произведен учет отклонения формы пузырька от сфе-

рической, поскольку пузырек находится в объеме капилляра, ограниченного боковыми стенками, и радиус капилляра оказывается сопоставимым с размером пузырька, минимально необходимым для схлопывания с образованием ударной волны [14].

Для оценки формы кавитационного пузырька была сформулирована краевая задача движения жидкости в окрестности кавитационного пузырька, заключенной в стенки капилляра. Движение объема жидкости описывается уравнением Лапласа относительно потенциала скорости:

$$\Delta \varphi = 0.$$

На поверхности цилиндрического капилляра справедливо кинематическое граничное условие:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{dR_{cyl}}{dt}.$$

На стенке кавитационного пузырька справедливо динамическое

$$p_0 - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \rho \frac{|\nabla \varphi|^2}{2} = p_{b0} \left(\frac{2R_0^3}{\int_{-1}^1 R^2(\cos \theta, t) d(\cos \theta)} \right)^\gamma - 2\sigma \kappa$$

и кинематическое условие

$$\frac{\partial R}{\partial t}(\cos \theta, t) = \left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial \tau} \cos \theta}{R(\cos \theta, t)} \right) \times \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cos \theta \right) - \frac{\partial R}{\partial \tau} \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial z}}{R(\cos \theta, t)}.$$

При движении жидкости в цилиндрическом капилляре, стенки которого совершают колебания, в отсутствие кавитационного пузырька потенциал скорости определяется согласно следующему выражению:

$$\varphi_{no\ bub} = \frac{1}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right).$$

Далее задача сводится к эквивалентной задаче движения пузырька в неограниченной области, в которой влияние стенки капилляра заменено на эквивалентные силы, действующие вблизи стенки пузырька, т.е. учитывается в граничных условиях. Для этого потенциал скорости представляется в виде выражения:

$$\varphi = \varphi_{bub} + \varphi_{no\ bub}.$$

В этом случае при рассмотрении развития пузырька в начальной стадии (когда еще пузырек мал по сравнению с размером капилляра) φ_{bub} стремится к нулю на больших расстояниях от пузырька, а граничные условия для φ_{bub} на стенке пузырька представляются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 p_0 - \rho \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial t} - \rho \frac{|\nabla \varphi_{bub}|^2}{2} &= \\
 &= \rho \frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial t} + \rho \frac{|\nabla \varphi_{no\ bub}|^2}{2} + \\
 &+ \rho (\nabla \varphi_{no\ bub}, \nabla \varphi_{bub}) + \\
 &+ p_{b0} \left(\frac{2R_0^3}{\int_{-1}^1 R^2(\cos \theta, t) d(\cos \theta)} \right)^\gamma - 2\sigma\kappa, \\
 \frac{\partial R}{\partial t}(\cos \theta, t) &= \left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial \tau} \cos \theta}{R(\cos \theta, t)} \right) \times \\
 &\times \left(\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z} \cos \theta \right) - \frac{\partial R}{\partial \tau} \frac{\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z}}{R(\cos \theta, t)} + \\
 &+ \left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial \tau} \cos \theta}{R(\cos \theta, t)} \right) \times \\
 &\times \left(\frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial z} \cos \theta \right) - \frac{\partial R}{\partial \tau} \frac{\frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial z}}{R(\cos \theta, t)}.
 \end{aligned}$$

Поскольку за один период колебаний пузырек не возрастает до крупных размеров, проведено усреднение граничных условий по достаточно большому числу периодов колебаний:

$$\begin{aligned}
 \left\langle p_0 - \rho \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial t} - \rho \frac{|\nabla \varphi_{bub}|^2}{2} \right\rangle &= \rho \left\langle \frac{|\nabla \varphi_{no\ bub}|^2}{2} \right\rangle + \\
 &+ \rho \langle (\nabla \varphi_{no\ bub}, \nabla \varphi_{bub}) \rangle + \\
 &+ \left\langle p_{b0} \left(\frac{2R_0^3}{\int_{-1}^1 R^2(\cos \theta, t) d(\cos \theta)} \right)^\gamma - 2\sigma\kappa \right\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\partial R}{\partial t}(\cos \theta, t) \right\rangle &= \left\langle \left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial \tau} \cos \theta}{R(\cos \theta, t)} \right) \times \right. \\
 &\times \left. \left(\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z} \cos \theta \right) - \frac{\partial R}{\partial \tau} \frac{\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z}}{R(\cos \theta, t)} \right\rangle + \\
 &+ \frac{3}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \frac{\partial R}{\partial \tau} \sin^2 \theta \cos \theta.
 \end{aligned}$$

На начальной стадии развития пузырька, когда величина φ_{bub} достаточно мала и пузырек еще близок к сферической форме, граничные условия преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned}
 \left\langle p_0 - \rho \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial t} - \rho \frac{|\nabla \varphi_{bub}|^2}{2} \right\rangle &= \\
 &= \rho \left\langle \frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial t} + \frac{|\nabla \varphi_{no\ bub}|^2}{2} \right\rangle + \\
 &+ \left\langle p_{b0} \left(\frac{2R_0^3}{\int_{-1}^1 R^2(\cos \theta, t) d(\cos \theta)} \right)^\gamma - 2\sigma\kappa \right\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\partial R}{\partial t}(\cos \theta, t) \right\rangle &= \left\langle \left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial \tau} \cos \theta}{R(\cos \theta, t)} \right) \times \right. \\
 &\times \left. \left(\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z} \cos \theta \right) - \frac{\partial R}{\partial \tau} \frac{\frac{\partial \varphi_{bub}}{\partial z}}{R(\cos \theta, t)} \right\rangle.
 \end{aligned}$$

Т.е. вблизи стенок пузырька действует эквивалентная добавочная сила давления

$$\begin{aligned}
 \rho \left\langle \frac{\partial \varphi_{no\ bub}}{\partial t} + \frac{|\nabla \varphi_{no\ bub}|^2}{2} \right\rangle &= \\
 &= \rho \left\langle \frac{1}{R_{cyl}} \frac{d^2 R_{cyl}}{dt^2} \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) - \left(\frac{1}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \right) \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{1}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \right)^2 \frac{(r^2) + (2z)^2}{2} \right\rangle = \\
 &= \rho \left\langle \frac{1}{R_{cyl}} \frac{d^2 R_{cyl}}{dt^2} \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + 3z^2 \left(\frac{1}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \right)^2 \right\rangle \approx \\
 &\approx 3z^2 \rho \left\langle \left(\frac{1}{R_{cyl}} \frac{dR_{cyl}}{dt} \right)^2 \right\rangle.
 \end{aligned}$$

Т.е. при $z \neq 0$ возникает эквивалентное избыточное давление, которое стремится “вытянуть” кавитационный пузырек вдоль оси z . Поскольку

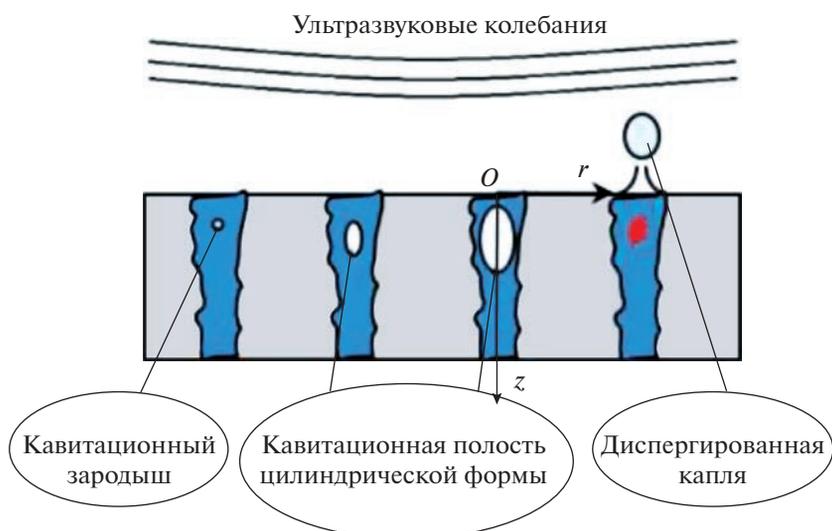


Рис. 1. Схема предполагаемого роста кавитационной полости цилиндрической формы.

величина добавочного давления пропорциональна квадрату z , то “вытягивание” пузырька происходит лавинообразно. Таким образом, форму пузырька можно аппроксимировать цилиндрической поверхностью (рис. 1).

Используя уравнение неразрывности и сохранения импульса [] математическая постановка задачи колебаний кавитационной полости цилиндрической формы в объеме капилляра выглядит следующим образом (в цилиндрической системе координат r – расстояние от оси симметрии кавитационной полости цилиндрической формы, м; z – координата вдоль оси симметрии кавитационной полости, м):

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial u}{\partial z} &= 0, \\ \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial r}, \\ \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial z}, \end{aligned}$$

где u, v – компоненты скорости движения жидкости, окружающей полость, вдоль оси r и вдоль оси z соответственно, м/с; p – давление жидкости, Па; ρ – плотность жидкости, кг/м³.

Предполагается, что течение жидкости является потенциальным, и задача сводится к уравнению Лапласа для потенциала скорости движения жидкости:

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial r}; \quad v = \frac{\partial \phi}{\partial z}; \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0.$$

Предлагается следующий вид для решения уравнения Лапласа:

$$\phi(r, z, t) = F_0(r, t) + F_1(r, t)G_1(z, t). \quad (1)$$

В соответствии с предложенным представлением решения граничные условия на стенке кавитационной полости цилиндрической формы и на стенке капилляра выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{\partial F_0}{\partial r}(R(t), t) + \frac{\partial F_1}{\partial r}(R(t), t)G_1(z, t) = \frac{dR}{dt};$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial r}(R(t), t) = 0;$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial r}(R(t), t) = \frac{dR}{dt};$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial r}(R_{cyl}, t) = 0;$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial r}(R_{cyl}, t) = \frac{dR_{cyl}}{dt}.$$

где R – радиус кавитационной полости, м; R_{cyl} – радиус стенок капилляра, м.

Подставляя уравнение (1) в уравнения сохранения массы-импульса с учетом граничных условий получим соотношения для функций F_0, F_1, G_1 :

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F_0}{\partial r} + B = 0;$$

$$F_1 = 1;$$

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial r^2} + G_1 \frac{\partial^2 F_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F_0}{\partial r} + G_1 \frac{1}{r} \frac{\partial F_1}{\partial r} + F_1 \frac{\partial^2 G_1}{\partial z^2} = 0;$$

$$G_1 = \frac{Bz^2}{2} + Dz + E;$$

где B – константа градиента скорости жидкости по координатам, D – константа продольной составляющей скорости жидкости вдоль оси z , E – константа постоянной составляющей давления.

Далее, произведен расчет зависимости радиуса кавитационной полости цилиндрической формы от времени. Граничные условия для скорости на стенках цилиндра:

$$u = \frac{\partial F_0}{\partial r}; \quad u(R(t), t) = \frac{dR}{dt}; \quad u(R_{cyl}, t) = \frac{dR_{cyl}}{dt},$$

вид решения: $u = -\frac{Br}{2} + \frac{C}{r}$, где C – константа потока жидкости (объем жидкости в секунду с единицы длины капилляра),

подставляется в граничные условия на стенке пузырька и на стенке капилляра:

$$-\frac{BR}{2} + \frac{C}{R} = \frac{dR}{dt}; \quad -\frac{BR R_{cyl}}{2} + \frac{R C}{R_{cyl}} = \frac{dR_{cyl}}{dt},$$

решая систему линейных уравнений, находим:

$$B = 2 \frac{R \frac{dR}{dt} - R_{cyl} \frac{dR_{cyl}}{dt}}{R_{cyl}^2 - R^2};$$

$$C = RR_{cyl} \frac{R_{cyl} \frac{dR}{dt} - R \frac{dR_{cyl}}{dt}}{R_{cyl}^2 - R^2}.$$

Общий вид потенциала скорости, который удовлетворяет уравнению сохранения массы:

$$\varphi = -\frac{Br^2}{4} + C \ln r + \frac{Bz^2}{2} + Dz + E,$$

подставляя в уравнение сохранения импульса:

$$p = p_0 - \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{Br^2}{4} + C \ln r + \frac{Bz^2}{2} + Dz + E \right) - \rho \frac{\left(-\frac{Br}{2} + \frac{C}{r} \right)^2 + (B^2 z^2 + 2DBz + D^2)}{2};$$

$$B = \frac{1}{t + t_0};$$

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{2}{t + t_0} D, \quad D = \frac{D_0}{(t + t_0)^2};$$

$$\frac{1}{t + t_0} = -\frac{d}{dt} \frac{(R_{cyl}^2 - R^2)}{R_{cyl}^2 - R^2};$$

$$t_0 = -\frac{(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start}))^2 - R_0^2}{2\omega(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start})) R_{cylA} \cos(\omega t_{start})} - t_{start};$$

$$-\frac{(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start}))^2 - R_0^2}{2\omega(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start})) R_{cylA} \cos(\omega t_{start})} (R_{cyl}^2 - R_0^2) = S_{rel}.$$

Выражаем радиус кавитационной полости:

$$R^2 = (R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t))^2 + \frac{\left((R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start}))^2 - R_0^2 \right)^2}{2\omega(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start})) R_{cylA} \cos(\omega t_{start})},$$

$$t - \frac{(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start}))^2 - R_0^2}{2\omega(R_{cyl0} + R_{cylA} \sin(\omega t_{start})) R_{cylA} \cos(\omega t_{start})} - t_{start}$$

где t_{start} – время начала ультразвукового воздействия, с; R_{cyl0} – начальный радиус капилляра, м; R_{cylA} – амплитуда колебаний радиуса капилляра, м.

Пример зависимости радиуса кавитационной полости цилиндрической формы от времени представлен на рис. 2 (в различных масштабах).

Из полученных уравнений следует, что для расширения пузырька до размера, достаточного для его схлопывания, необходимо не менее 10000 периодов колебаний.

С учетом полученных результатов далее представлена подмодель для определения производи-

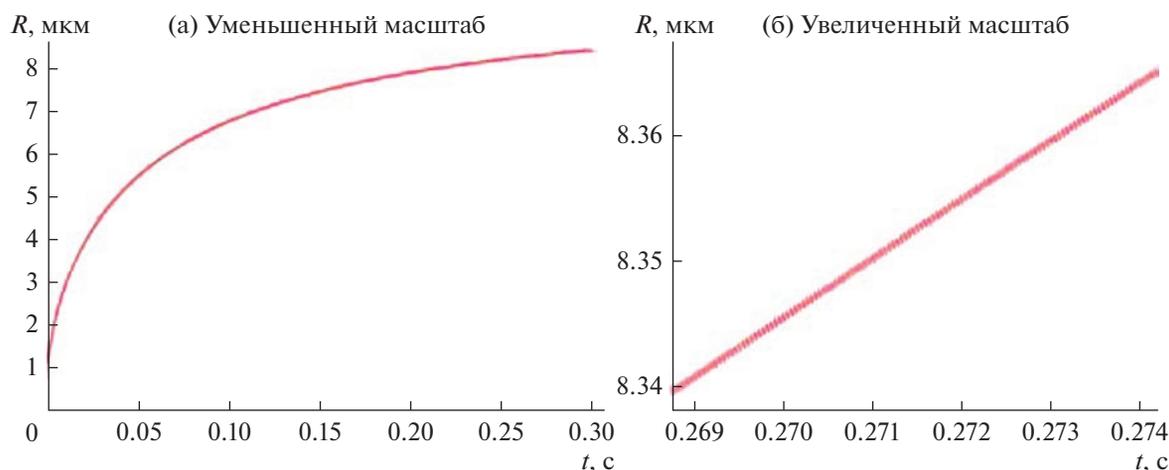


Рис. 2. Зависимость радиуса кавитационной полости цилиндрической формы от времени.

тельности диспергирования жидкости с единицы площади поверхности высушиваемого материала.

ПОДМОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ С ЕДИНИЦЫ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ

Подмодель формирования ударной волны и определения производительности диспергирования на единицу площади поверхности предполагает, что кавитационная полость цилиндрической формы, формируемая в результате расширения, оказывается неустойчивой. При этом протекание процесса носит случайный характер (возмущения скорости и давления жидкости), который приводит к схлопыванию полости из-за того, что внутри нее создается разрежение.

Производительность диспергирования ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{с}) = \text{м}/\text{с}$) как объем диспергированной жидкости за 1 секунду с 1 м^2 площади поверхности определяется согласно следующему выражению:

$$\Pi = \frac{\pi d^3}{6} \frac{E}{\sigma \pi d^2 \tau} w V n_{cap};$$

где E – энергия ударной волны при схлопывании кавитационной полости, Дж; d – диаметр капли, м; τ – среднее время, необходимое для возникновения схлопывания полости; n_{cap} – количество срезов капилляров на единице площади поверхности, м^{-2} ; V – объем жидкости, вытекающей за время τ из капилляра под действием акустического давления, м^3 ; w – вероятность образования кавитационной полости в единице объема, м^{-3} .

Диаметр формируемой капли после всхлопывания определяется согласно теории распада струй Рэлея (неустойчивость Рэлея–Плато). По

данной теории наиболее неустойчивая длина волны возмущения равна $L = \frac{2\pi R}{0.697}$ (R – радиус струи). В соответствии с этим объем отделяемой

капли равен $V = \frac{2\pi^2 R^3}{0.697}$, а диаметр капли –

$$d = 2 \sqrt{\frac{2\pi D^3}{8 \frac{4}{3}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3\pi}{4}} D \approx 0.91D \quad (D \text{ – диаметр струи, м}).$$

Энергия ударной волны определяется согласно выражению:

$$E = 4\pi R_{\min}^2 \tau_{sh} \frac{P_{\max}^2}{2\rho c};$$

где R_{\min} – минимальный радиус полости в стадии схлопывания, м; τ_{sh} – длительность схлопывания кавитационной полости, с; P_{\max} – максимальное давление ударной волны в стадии схлопывания, Па.

Максимальное давление ударной волны и длительность схлопывания кавитационной полости определяются исходя из уравнения Гилмора:

$$\begin{aligned} R \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} \left(1 - \frac{\partial R}{c} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)^2 \left(1 - \frac{\partial R}{3c} \right) = \\ = H \left(1 + \frac{\partial R}{c} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \frac{R}{c} \left(1 - \frac{\partial R}{c} \right); \end{aligned}$$

где R – мгновенный радиус кавитационной полости, м, H – энтальпия жидкости, $\text{м}^2/\text{с}^2$, c – локальная скорость звука в жидкой фазе, м/с.

В свою очередь вероятность образования кавитационной полости в единице объема пропор-

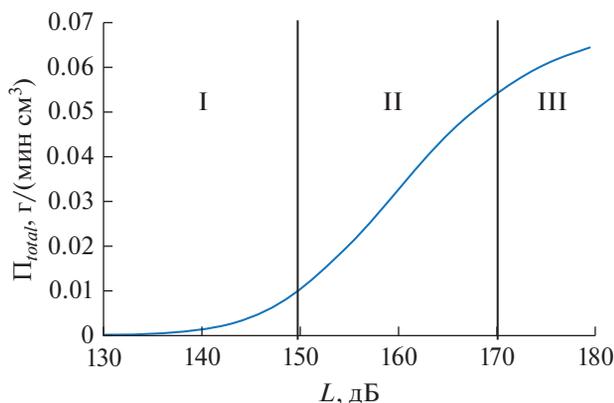


Рис. 3. Зависимость производительности диспергирования от уровня звукового давления для образца размером 15.6 × 15.6 × 15.6 мм при частоте ультразвуковых колебаний 22 кГц.

циональна концентрации кавитационных зародышей в жидкости.

Поскольку размеры капилляров малы (менее 1 мм), то необходима модификация ранее известной модели [15, 18] для определения концентрации кавитационных полостей.

Согласно предлагаемой модели, вероятность наличия n полостей в объеме V в начальный момент времени определяется в соответствии с выражением:

$$w_n = C_N^n \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} \approx \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{n_{bub0}\Delta V}{N}\right)^n (1 - n_{bub0}\Delta V) \approx \frac{(n_{bub0}\Delta V)^n}{n!};$$

где n_{bub0} — концентрация полостей в начальный момент времени, m^{-3} ; N — количество пузырьков в объеме ΔV , шт.

В расчетах полагается, что поверхность материала имеет развитую структуру капилляров в виде сот с размером 20 мкм и все они заполнены водой.

Согласно представленному выражению в малом объеме капилляра наиболее вероятно наличие в начальный момент времени ровно одной полости. При этом вероятность наличия двух и более полостей одновременно в одном капилляре очень мала. При этом, поскольку вероятность наличия ровно одной полости в начальный момент времени много меньше единицы, кавитационные зародыши будут присутствовать не во всех капиллярах. Представленное выражение позволяет определить количественную долю капилляров во всем образце обезвоживаемого материала,

в которой будут присутствовать кавитационные полости.

Найденное выражение для вероятности используется для расчета производительности диспергирования с единицы площади поверхности. Далее произведен расчет производительности диспергирования — скорости удаления влаги с единицы объема материала.

Подмодель удаления влаги за счет диспергирования в материале кубической формы основана на расчете распределения акустического поля в объеме образца согласно теории линейной акустики:

$$\Delta P + k^2 P = 0;$$

$$P = P_{out}(x, y, z);$$

– на поверхности образца S .

Где P — комплексная амплитуда звукового давления внутри образца, Па; P_{out} — комплексная амплитуда звукового давления в воздушной среде вблизи поверхности образца, Па; k — волновое число материала образца, m^{-1} и вычислении интегральной производительности диспергирования по всей поверхности образца S , деленной на объем образца V (вычисляется удельная производительность диспергирования):

$$\Pi_{total} = \frac{1}{V} \rho \int_S P dS.$$

Далее представлены зависимости производительности диспергирования от режимов ультразвукового воздействия и размеров образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ – УДАЛЕНИЯ ВЛАГИ

Полученная зависимость производительности диспергирования от уровня звукового давления для образца кубической формы (сторона равна 15.6 мм) представлена на рис. 3.

На представленной зависимости можно выделить 3 диапазона производительностей сушки в зависимости от уровней звукового давления:

I (до 150 дБ) — слабый рост производительности диспергирования при увеличении уровня звукового давления;

II (от 150 до 170 дБ) — резкий рост производительности диспергирования с ростом уровня звукового давления;

III (выше 170 дБ) — замедление роста производительности диспергирования при росте энергетических затрат на создание УЗ колебаний.

Сушка в I диапазоне не является эффективной, поскольку удаление жидкости путем диспер-

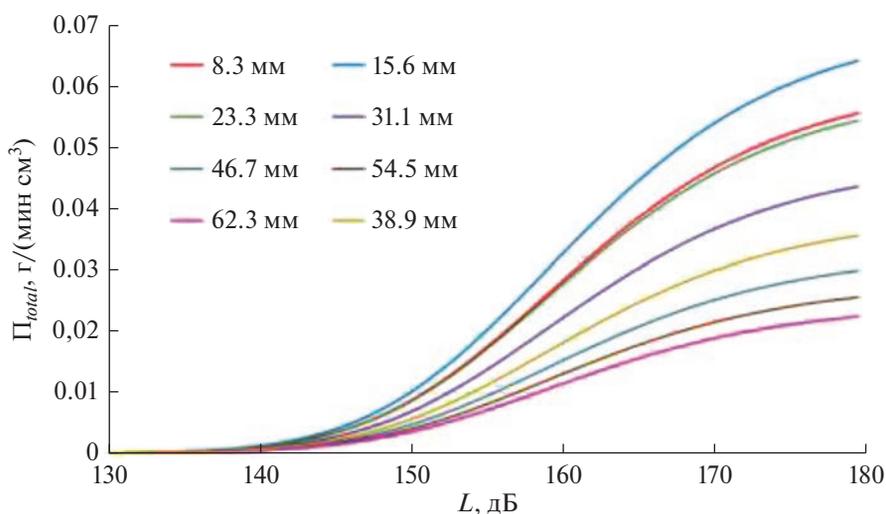


Рис. 4. Зависимости производительности диспергирования от уровня звукового давления для образцов с размером, кратным половине длины волны ультразвуковых колебаний.

гирования не значительное и, следовательно, процесс слабо отличается от конвективной сушки.

Во II диапазоне удаление влаги без фазового перехода происходит более интенсивно, достигая максимума при уровне 165–170 дБ.

В III диапазоне происходит замедление роста производительности диспергирования, что связано с уменьшением диффузии влаги по капиллярам на поверхность материала, а также достижением кавитационным пузырьком максимального размера, равного диаметру капилляра. При этом энергетические затраты на создание таких уровней звукового давления существенно возрастают, а их достижение технически трудно реализуемо. Поэтому диапазон уровней звукового давления 150–170 дБ является оптимальным для обезвоживания капиллярно-пористых тел с резонансными размерами образцов.

Производительности диспергирования для других значений размеров образцов представлены на рис. 4.

Согласно представленным зависимостям, для образцов материала с размерами, кратными половине длины волны УЗ-колебаний форма зависимостей одинаковая для каждого из 3-х обозначенных выше диапазонов уровней звукового давления. С определенного уровня звукового давления (145–150 дБ для всех размеров) начинается существенный рост производительности. Эту величину и следует считать “порогом”, при котором эффективность ультразвуковой сушки резко возрастает и применение ультразвукового воздействия становится эффективным. Воздействовать с уровнем звукового давления выше 170 дБ нецелесообразно, поскольку снижается КПД процесса обезвоживания.

Таким образом, ход зависимости скорости диспергирования от уровня звукового давления сохраняется для образцов, различных размеров или толщин. Но абсолютные значения скорости диспергирования зависят от размера (толщины) высушиваемого образца. Поэтому далее была проанализирована производительность диспергирования от размеров материала при различных уровнях звукового давления (рис. 5).

Согласно представленным зависимостям существуют локальные оптимумы размера высушиваемого материала при всех уровнях звукового давления, при котором скорость диспергирования имеет локальный максимум.

Однако наибольшего значения скорость диспергирования достигает при соответствии размеров или толщин слоя материала длине УЗ-колебаний в воздухе. При размерах меньших или больших длины волны в воздухе скорость процесса снижается.

Таким образом, из полученных результатов следует, что из материала с размерами образца, равными или близкими длине волны ультразвуковых колебаний λ в воздухе кавитационное диспергирование наиболее эффективно.

Однако при толщине материала 2λ начинает сказываться поглощение колебаний, следовательно, градиент давления увеличивается, что приводит к резкому снижению эффективности диспергирования по сравнению с сыпучим материалом с размером кубика 2λ . Дальнейшее увеличение толщины материала протяженной формы приведет к нивелированию механизма диспергирования.

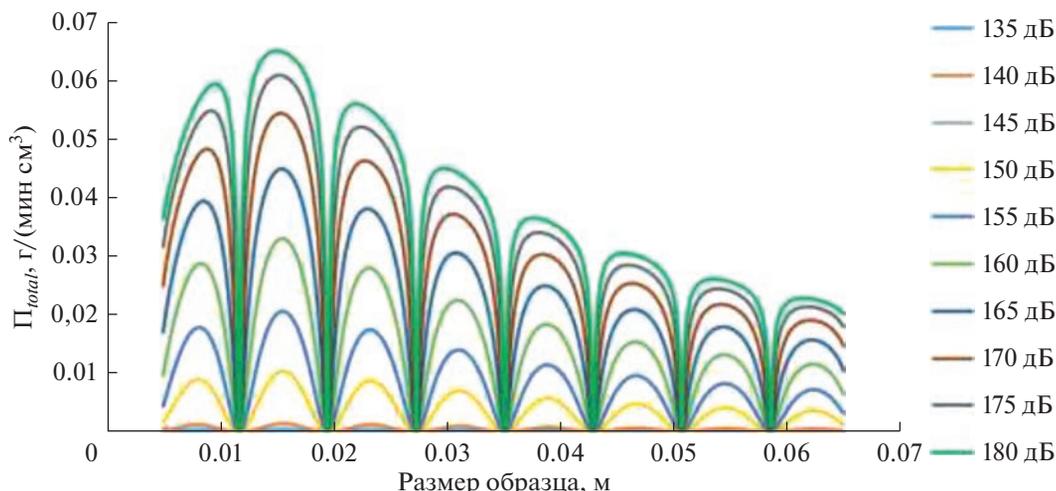


Рис. 5. Зависимости производительности диспергирования от размеров образцов при различных уровнях звукового давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически показана способность ультразвуковых колебаний обеспечивать удаление влаги без фазового перехода за счет ее диспергирования из капилляров и пор материала под действием ударных волн, формируемых кавитационными пузырьками искаженной цилиндрической формы. Обоснован наиболее вероятный механизм роста кавитационных пузырьков.

2. Разработана математическая модель, описывающая процесс удаления жидкости без фазового перехода, включающая в себя рассмотрение следующих стадий диспергирования жидкости из капилляров и пор материала: фазу роста радиуса кавитационной полости цилиндрической формы, фазу образование ударной волны, диспергирование жидкости.

3. Путем численного анализа модели выявлен оптимальный диапазон (150–170 дБ) уровней ультразвукового воздействия, в котором нижняя граница определяется возникновением и развитием кавитационного диспергирования жидкости, а верхняя — энергетической эффективностью процесса диспергирования, при превышении которой, энергетические затраты на создание ультразвуковых колебаний превышают эффект от ультразвукового диспергирования.

4. Установлено, что оптимальные условия воздействия ультразвуковых колебаний на высушиваемый материал реализуются при соответствии размеров или толщин слоя материала длине ультразвуковых колебаний в воздухе. При размерах меньших или больших размерах эффективность процесса сушки снижается.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке ультразвуковых сушилок,

обеспечивающих необходимые режимы и условия ультразвукового воздействия.

Исследование поддержано Российским научным фондом в рамках проекта № 21-79-10359 “Влияние характеристик ультразвукового поля на условия низкотемпературного удаления влаги из капиллярно-пористых материалов”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c	скорость звука, м/с
C_0	начальная концентрация нерастворенного газа в жидкости
D	коэффициент прямой диффузии растворенного газа в жидкости, м ² /с
d	диаметр капли, м
D_r	коэффициент обратной диффузии растворенного газа в жидкости, м ² /с
E	энергия ударной волны при схлопывании кавитационной полости, Дж
I	интенсивность колебаний, Вт/м ²
K_c	коэффициент сжимаемости кавитационного пузырька, Па
m	масса газа внутри пузырька, кг
n_{cap}	количество срезов капилляров на единице площади поверхности, м ⁻²
p	давление в жидкости, Па
p_0	статическое давление в жидкости, Па
p_A	амплитуда звукового давления, Па
p_m	амплитуда звукового давления в жидкости, Па
R	радиус кавитационного пузырька, м

r	координата по оси r в цилиндрической системе координат, м
R_0	начальный радиус пузырька, м
R_{cyl}	радиус цилиндрического капилляра, м
t	время, с
u	компонента скорости движения жидкости по оси r , м/с
V	объем жидкости, вытекающей за время τ из капилляра под действием акустического давления, м ³
v	компонента скорости движения жидкости по оси z , м/с
z	координата по оси z в цилиндрической системе координат, м
ξ	безразмерная частота
η	вязкость жидкости
ω	круговая частота акустического воздействия, с ⁻¹
ω_0	резонансная частота кавитационного пузырька, с ⁻¹
Π	производительность диспергирования, м/с
τ	среднее время, необходимое для возникновения схлопывания полости — вероятность образования кавитационной полости в единице объема, м ⁻³
ρ	плотность, кг/м ³
φ	потенциал скорости движения жидкости, м ² /с
$\varphi_{no\ bub}$	потенциал скорости движения жидкости в отсутствие кавитационного пузырька, м ² /с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai S.C., Song Y.L., Tsai C.S., Yang C.C., Chiu W.Y., Lin H.M. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 3647.
2. Boucher R. Drying by airborne ultrasonics // *Ultrason. News.* 1959. 3. P. 8–9.
3. Legay M., Gondrexon N., Person S.L., Bontemps A. Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances // *Int. J. Chem. Eng.* V. 17. 2011.
4. Musielak G., Mierzwa D., Kroehnke J. Food Drying Enhancement by Ultrasound — A Review // *Trends Food Sci. Technol.* 2016. V. 56. P. 126–141.
5. Carcel J.A., Garcia-Perez J.V., Riera E. et al. Ultrasonically Assisted Drying. In *Ultrasound in Food Processing: Recent Advances* // Chichester, UK: John Wiley and Sons. 2017. P. 371–391.
6. Rodriguez O., Eim V., Rossello C. et al. Application of Power Ultrasound on the Convective Drying of Fruits and Vegetables: Effects on Quality // *J. Sci. Food Agric.* 2018. Vol. 98. P. 1660–1673.
7. Onwude D.I., Hashim N., Janius R. et al. Non-Thermal Hybrid Drying of Fruits and Vegetables: A Review of Current Technologies // *Food Sci. Emerg. Technol.* 2017. V. 43. P. 223–238.
8. Carcel J.A., Garcia-Perez J.V., Riera E. et al. Ultrasonically Assisted Drying. In *Ultrasound in Food Processing: Recent Advances* // Chichester, UK: John Wiley and Sons. 2017. P. 371–391.
9. Baslar M., Toker O.S., Karasu S., Tekin Z.H., Biranger Yildirim H. Ultrasonic applications for food dehydration #41 // *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry.* 2016. P. 1247–1270.
10. Szadzinska J., Mierzwa D., Pawłowski A., Musielak G., Pashminehazar R., Kharaghani A. Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot // *Drying Technology.* 2020. V. 38:1-2. P. 93–107.
11. Beck S.M., Sabarez H., Gaukel V., Knoerzer K. Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound — A response surface approach // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. P. 2144–2150.
12. Николок О.И. Влияние ультразвукового способа сушки на качество макаронных изделий с печенью // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий.* 2016. № 3. С. 189–194.
13. Bhangu S., Ashokkumar M. Theory of Sonochemistry // *Topics in Current Chemistry.* 2016. P. 374.
14. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Хмелев С.С., Цыганок С.Н. Ультразвук. Аппараты и технологии: монография. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015.
15. Розенберг Л.Д. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 т. т. 2. Мощные ультразвуковые поля / под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968.
16. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. London: Gordon and Breach Publishers, 1995.
17. Красильников В.А., Крылов В.В. Введение в физическую акустику. М.: Наука, 1984.
18. Голых Р.Н. Повышение эффективности воздействия ультразвуковыми колебаниями на процессы в системах с жидкой фазой: дис. докт. техн. наук 05.17.08 [Текст] / Голых Роман Николаевич. 2021 [Место защиты: ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»].

УДК 532.546

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ГЕЛЯХ С МИКРООРГАНИЗМАМИ

© 2023 г. Д. П. Храмцов^{a, b, *}, О. А. Сулягина^a, Б. Г. Покусаев^{a, b},
А. В. Вязьмин^{a, b}, Д. А. Некрасов^{a, b}

^aМосковский политехнический университет, Москва, Россия

^bРТУ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*e-mail: dp@khramtsov.net

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Использование гидрогелей в качестве матрицы для инкубирования клеток и применение таких систем биоматериалов в качестве биочернил пригодным для 3D-биопечати является многообещающей перспективой в тканевой инженерии. Оптическими методами спектроскопии и микроскопии исследовались процессы тепло- и массообмена в гидрогелевых материалах на основе агарозы и желатина с инкубированными в объеме геля модельными микроорганизмами. Проведено сравнение закономерности распространения фронта питательной среды в чистых желатиновых гидрогелях и смесевых гидрогелях на основе агарозы с добавлением желатина для определения диффузионных свойств смесевых гидрогелей, способных обеспечить доставку питательных компонентов к микроорганизмам. Получены новые данные о степени неоднородности роста микроорганизмов при их объемном инкубировании и разных температурных режимах инкубирования, что необходимо для управления свойствами биочернил при биопечати. Предложено аналитическое описание кривой роста клеток в геле и на ее основе получено выражение для определения скорости роста клеток. Разработана численная модель для описания процесса поглощения питательных веществ клетками в процессе их роста.

Ключевые слова: двухкомпонентный гель, метод спектрометрии, клетки, массоперенос, численная модель, метод случайного блуждания

DOI: 10.31857/S0040357123010074, **EDN:** VMCHVK

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие технологий трехмерной биопечати приводит к необходимости поиска новых материалов, пригодных для широкого спектра задач биопринтинга. Такие материалы должны обеспечивать условия для развития и роста иммобилизованных в них биообъектов, а именно сохранять форму в рабочих температурных режимах и иметь массопроводные свойства достаточные для обеспечения клеток всеми необходимыми питательными веществами [1]. Целесообразно использовать гидрогели с иммобилизованными клетками в качестве биочернил для биопринтинга. Такие гели отличаются тем, что более 99% их массы составляет жидкость. В качестве подобной жидкости может быть использована вода, однако больший интерес [2] представляет создание гелей на основе питательной среды. Такой гель будет служить не только структурой, в которой будет происходить рост клеточных структур, но также и обеспечивать клетки питанием.

Технология биопринтинга является ключевой в развитии перспективных подходов регенеративной медицины [3]. При этом необходимо получение новых данных по массопроводным и теплофизическим свойствам материалов, пригодных для биопечати и обеспечения благоприятных условий для иммобилизованных в таких материалах клеток. В связи со сложностью проведения натуральных экспериментов, включая эксперименты со стволовыми клетками [4], необходимо использование модельных материалов, а также методов математического и численного моделирования. В качестве модельных клеток могут быть использованы дрожжевые культуры. Таким образом актуальной задачей является разработка подходов к проведению исследований для апробации новых регенеративных технологий.

В качестве основы для биочернил, используемых в биопринтинге было предложено использование агарозного геля [5], однако для улучшения характеристик геля, таких как массопроводность и прочность структуры, представляет интерес

применения не чистой агарозы, а смесевых гелей на ее основе. В качестве такой примеси может быть использован желатин. Добавление желатина в различных концентрациях позволяет регулировать вязкость чернил из гидрогеля, фиксировать форму печатных конструкций в качестве стабилизирующего агента, улучшает адгезию слоев при аддитивной биопечати и позволяет варьировать температуру гелеобразования чернил [6]. Благодаря вышеперечисленным свойствам желатин является хорошей добавкой для улучшения пригодности чернил для биопечати. На практике, гидрогели, модифицированные желатином, используют для создания сосудистой структуры [7], для изготовления повязок для заживления ран [8] и для регенерации костей и лечения переломов [9].

Гидрогели, как вид биоматериала, обладают хорошей биосовместимостью и широко используются в качестве материала для иммобилизации клеток с целью применения подобных каркасов для тканевой инженерии, в том числе с помощью биопринтинга [10, 11]. В процессе роста клетки формируют агрегаты, увеличивающиеся в размере со временем по мере того, как идет процесс деления и роста клеток, возрастает потребность клеточных массивов в питательных веществах. Важно подчеркнуть, что для устойчивого развития микробиологических объектов в гидрогеле, обеспечение их питательными веществами и кислородом приобретает принципиальное значение. Кислород, питательные вещества, белки и другие биомолекулы легко проникают через набухшую в воде сеть гидрогелей, чтобы питать инкапсулированные клетки. Но среди факторов, препятствующих росту числа клеток в гидрогелевых образцах, необходимо учитывать следующие: недостаток питательной среды и кислорода при доставке к клеткам диффузионным путем, механическое сопротивление геля при росте микроорганизмов, выделение клетками продуктов метаболизма, ингибирующих их рост. Необходимость учитывать эти факторы приводит к постановке задачи исследования и возможности прогнозирования поведения микроорганизмов в гидрогелях, а также адаптации многообещающих гидрогелевых биоматериалов к использованию их в качестве биочернил, пригодным для 3D-печати, остается сложной задачей, на решение которой направлены исследования, представленные в статье.

Целью работы является, путем экспериментальных и численных исследований, определение влияния составов смесевых гелей на их массопроводные свойства и эффективность подачи питательных веществ к клеткам.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для изучения распространения концентрационного фронта фуксина в гидрогелях был исполь-

зован метод оптического зондирования. Данные метод был ранее использован авторами для определения глубины проникновения питательной среды и фуксина, моделирующей питательную среду. Схема стенда представлена в [12]. Исследование роста и адаптации микроорганизмов в гидрогелевых образцах микроскопическим методом поможет получить данные о фазах роста клеток в гидрогелях для выявления наиболее подходящего способа поддержания их жизнедеятельности. Для микроскопического исследования гидрогелевых систем с микроорганизмами был использован микроскоп биологический Биолам Д-1, предназначенный для исследования препаратов в проходящем свете в светлом поле с увеличением от 63 до 1350 крат, которое дает возможность наблюдать за изменением формы, количества микроорганизмов и клеточной структурой.

Для исследования процессов и массопереноса с целью определения факторов, влияющих на развитие микроорганизмов, использовались гидрогелевые образцы на основе агарозы 0.6 мас. % и желатина от 2 до 8 мас. %. В качестве клеточной культуры, инкубированной в гидрогель, использовались клетки культуры *Pichia polymorpha* Y-314 с концентрацией 0.04 мг/мл, ввиду того, что такие клетки близки к соматическим клеткам человека по размеру (20–25 мкм – размер клеток дрожжей [13] и 25 мкм) – размер гепатоцитов паренхимы печени человека [14] и по условиям жизнедеятельности. Дрожжевая культура, предварительно разбавленная в питательной среде до необходимой концентрации, добавлялась в гелеобразующий раствор на стадии охлаждения при температуре 40°C и тщательно перемешивалась. Культура хорошо растет при температуре от 30 до 42°C [15]. Необходимые микроэлементы для жизнеобеспечения клеток содержались в питательной среде, добавленной в гель на этапе его приготовления.

Для измерения оптического пропускания света через гидрогели с микроорганизмами была выбрана длина волны 540 нм. Особенностью многих биологических микроорганизмов является способность к поглощению света в диапазоне между 400 и 600 нм. Выбранная длина волны наиболее близка к поглощению гемоглобина – белка, содержащегося в эритроцитах [16]. Снижение оптического пропускания на выбранной длине волны отождествлялось с ростом микроорганизмов, так как при росте клетки увеличивают количество агрегаций и свои размеры, что в целом снижает оптическое пропускание образца на выбранной для исследования длине волны.

Концентрация клеток в геле при их росте и развитии была установлена методом интерполяции значений оптической плотности гидрогеля с клетками, полученной в ходе эксперимента, по

предварительно полученной оценке зависимости оптической плотности от концентрации клеток в гелях.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Математическое описание кривой роста клеток.

Процесс развития живых культур можно разделить условно на 4 характерных стадии: лаг-фаза, когда клетки адаптируются к новой среде, экспоненциальная фаза роста соответствует фазе активного деления клеток, сменяющемуся стационарной фазой, когда не наблюдается существенного прироста новых клеток и популяции поддерживается примерно на постоянном уровне. Завершающая стадия – стадия отмирания, когда количество живых клеток стремительно уменьшается ввиду использования доступных питательных ресурсов [12]. Длительность каждой из стадий зависит от вида клеток. Так, например для дрожжевых клеток *Pichia polymorpha* Y-314, используемых в экспериментальных исследованиях, характерные времена представлены в табл. 1.

Кривая роста дает понимание, какой объем питательных веществ необходимо подводить к клеткам для обеспечения их метаболизма. Ввиду того, что кривая роста базируется на экспериментальных данных, имеет место вопрос о ее математическом описании с целью установления связи между временем и количеством живых клеток. Такое описание должно обладать минимальным количеством свободных параметров для простоты определения параметров кривой роста под конкретный вид живых культур. Существуют различные подходы для аппроксимации экспериментальных данных, такие как полиномиальная [17], кубическими сплайнами [18], а также использование функций специального вида (например, гиперболические и сигмоидные). Характер поведения кривой (рисунок 1) роста близок к сигмоидной функции. Такие функции активно применяются в задачах математического моделирования [19, 20].

Предложено описание кривой роста как линейной комбинации двух сигмоидных функций. Для ограничения кривой роста во времени в описании добавлена функция Хевисайда в качестве множителя. Такое ограничение необходимо ввиду того, что сигмоидная функция определена при любом времени, в то время как в реальных задачах накладываются указанные выше ограничения по времени – например, время проведения эксперимента или срок службы геля.

$$Y(t) = \theta(t_k - t) A \left(\frac{1}{1 + e^{\alpha(t-\tau)}} - \frac{1}{1 + e^{\omega(t-\beta\tau)}} \right),$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$$

Таблица 1. Характерные времена для стадий развития клеток

Лаг-фаза	2–6 ч
Экспоненциальный рост	4–8 ч
Стационарная фаза	2–4 ч
Фаза отмирания	2–4 ч

ввиду того, что сигмоидная функция имеет вид

$$\sigma(t) = \frac{1}{1 + e^{\alpha(t-\tau)}}$$

исходное выражение можно переписать следующим образом:

$$Y(t) = \theta(t_k - t) A (\sigma(t - \tau) - \sigma(t - \beta\tau)).$$

Такое описание кривой роста позволяет задать по одному свободному параметру для каждой стадии жизненного цикла клеток. Так, τ – время лаг-фазы; α – коэффициент экспоненциального роста, определяющий интенсивность увеличения количества клеток во время лаг-фазы и фазы роста; β – коэффициент, определяющий длительность стационарной фазы; ω – коэффициент характеризующий интенсивность отмирания клеток; t_k (ч.) – окончание кривой роста. A (г/л клеток) – максимальное количество клеток, наблюдаемое во время стационарной фазы.

Выражение для скорости роста клеток. Используя полученную формулу для описания кривой роста, найдем выражение для определения изменения концентрации клеток. Возьмем производную $Y(t)$ по времени без учета функции Хевисайда, выполняющую роль ограничения по времени. Также при нахождении производной не учитывается лаг фаза ввиду того, что в этот период рост микроорганизмов отсутствует. Полученное выражение для скорости роста клеток представлено ниже

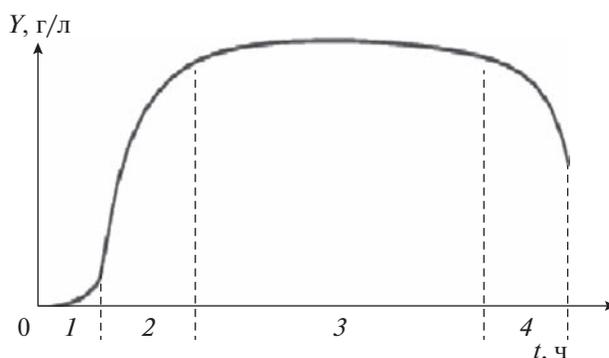


Рис. 1. Кривая роста микроорганизмов в общем случае: 1 – лаг-фаза; 2 – фаза активного роста; 3 – стационарная фаза; 4 – стадия отмирания.

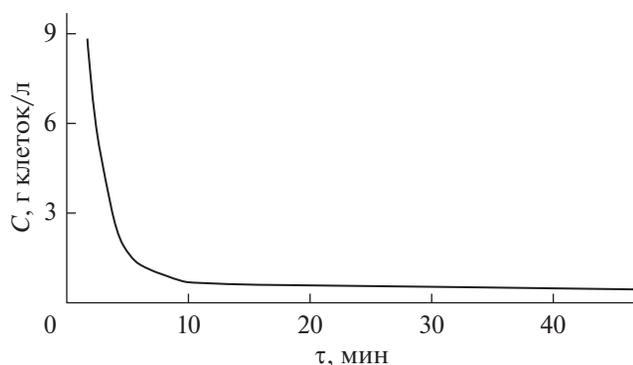


Рис. 2. Изменение скорости роста клеток со временем.

$$\frac{dY(t)}{dt} = -A \left(\frac{\alpha e^{\alpha(t-\tau)}}{(e^{\alpha(t-\tau)} + 1)^2} - \frac{\omega e^{\omega(t-\beta\tau)}}{(e^{\omega(t-\beta\tau)} + 1)^2} \right).$$

Зависимость скорости от времени демонстрирует экспоненциальную убывающую зависимость (рис. 2), где высокая скорость роста наблюдается на этапе экспоненциального роста с последующим замедлением. Во время стационарной фазы скорость роста меняется незначительно, что соответствует наблюдениям за кривой роста, когда масса клеток не претерпевает существенных изменений во время данной фазы.

Стоит отметить, что рассмотренная выше модель роста клеток представляет качественное описание обобщенного случая. В реальных экспериментах ввиду особенности роста и питания клеточных культур кривая роста может содержать, к примеру только фазу активного роста и стационарную фазу. Такая ситуация может возникнуть, если измерения проводятся начиная с момента адаптации клеток. В таком случае время лаг-фазы будет мало и им можно пренебречь. Аналогичным образом в случае, если экспериментальные замеры завершаются до начала стадии отмирания клеток, может не рассматриваться финальная стадия отмирания.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование питания клеток. Наличие клеток в геле приводит к изменению концентрации питательного вещества с учетом его потребления. При этом увеличение количества клеток со временем приводит к изменению количества потребляемых веществ. Существует взаимосвязь между

Таблица 2. Параметры модели

r_1	r_2	r_3	$K, \times 10^4$
1.3	1.1	1.0	2.7

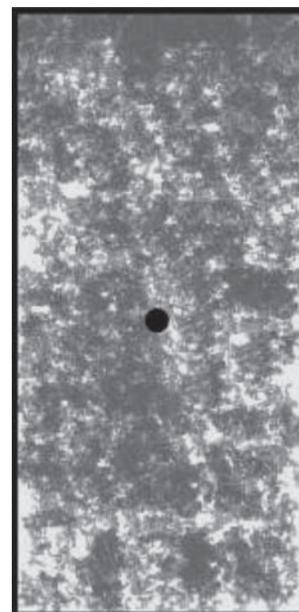


Рис. 3. Расчетная область геля с сетью микроканалов и точечным агломератом клеток.

количеством клеток и объемом потребления питательных веществ.

Модель геля при наличии клеток рассматривается как модель на основе метода случайного блуждания, где клетки представлены в виде точечного источника поглощения питательных веществ (рис. 3), а скорость поглощения является функцией от кривой роста $\gamma(R(t))$. Параметры модели для чистого агарозного геля массовой концентрации 0.6 мас. % приведены в табл. 2.

Случай множества агломераций клеток. Случай роста клеток в геле с точечным агломератом клеток можно обобщить на случай произвольного количества агломератов ввиду того, что в экспериментальных исследованиях, как правило, наблюдается формирование нескольких кластеров клеток

$$E(t) = \sum_{i=1}^N R(t-\tau)(\alpha - \gamma(t))t.$$

Подобный подход дает лучшее понимание, как меняется фронт концентрации питательного вещества в зависимости от расположения агломератов клеток. Точечные клеточные агломераты могут быть заданы вручную с целью воспроизведения определенных условий роста клеток в геле, например, в задачах биопринтинга необходимо расположить клеточные культуры в определенных областях для формирования биологических тканей требуемой конфигурации. Альтернативным вариантом является расположение точечных клеточных агломератов согласно некоторому статистическому закону. Такой подход также актуа-

Таблица 3. Настройки модели для различных составов гелей

Гель	r_1	r_2	r_3	$K, \times 10^4$
Агароза 0.6 мас. %, фуксин	1.3	1.1	1.0	2.7
Агароза 0.6 мас. %, питательная среда	1.0	1.2	0.9	3.9
Смесевой гель (агароза 0.6%, желатин 0.5%), питательная среда	0.6	1.2	1.1	4.2
Смесевой гель (агароза 0.6%, желатин 4%), питательная среда	0.9	1.5	1.2	2.7
Смесевой гель (агароза 0.6%, желатин 2%), питательная среда	0.72	1.3	0.93	3.1
Желатин 2%	0.54	0.63	0.74	2.6
Желатин 4%	0.6	0.57	0.71	3.4
Желатин 8%	0.62	0.55	0.73	4.4

лен, так как экспериментальные исследования показывают, что заранее сложно определить в каких областях геля с клетками будут сформированы агломерации. В таком случае вероятностный подход является предпочтительным. В случае равномерного распределения клеток по гелю целесообразнее использовать гауссовый закон распределения. В случаях, когда, к примеру, клетки сконцентрированы в определенной области геля (например, у мениска) целесообразнее применять степенные законы распределения, такие как закон Пуассона или Мандельброта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее были получены закономерности и описаны зависимости распространения диффузионного фронта в чистых агарозных и смесевых гелях на её основе с добавлением желатина, где в качестве маркера для определения скорости диффузии был выбран краситель фуксин [12]. Для настройки модели прогнозирования диффузионных свойств гидрогелей были также проведены эксперименты с чистым желатиновым гелем концентраций от 2 до 8 мас. %. На основе полученных экспериментальных данных были найдены параметры для модели диффузии в геле (табл. 3). Полученные из эксперимента значения позволяют оценить, как меняются настройки модели при изменении составов смесевых гелей, включая предельные случаи чистых гелей (агароза, желатин).

На рис. 4 представлена зависимость глубины проникновения от времени при диффузии фуксина в гидрогели на основе желатина, полученной методом оптического зондирования выбранной области.

Анализ экспериментальных данных позволяет установить, что увеличение концентрации желатина в гидрогеле ведет к уменьшению расстояния глубины проникновения фуксина в гель. Для расчетной модели были определены параметры, соответствующие рассмотренным концентрациям желатина. Характер зависимостей имеет нели-

нейный характер и в случае минимальной концентрации (2%) наблюдается резкий скачок в области поверхности. Экспериментальные исследования показали, что концентрация желатина в 2 мас. % является минимально возможной для создания устойчивой гелевой структуры, а при дальнейшем уменьшении концентрации желатин не может сформировать устойчивых связей.

Сравнение характера распространения концентрационного фронта фуксина в чистых агарозном и желатиновом гелях, и смесевом геле, полученном на их основе, представлено на рис. 5.

Несмотря на то, что скорость диффузии в желатиновом геле значительно выше по сравнению с агарозным гелем, добавление желатина к агарозе снижает диффузионные свойства смесового гидрогеля по сравнению с чистыми гелями соответствующих концентраций. Численное моделирование показало схожие результаты по сравнению с экспериментом. Во всех случаях наблюдается зависимость глубины проникновения пропорциональна квадратному корню времени процесса,

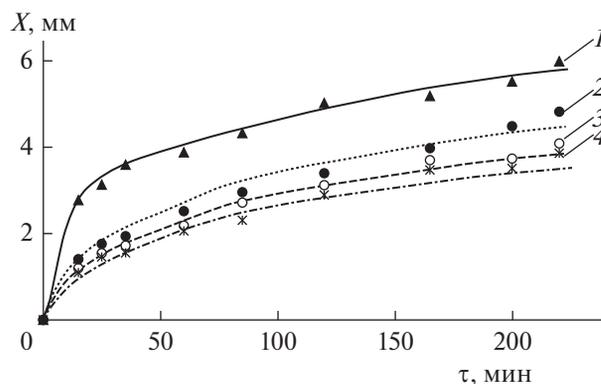


Рис. 4. Концентрационный фронт фуксина в геле на основе желатина различной концентрации от времени: 1 – желатин 2 мас. %; 2 – желатин 4 мас. %; 3 – желатин 6 мас. %; 4 – желатин 8 мас. % (точки – экспериментальные данные, линии – численное моделирование).

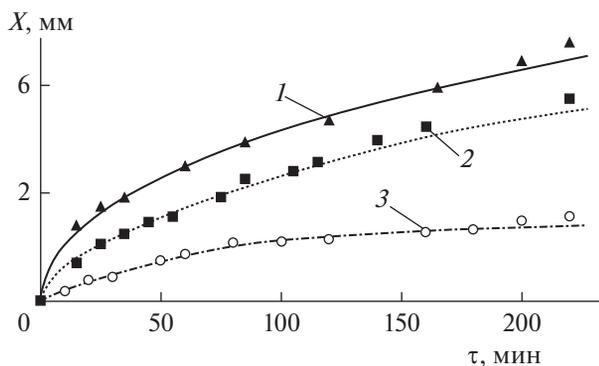


Рис. 5. Концентрационный фронт фуксина в геле на основе агарозы и желатина различной концентрации от времени: 1 — желеatin 4 мас. %; 2 — агароза 0.6 мас. %; 3 — агароза 0.6 мас. % + желеatin 4 мас. % (точки — экспериментальные данные, линии — численное моделирование).

что соответствует диффузионному процессу, протекающему согласно закону Фика.

На рис. 6 представлена глубина проникновения концентрационного фронта фуксина в чистых и смесевых гелях на основе агарозы и желатина через 220 мин после начала эксперимента.

Установлено, что увеличение концентрации желатина как в чистых, так и в смесевых гелях приводит к снижению диффузионных свойств гидрогелей. Анализ полученных для численной модели параметров показывает, что в случае однокомпонентных гелей разброс параметров r_1 , r_2 , r_3 становится меньше по сравнению со смесевыми гелями. Это может быть связано с тем, что смесевые гели обладают менее упорядоченной структурой.

Динамика роста клеток в гидрогелях различных составов и условиях. Обеспечение микроорганизмов питательными веществами и кислородом имеет принципиальное значение для их устойчивого метаболизма в гидрогеле. Далее приведены новые данные о динамике роста микроорганизмов при их объемном инкубировании при разных температурных условиях, различных составах гидрогелей и способах подачи кислорода. Интегральные спектроскопические методы исследования предоставляют возможность определения оптической плотности образцов, что косвенно позволяет судить об изменении метаболизма микроорганизмов, инкубированных в гидрогель. Но для детального анализа жизнедеятельности микроорганизмов, совокупно со спектроскопией, полезно применять метод световой микроскопии для визуальной оценки состояния клеток.

Световая микроскопия предназначена для исследования морфологии, размеров клеток, их взаимного расположения, структурной организации и других особенностей клеток, инкубируе-

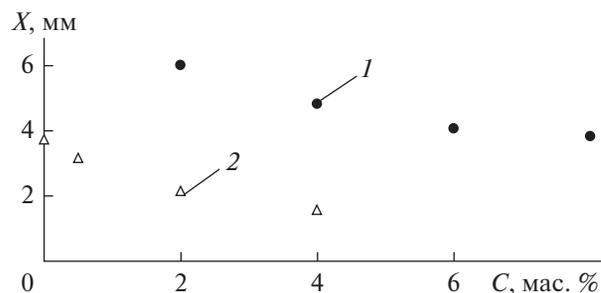


Рис. 6. Положение концентрационного фронта фуксина в гелях на основе агарозы и желатина в зависимости от содержания желатина спустя 220 мин от начала эксперимента: 1 — Чистые желеатиновые гидрогели; 2 — Смесевые гидрогели на основе агарозы 0.6 мас. % с добавлением желатина.

мых в гидрогеле. Изучение динамики роста микроорганизмов указанным методом проводилось в течении суток при различных температурных режимах инкубирования: при температуре 25°C, характеризующей завершение процесса гелеобразования [21] и температуре 36°C — оптимальной для роста клеток дрожжей *Pichia polymorpha* Y-314. Результаты микроскопического исследования образцов гидрогеля с концентрацией 0.6 мас. % агарозы при первоначальной концентрацией микроорганизмов 0.01 г/л геля, представлены на рис. 7.

С помощью визуального наблюдения образцов с использованием метода микроскопии удалось установить, что клетки дрожжей *Pichia polymorpha* Y-314 могут быть инкубированы в объеме гидрогеля (рис. 7а). При росте в агаризованной среде, в состав которой входят глюкоза и минеральные соли, культура образует колонии: белые, гладкие с ровным краем. С возрастом колонии приобретают бугристую поверхность и бежевый оттенок, характерный для возрастной культуры, что снижает интенсивность пропускания света через образец из-за увеличения количества микроорганизмов и изменения цвета колоний (рис. 7б, 7в). При благоприятных условиях, с достаточным количеством питательной среды, размножение использованного вида дрожжей происходит путем многостороннего почкования (рис. 7б, 7в). При этом, при повышенной до 36°C температуре и одинаковом времени инкубирования, в поле наблюдения отдельных и объединенных в цепочки (псевдомицелий) микроорганизмов больше (рис. 7в), чем при температуре 25°C (рис. 7б).

Результаты спектроскопии аналогичных образцов на длине волны проходящего света 540 нм представлены на рис. 8. Сканирование гелевых образцов проводилось в рабочей области, высота которой составляла 7 мм с отступом 2 мм от межфазной границы воздух-гель.

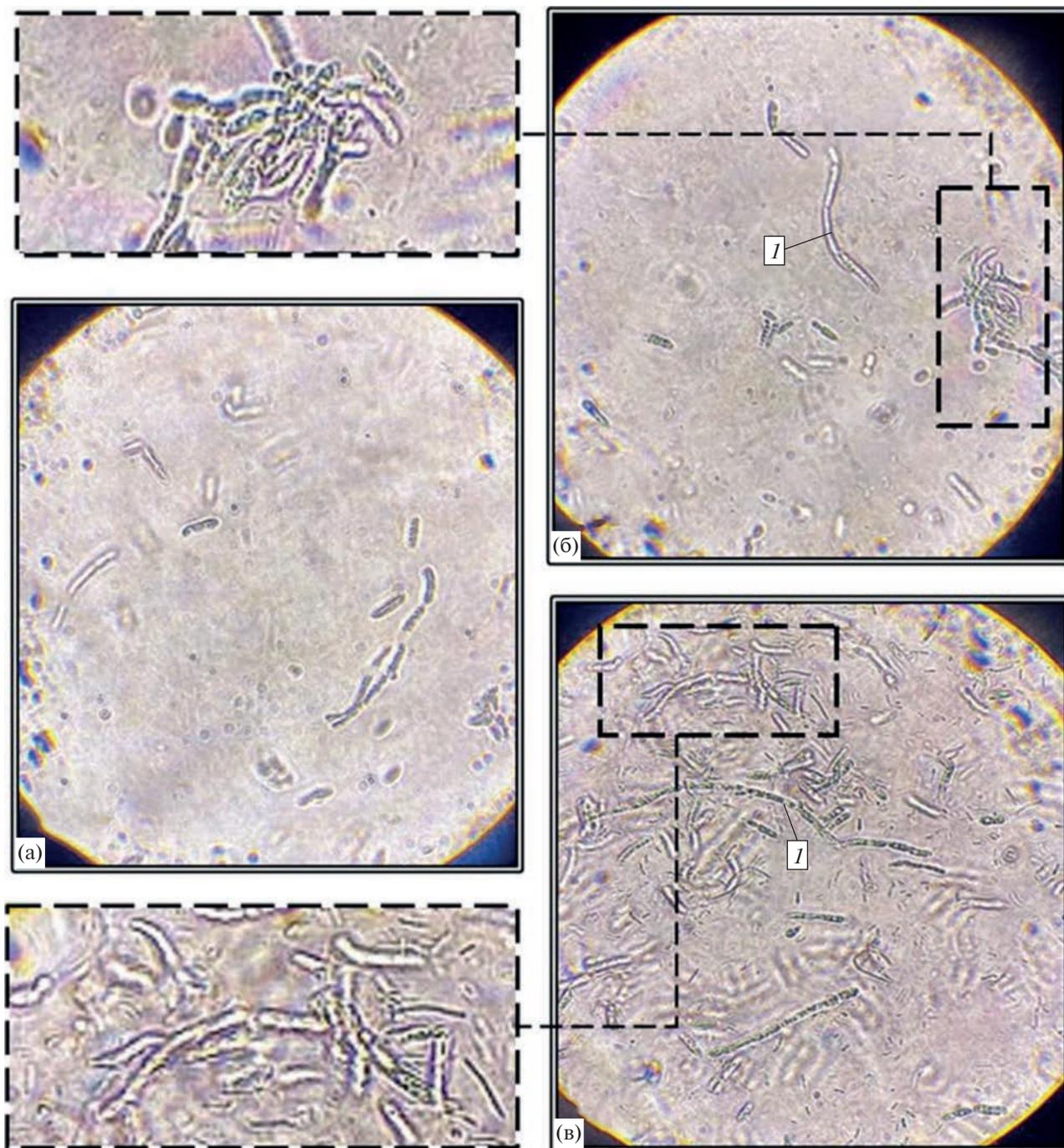


Рис. 7. Микроскопическое исследование динамики роста микроорганизмов, иммобилизованных в гидрогель на основе агарозы: а – после инкубирования; б – через 24 ч после инкубирования при $T = 25^{\circ}\text{C}$; в – через 24 часа после инкубирования при $T = 36^{\circ}\text{C}$; I – объединение микроорганизмов в цепочки (псевдомицелии) при их росте.

Рост микроорганизмов в геле наблюдался на небольшой глубине от границы раздела воздух-гель и был ограничен массопроводностью кислорода, зависящей от температуры. В экспериментах при температуре 36°C концентрации микроорганизмов в гидрогеле за первые сутки увеличилась почти в два раза от первоначально-

го значения. Однако из-за ограниченного количества кислорода в объеме воздуха, заключенного в кювете, скорость роста микроорганизмов в последующие 24 ч снижалась. При температуре 25°C скорость роста микроорганизмов за все время эксперимента была практически одинаковой. Об этом свидетельствует линейный характер за-

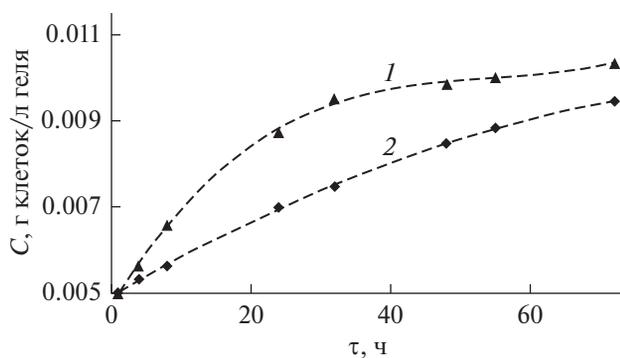


Рис. 8. Динамика роста микроорганизмов, иммобилизованных в гидрогель на основе агарозы, от времени при различных температурах: 1 – 25; 2 – 36°C.

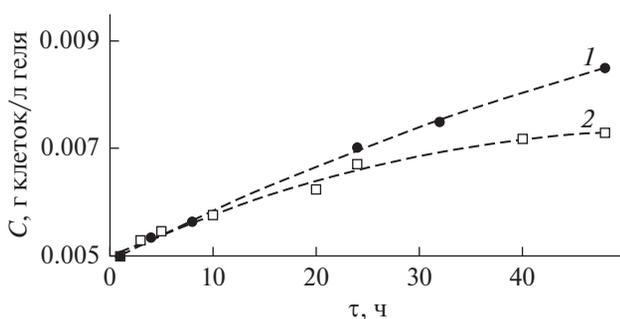


Рис. 9. Динамика роста микроорганизмов, иммобилизованных в гидрогель на основе агарозы с добавлением желатина, от времени: 1 – агароза 0.6 мас. %; 2 – агароза 0.6 мас. % + желатин 2 мас. %.

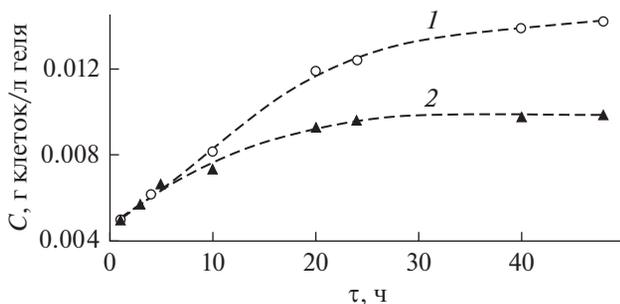


Рис. 10. Динамика роста микроорганизмов, иммобилизованных в гидрогель на основе агарозы 0.6 мас. % и желатина 2 мас. %, от времени при температуре $T = 36^\circ\text{C}$: 1 – подача кислорода через проточный канал с $d = 1$ мм; 2 – поступление кислорода через поверхность из свободного объема кюветы.

зависимости концентрации микроорганизмов от времени. При этом количество клеток увеличилось в 1.8 раз, не достигнув соответствующей концентрации по сравнению с температурным режимом 36°C.

Поскольку увеличение концентрации желатина в смешанных гелях снижает их массопроводные свойства, возникает необходимость изучения влияния желатина на кинетику размножения микроорганизмов, находящихся в объеме смешанного гидрогеля. Результаты такого исследования в смешанном гидрогеле на основе агарозы 0.6 мас. % с добавлением желатина 2 мас. % (в сравнении с чистым однокомпонентным агарозным гидрогелем 0.6 мас. %) при температуре инкубирования 25°C представлены на рис. 9.

Как следует из рис. 9, увеличение концентрации желатина в смешанном гидрогеле приводит к подавлению роста микроорганизмов почти на 30% по сравнению с чистым агарозным гелем. Вероятно, это является следствием того, что увеличение концентрации желатина в смешанных гелях приводит к снижению диффузионных свойств гидрогелей и как следствие, недостаточности обеспечения клеток питанием и кислородом.

Важным условием метаболизма иммобилизованных микроорганизмов является доставка питательных веществ и кислорода именно в объем гелей, в противном случае, рост клеток будет происходить только на поверхности гелевого образца [12].

Доставка питательных сред и кислорода при объемном культивировании биологических микроорганизмов может быть осуществлена за счет формирования искусственных каналов внутри геля, которые аналогичны системе кровеносных капилляров в биологических тканях [22]. Задачей экспериментальных исследований являлось изучение роста микроорганизмов при разных способах подачи кислорода в объем геля. Эксперименты по исследованию процессов массопереноса в объем геля при наличии в нем живых микроорганизмов проводилась двумя способами подачи. В первом образце кислород из воздуха поступал к микроорганизмам через проточный канал диаметром $d = 1$ мм. Во втором образце подача кислорода к ним осуществлялась из свободного объема кюветы, заполненного воздухом, через границу раздела воздух–гель. В обоих образцах была выбрана одинаковая область для измерения концентрации микроорганизмов во времени методом определения интенсивности, проходящего через гелевый образец света. На рис. 10 показана зависимость интенсивности пропускания света от времени на длине волны 540 нм при температуре 36°C.

Как видно на рис. 10, при обеспечении микроорганизмов в гелевом образце непрерывной подачей кислорода через канал, интенсивность пропускания значительно уменьшилась по сравнению с подачей кислорода через границу раздела. Имеющиеся экспериментальные данные также показывают, что рост микробиологических объ-

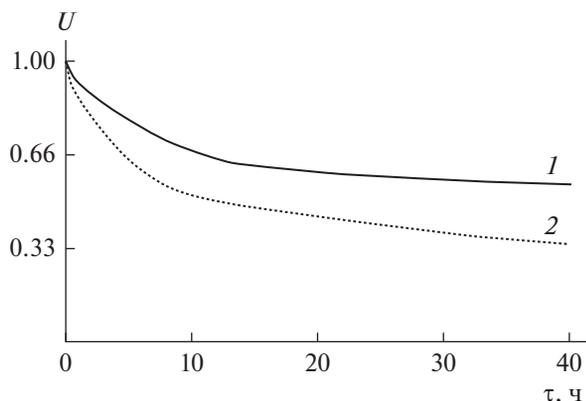


Рис. 11. Изменение относительной концентрации питательной среды в области клеточного агломерата в процессе его роста: 1 – агароза 0.6 мас. %; 2 – агароза 0.6 мас. % + желатин 2 мас. %.

ектов в объеме геля происходит и при температуре ниже оптимальной обычно используемой для выращивания выбранных микроорганизмов, но с меньшей интенсивностью.

Данные, представленные на рис. 9, были использованы для создания функциональных зависимостей кривых роста в модели учитывающей составы гелевых материалов. Цель – получение дополнительных данных, которые определить прямым экспериментальным путем не представлялось возможным. В модельной задаче рассматривался случай одиночного конгломерата клеток радиусом 5 мм, окруженный питательным раствором, при этом доступное количество питательных веществ принималось за 1 (100%). Далее проводился расчет изменения количества доступных питательных веществ вблизи клеточного агломерата от времени (рис. 11).

Таким образом, необходимость в питательных веществах увеличивается с ростом концентрации клеток, при том, что возможность подачи питательных веществ непосредственно к клеточному агломерату ограничено диффузионными свойствами гелевого материала. При этом с ростом концентрации клеток потребление питательного раствора увеличивается и для обоих составов гелевого материала наблюдается снижение концентрации питательного раствора вблизи клеточного агломерата. Заметим, что для смешанного геля снижение концентрации более выражено, что согласуется с ранее полученными данными по глубине проникновения в него модельного вещества (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сведения о диффузионных свойствах гидрогелей необходимы для целенаправленного научно обоснованного выбора составов гидрогелей для

применения в качестве рабочих материалов для 3D-биопечати с инкапсулированными клетками, для иммобилизации которых требуется доставка питательных веществ и кислорода. В совокупности полученные результаты позволяют предположить, что использование смешанных гидрогелей на основе агарозы 0.6 мас. %, модифицированных желатином, максимально обеспечат необходимую вязкость “чернил” для биопечати, поддержание формы печатных конструкций, улучшат адгезию слоев при использовании аддитивной биопечати и позволит варьировать температуру гелеобразования. Важно, что добавление желатина существенно не препятствует росту и развитию микроорганизмов, инкубированных в смешанных гидрогелях. Применение в 3D-биопечати смешанных гидрогелей на основе агарозы и желатина имеет большой потенциал для разработки трехмерной архитектуры ткани.

Разработанная расчетная модель позволила получить данные об изменении концентрации питательного раствора в окрестностях клеточного агломерата, которое обусловлено влиянием массопроводных свойств гелевого материала на доступность питательных веществ к клеткам в процессе их роста. В случае как чистого агарозного геля, так и смешанного на основе агарозы и желатина наблюдается уменьшение концентрации питательного вещества в области роста клеток, при этом для случая смешанного геля недостаток питательных веществ более выражен, что соответствует меньшим массопроводным свойствами такого смешанного геля.

Авторский коллектив выражает благодарность Герман Людмиле Сергеевне за экспертную помощь по вопросам питания и жизнедеятельности микроорганизмов выбранных для проведения экспериментов.

Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГАОУ ВО “Московский политехнический университет” (проект АААА-А20-120092190052-9).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	определяет максимальное количество клеток, наблюдаемое во время стационарной фазы, г/л клеток
α	количество питательных веществ подаваемых к агломерации клеток за единицу времени, г/ч
<i>E</i>	потребление клетками питательных веществ в единицу времени, г
<i>N</i>	количество агломераций в образце геля

P	закон случайного распределения агломераций и его параметры (равномерное, Гаусса, Пуассона, и т.п.)
t_k	окончание кривой роста (может означать конец стадии отмирания или время завершения экспериментальных наблюдений), ч
W	исходное количество питательных веществ
Y	масса клеток, г/л
α	коэффициент экспоненциального роста, определяет интенсивность роста клеток во время лаг-фазы и фазы экспоненциального роста
β	коэффициент длительности стационарной фазы
$\gamma(t)$	количество питательных веществ потребляемых клетками за единицу времени, г/ч
$\theta(t)$	функция Хевисайда (функция активации)
τ	время запаздывания, с
ω	характеризует интенсивность отмирания клеток

ИНДЕКСЫ

i	номер агломерации клеток
-----	--------------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasupalli G.K., Verma D.* Thermosensitive injectable hydrogel based on chitosan-polygalacturonic acid polyelectrolyte complexes for bone tissue engineering // *Carbohydrate Polymers*. 2022. V. 294. P. 119769.
2. *Aljohani W., Ullah M.W., Zhang X., Yang G.* Bioprinting and its applications in tissue engineering and regenerative medicine // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. V. 107. Part A. P. 261.
3. *Wang Z., Kapadia W., Li C., Lin F., Pereira R.F., Granja P.L., Sarmiento B., Cui W.* Tissue-specific engineering: 3D bioprinting in regenerative medicine // *J. Controlled Release*. 2021. V. 329. P. 237.
4. *Leberfinger A.N., Ravnic D.J., Dhawan A., Ozbolat I.T.* Concise Review: Bioprinting of Stem Cells for Transplantable Tissue Fabrication // *Stem Cells Translational Medicine*. 2017. V. 6. P. 1940.
5. *Pokusaev B.G., Karlov S.P., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A.* Laws of the formation and diffusion properties of silica and agarose gels // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. V. 52. № 2. P. 200. [Покусаев Б.Г., Карлов С.П., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А. Закономерности формирования и диффузионные свойства силикатных и агарозных гелей // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 2. С. 200.]
6. *He Y., Yang F., Zhao H., Gao Q., Xia B., Fu J.* Research on the printability of hydrogels in 3D bioprinting // *Sci Rep*. 2016. № 6. P. 29977
7. *Hong S., Kim J.S., Jung B., Won C., Hwang C.* Coaxial bioprinting of cell-laden vascular constructs using a gelatin-tyramine bioink // *Biomater. Sci*. 2019. № 7. P. 4578.
8. *Chekini M., Krivoshepkina E., Shkodenko L., Koshel E., Shestovskaya M., Dukhinova M., Kheiri S., Khuu N., Kumacheva E.* Nanocolloidal Hydrogel with Sensing and Antibacterial Activities Governed by Iron Ion Sequestration // *Chemistry of Materials*. 2020. № 32 (23). P. 10066.
9. *Han X., He J., Wang Z., Bai Z., Qu P., Song Z., Wang W.* Fabrication of silver nanoparticles/gelatin hydrogel system for bone regeneration and fracture treatment // *Drug Delivery*. 2021. № 28. P. 319.
10. *Guiting L., Yuan Z., Xianlong Z., Shaoyun G.* Advances in hydrogels for stem cell therapy: regulation mechanisms and tissue engineering applications // *J. Mater. Chem. B*. 2022. № 10. P. 5520.
11. *Bedell M.L.* Human gelatin-based composite hydrogels for osteochondral tissue engineering and their adaptation into bioinks for extrusion, inkjet, and digital light processing bioprinting // *Biofabrication*. 2022. № 14. P. 045012.
12. *Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Zakharov N.S., Khrantsov D.P., Nekrasov D.A.* Unsteady mass transfer of nutrients in gels with channels of different spatial structures // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. P. 277. [Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Захаров Н.С., Храмов Д.П., Некрасов Д.А. Нестационарный массоперенос питательных веществ в гелях с каналами различной пространственной структуры // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 163.]
13. *Меледина Т.В., Давыденко С.Г.* Дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Морфология, химический состав, метаболизм. СПб.: Университет ИТМО, 2015.
14. *Радченко В.Г., Шабров А.В., Зиновьева Е.Н., Ситкин С.И.* Заболевания печени и желчевыводящих путей. СПб.: СпецЛит, 2011.
15. *The Yeasts: A Taxonomic Study / Eds. Kurtzman C.P., Fell J.W., Boekhout T.* Amsterdam: Elsevier, 2011.
16. *Красников И.В., Привалов В.Е., Сетейкин А.Ю., Фотиади А.Э.* Распространение оптического излучения в биологических тканях // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Медицина*. 2013. № 4. С. 202.
17. *Beck J.V., Blackwell B., Haji-Sheikh A.* Comparison of some inverse heat conduction methods using experimental data // *International J. Heat and Mass Transfer*. 1996. V. 39. P. 3649.
18. *Pottmann H., Leopoldseeder S., Hofer M.* Approximation with active B-spline curves and surfaces // *Proc. 10th Pacific Conference on Computer Graphics and Applications*, 2002. P. 8.
19. *Iliev A., Kyurkchiev N., Markov S.* On the approximation of the step function by some sigmoid functions // *Mathematics and Computers in Simulation*. 2017. V. 133. P. 223.
20. *Kyurkchiev N., Markov S.* Sigmoidal Functions: Some Computational and Modelling Aspects // *Biomath Communications*. 2014. № 1/2.
21. *Pokusaev B.G., Karlov S.P., Nekrasov D.A.* Agarose gels with bioresorbable additives: The kinetics of the formation, structure, some properties // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. V.74. P. 1171.
22. *Jakab C., Norotte C., Marga F.* Tissue engineering by self-assembly and bioprinting of living cells // *Biofabrication*. 2010. V. 2. № 2. P. 022001.

УДК 532.529.5

О НЕКОТОРЫХ КРИТЕРИАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

© 2023 г. А. А. Коноплев^{а, *}, Б. Л. Рытов^а, Ал. Ал. Берлин^а, С. В. Романов^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бООО “НПП “Энергосистемы”, Семеновская наб., 2/1, Москва, 105094 Россия

*e-mail: alexey.konoplyov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 10.12.2022 г.

Известно, что результаты расчетов по различным критериальным моделям конвективного теплообмена могут отличаться между собой, что по существующим представлениям связывается обычно с различными условиями работы исследуемых теплообменников. Проведены теплотехнические эксперименты с лабораторным водо-водяным трубчатый теплообменником типа “труба в трубе” с гладкими трубками при нормальном давлении и умеренных температурах при различных входных температурах теплоносителей и их расходах. Результаты эксперимента сравнивались с результатами расчетов по критериальным моделям Б.С. Петухова, С.С. Кутателадзе, В. Нуссельта и М.А. Михеева. Сравнение показало, что источником расхождений между экспериментом и моделями, а также и между самими моделями могут быть не только неточности эксперимента, но и неточности самих моделей.

Ключевые слова: теплотехнический эксперимент, конвективный теплообмен, трубчатый теплообменник, трубный канал, критериальная модель

DOI: 10.31857/S0040357123010086, **EDN:** BOPKLG

ВВЕДЕНИЕ

Результаты расчетов по критериальным моделям конвективного теплообмена, например, как хорошо известные модели Б.С. Петухова, С.С. Кутателадзе, В. Нуссельта и М.А. Михеева различаются, как между собой, так и с экспериментальными данными.

Поскольку критериальные модели являются моделями эмпирическими и полуэмпирическими, приближающие коэффициенты для которых находятся из некоторых наборов экспериментальных данных, различия между моделями можно было бы объяснить различиями в этих наборах экспериментальных данных, а также качеством и надежностью получаемых в экспериментах результатов.

По существующим представлениям погрешности критериальных моделей при исследованиях теплообмена в различных теплообменниках, составляющие величину в среднем порядка 15–20%, считаются вполне допустимыми и приемлемыми. И связывается это обычно с разными условиями работы этих теплообменников, например, такими, как способ подачи теплоносителей, дли-

на начального участка теплообменного канала, состояние теплообменной поверхности и т.п.

Однако, как было показано в [1] по результатам экспериментов с трубчатыми водо-водяными теплообменниками, расхождения между экспериментальными данными и результатами расчетов по критериальным моделям носят отнюдь не случайный, а систематический характер, и зависят от значений чисел Рейнольдса Re и Прандтля Pr , являющихся определяющими параметрами критериальных моделей. Для некоторых из рассмотренных там критериальных моделей, эти расхождения, даже в среднем, могут превышать величину и в 40%, а при сравнительно больших значениях чисел Re – 50%.

Поэтому целью настоящей работы является проведение анализа влияния изменений определяющих критериев конвективного теплообмена, т.е., чисел Рейнольдса Re и Прандтля Pr , на определяемый в критериальных моделях критерий Нуссельта Nu по результатам экспериментов с трубчатым водо-водяным теплообменником, проводимых при разных экспериментальных режимах (разные входные температуры теплоносителей и разные их расходы).

Таблица 1. Параметры конструктивные теплообменника, режимные эксперимента¹⁾ и расходные для расчета турбулентного и переходного режимов трубного канала

№ п/п	$L/D / D_n/D_k, м$	Экспериментальный режим	Трубный канал	$t_{вх}, °C$	oQ	Эксперимент			Расчет турбулентного режима			Расчет переходного режима		
						$G_{min}, л/с$	$G_{max}, л/с$	сетка расходов, $G_{тр} \times G_{мт}$	$G_{min}, л/с$	$G_{max}, л/с$	сетка расходов, $G_{тр} \times G_{мт}$	$G_{min}, л/с$	$G_{max}, л/с$	сетка расходов, $G_{тр} \times G_{мт}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1.524 0.02 0.024 0.035	E1	Греющий	70 4.75	0.015	0.052 0.108	0.252 0.376	9 × 9	0.092 0.108	0.252 0.376	5 × 5	0.052 0.108	0.064 0.376	5 × 5
2		E2	Нагреваемый	7.58 70	0.014	0.107 0.102	0.375 0.25		0.227 0.102	0.375 0.25		0.107 0.102	0.151 0.25	
3		E3	Греющий	40 3.56	0.023	0.07 0.108	0.254 0.376		0.126 0.108	0.254 0.376		0.07 0.108	0.102 0.376	
4		E4	Нагреваемый	5.45 40	0.025	0.108 0.102	0.376 0.234		0.24 0.102	0.376 0.234		0.108 0.102	0.196 0.234	
5		E5	Греющий	80,05 5.2	0.016	0.049 0.108	0.222 0.304		0.082 0.108	0.222 0.304		0.049 0.108	0.057 0.304	
6		E6	Нагреваемый	6.6 30.16	0.026	0.108 0.102	0.376 0.254		0.228 0.102	0.376 0.254		0.108 0.102	0.2 0.254	

Примечания. ¹⁾ В ячейках, содержащих две строки данных, данные первой строки относятся к трубному каналу, второй – к межтрубному.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на лабораторном трубчатом теплообменнике типа “труба в трубе” с гладкими медными трубками. Длина теплообменных каналов составляла $L = 1.524$ м, греющим и нагреваемым теплоносителями для которого служила вода. Внутренний диаметр трубного канала составлял $D = 0.2$ м, наружный – $D_n = 0.24$ м, внутренний диаметр кожуха – $D_k = 0.35$ м. Безразмерная длина трубного канала составляла $L/D = 76.2$, межтрубного – $L/(D_k - D_n) = 138.5$.

И трубный и межтрубный каналы могли быть как греющими, так и нагреваемыми. Входные температуры $t_{вх}$ греющего теплоносителя задавались, и в процессе проведения эксперимента поддерживались постоянными, нагреваемого – определялись температурой воды в водопроводной сети, и в процессе проведения эксперимента также оставались практически постоянными. Рассматривались шесть различных режимов проведения эксперимента, различающихся как входными температурами, так и расходами теплоносителей.

Эксперименты проводили по разработанной нами ранее методике, сущность которой, заключается, вкратце, в следующем. Зафиксировав две из четырех независимых переменных теплообмена (входные температуры теплоносителей), для двух других (расходы теплоносителей) посредством измерений экспериментальных параметров в узлах задаваемой двумерной сетки экспериментальных расходов, для теплового потока можно построить зависимость $Q = Q(G_{тр}, G_{мт})$. Анализ этой зависимости для задаваемых значений рас-

ходов трубного и межтрубного каналов позволяет найти как средние значения теплотехнических параметров каналов теплообменника, так и их распределения по длине каналов (точнее, приближения их некоторой заданной функцией, коэффициенты для которой находятся из полученных экспериментальных данных). Более подробно см. в [2].

Конструктивные параметры теплообменника, режимные параметры проведения экспериментов, а также диапазоны изменения расходов для определения расчетных теплотехнических характеристик трубного канала в турбулентном и переходном режимах течения теплоносителя приведены в табл. 1, а зависимость теплового потока от расходов трубного и межтрубного каналов – на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В каждом из осуществленных режимов проведения эксперимента из общей области изменения расходов трубного канала были выделены области, соответствующие турбулентному и переходному режимам течения теплоносителя в трубном канале теплообменника (см. табл. 1). Которые, в свою очередь, покрывались сетками задаваемых расходов $G_{тр} \times G_{мт}$, состоявших из 5×5 , с целью не слишком большого увеличения объема рассматриваемых данных, равноотстоящих узлов.

Продольные профили теплотехнических параметров трубного канала рассчитывались из предположения, что продольный профиль теплоотдачи может быть приближен линейной функцией,

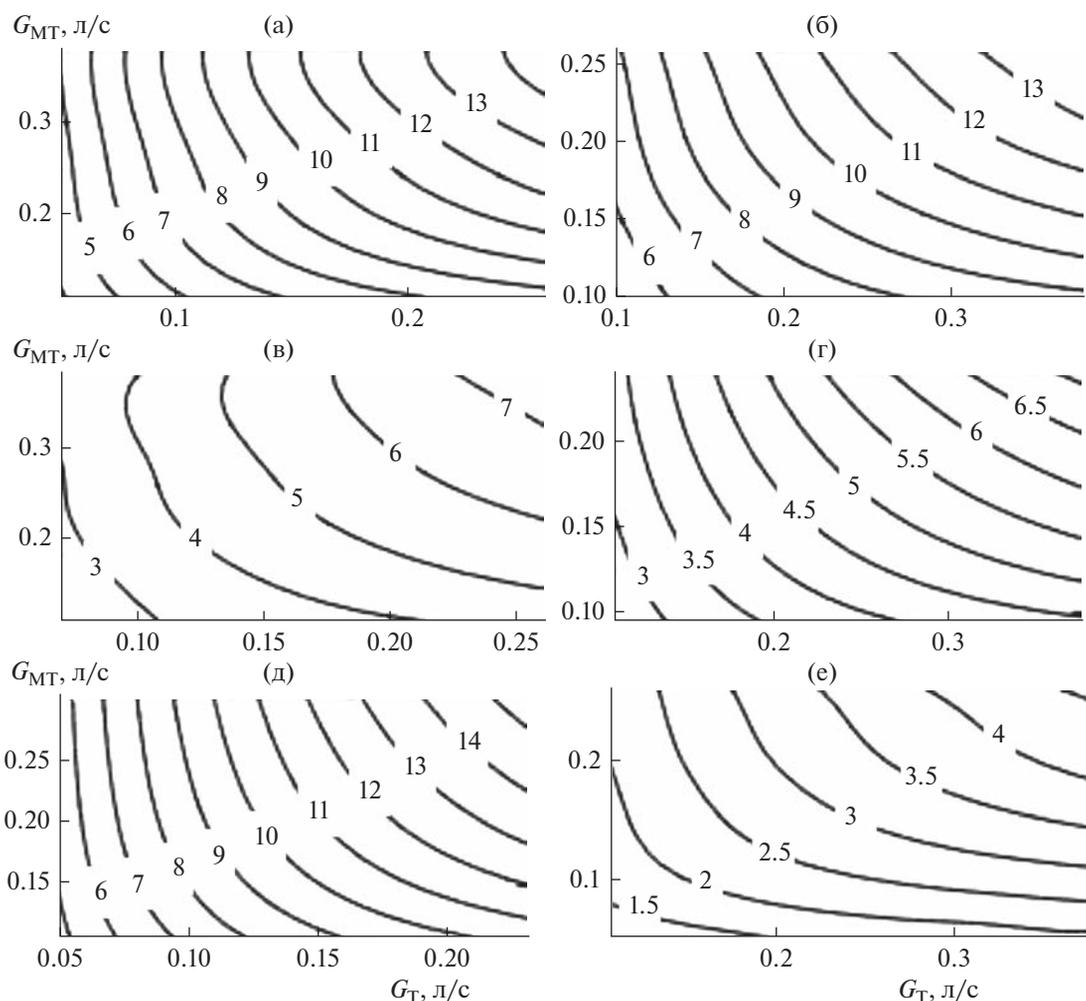


Рис. 1. Тепловые потоки Q , кВт, в зависимости от расходов теплоносителей трубного G_T и межтрубного G_{MT} каналов, л/с, при различных режимах эксперимента, см. табл. 1; (а) – E1; (б) – E2; (в) – E3; (г) – E4; (д) – E5; (е) – E6.

средние же их значения определялись осреднением соответствующих профилей. Рассчитывались также значения параметра $(Pr/Pr_w)^{0.25}$, который, как это предполагается (напр., в [3]), достаточно хорошо учитывает зависимость теплоотдачи от направления теплового потока. Полученные результаты для случаев минимальных и максимальных расходов теплоносителей при турбулентном режиме течения в трубном канале представлены, в качестве иллюстрации, табл. 2.

Найденные по экспериментальным данным значения критериальных чисел Нуссельта $Nu = Nu(Re, Pr)$ соотносились с соответствующими результатами расчетов по критериальным моделям $Nu_{KM} = Nu_{KM}(Re, Pr)$, в качестве которых рассматривались следующие.

Критериальная модель 1 (**КМ1**) – модель Б.С. Петухова–В.В. Кириллова:

$$Nu = \frac{\zeta Re Pr}{8 + 7200/Re + 35.9\sqrt{\zeta}(Pr^{2/3} - 1)}. \quad (1)$$

Модель КМ1 применима в диапазонах $4 \times 10^3 < Re < 5 \times 10^6$ и $0.5 < Pr < 5 \times 10^5$ [см., напр., 4].

Критериальная модель 2 (**КМ2**) – модель С.С. Кутателадзе:

$$Nu = \frac{0.14 Pr Re \sqrt{\zeta}}{\ln Re \sqrt{\zeta} + 2 \ln \frac{1 + 5 Pr}{1 + 0.2 Pr} + 2.4 Pr f(Pr) - 6.638}, \quad (2)$$

где функция $f(Pr)$ может быть представлена графически. Модель КМ2 применима для газов и неметаллических жидкостей при $Pr > 0.5$ [5].

Критериальная модель 3 (**КМ3**) – модель Нуссельта–Круссольда:

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4}. \quad (3)$$

Таблица 2. Распределения параметров теплообмена при минимальных и максимальных расходах теплоносителей по длине трубного канала¹⁾ в турбулентном режиме течения, а также средние их значения

№ п/п	Трубный канал греющий										Трубный канал нагреваемый									
	$t_{\text{вх}}^{(2)}, ^\circ\text{C}$	$G_{\text{вх}}^{(2)}, \text{л/с}$	l/L	$t, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{кВт}/(\text{м}^2 \text{K})$	$\text{Re} \times 10^{-3}$	Pr	$\alpha_c, \text{кВт}/(\text{м}^2 \text{K})$	Nu	Pr/Pr_w	$t_{\text{вх}}^{(2)}, ^\circ\text{C}$	$G_{\text{вх}}^{(2)}, \text{л/с}$	l/L	$t, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{кВт}/(\text{м}^2 \text{K})$	$\text{Re} \times 10^{-3}$	Pr	$\alpha_c, \text{кВт}/(\text{м}^2 \text{K})$	Nu	Pr/Pr_w
1	70	0.092	0	54.73	0.97	11.3	3.24	2.43	74.43	0.885	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	4.75	0.108	0.25	58.47	0.97	11.98	3.04	2.39	72.61	0.886	70	0.102	0.25	9.33	1.29	10.84	9.76	3.41	119.3	1.164
3			0.5	62.26	0.98	12.68	2.85	2.35	70.95	0.887			0.5	11.22	1.33	11.45	9.16	3.56	123.4	1.164
4			0.75	66.11	0.98	13.41	2.69	2.31	69.44	0.888			0.75	13.28	1.37	12.12	8.57	3.72	127.8	1.164
5			1	70	0.98	14.16	2.54	2.27	68.08	0.89			1	15.52	1.42	12.87	7.99	3.9	132.4	1.164
6			S_p^3)	62.3	0.98	12.7	2.87	2.35	71.06	0.887			S_p^3)	11.34	1.33	11.5	9.17	3.57	123.6	1.164
7		0.252	0	56.12	2.32	31.65	3.16	5.86	178.9	0.884		0.375	0	7.58	2.22	17	10.37	5.28	186	1.194
8		0.376	0.25	59.49	2.32	33.33	2.99	5.76	175	0.884		0.25	0.25	9.61	2.28	18.06	9.67	5.52	192.8	1.188
9			0.5	62.93	2.32	35.08	2.82	5.67	171.4	0.884			0.5	11.75	2.35	19.2	9	5.78	199.7	1.182
10			0.75	66.43	2.31	36.89	2.67	5.59	168	0.884			0.75	14.01	2.41	20.43	8.37	6.04	206.8	1.176
11			1	70	2.31	38.78	2.54	5.51	165	0.885			1	16.38	2.48	21.75	7.78	6.32	213.9	1.171
12			S_p^3)	62.98	2.32	35.13	2.83	5.68	171.6	0.884			S_p^3)	11.84	2.35	19.26	9.03	5.78	199.8	1.182
13	40	0.126	0	33.68	0.96	10.78	4.93	2.51	80.44	0.916	5.45	0.24	0	5.45	1.19	10.19	11.19	2.91	103.3	1.107
14	3.56	0.108	0.25	35.27	0.96	11.13	4.76	2.49	79.45	0.917	40	0.102	0.25	6.33	1.2	10.47	10.84	2.95	104.5	1.11
15			0.5	36.85	0.97	11.48	4.59	2.47	78.51	0.918			0.5	7.27	1.22	10.78	10.49	3	105.7	1.113
16			0.75	38.43	0.97	11.84	4.44	2.46	77.64	0.92			0.75	8.27	1.25	11.11	10.13	3.05	107	1.117
17			1	40	0.98	12.19	4.29	2.44	76.82	0.921			1	9.35	1.27	11.47	9.76	3.1	108.4	1.12
18			S_p^3)	36.84	0.97	11.48	4.6	2.47	78.56	0.918			S_p^3)	7.32	1.23	10.8	10.48	3	105.7	1.113
19		0.254	0	33.15	2.05	21.49	5	4.56	146.2	0.901		0.376	0	5.45	2	15.97	11.19	4.37	155.2	1.129
20		0.376	0.25	34.82	2.04	22.23	4.81	4.51	144	0.9		0.234	0.25	6.47	2.03	16.48	10.79	4.44	157.1	1.129
21			0.5	36.51	2.04	22.99	4.63	4.46	141.9	0.9			0.5	7.53	2.06	17.02	10.39	4.51	159	1.129
22			0.75	38.24	2.04	23.78	4.45	4.42	139.8	0.899			0.75	8.63	2.09	17.59	10	4.59	160.9	1.13
23			1	40	2.04	24.58	4.29	4.38	137.9	0.899			1	9.78	2.13	18.19	9.62	4.67	163	1.129
24			S_p^3)	36.54	2.04	23.01	4.63	4.47	141.9	0.9			S_p^3)	7.56	2.06	17.04	10.39	4.51	159	1.129
25	80.05	0.082	0	60.27	1	10.91	2.95	2.29	69.37	0.868	6.6	0.228	0	6.6	1.08	10.03	10.73	2.61	92.27	1.076
26	5.2	0.108	0.25	65.05	1	11.7	2.73	2.23	67.29	0.869	30.16	0.102	0.25	7.2	1.09	10.22	10.51	2.63	92.78	1.078
27			0.5	69.95	1	12.53	2.54	2.19	65.45	0.87			0.5	7.82	1.1	10.41	10.29	2.65	93.31	1.081
28			0.75	74.94	1	13.39	2.36	2.14	63.86	0.871			0.75	8.48	1.11	10.62	10.05	2.68	93.87	1.083
29			1	80.05	1	14.3	2.21	2.1	62.45	0.872			1	9.17	1.12	10.84	9.82	2.7	94.46	1.086
30			S_p^3)	70.02	1	12.56	2.55	2.19	65.63	0.87			S_p^3)	7.85	1.1	10.42	10.28	2.65	93.33	1.081
31		0.222	0	63.4	2.16	30.93	2.8	5.53	166.9	0.88		0.376	0	6.6	1.92	16.55	10.73	4.06	143.5	1.094
32		0.304	0.25	67.45	2.16	32.77	2.63	5.43	163.1	0.881		0.254	0.25	7.3	1.94	16.9	10.48	4.09	144.3	1.094
33			0.5	71.57	2.16	34.68	2.48	5.34	159.7	0.882			0.5	8	1.96	17.26	10.22	4.13	145.2	1.094
34			0.75	75.77	2.16	36.65	2.34	5.26	156.7	0.883			0.75	8.72	1.98	17.64	9.97	4.17	146	1.095
35			1	80.05	2.16	38.7	2.21	5.19	153.9	0.884			1	9.46	1.99	18.02	9.72	4.2	146.8	1.095
36			S_p^3)	71.63	2.16	34.73	2.49	5.35	160	0.882			S_p^3)	8.01	1.96	17.27	10.22	4.13	145.2	1.094

Примечания.

- 1) Начало координат совмещено со входом в теплообменник нагреваемого теплоносителя;
- 2) Верхняя строка соответствует значению в трубном канале, нижняя – в межтрубном;
- 3) Среднее значение для соответствующего профиля значений.

Модель КМ3 дает неплохие результаты при $0.5 < Pr < 5$ [5].

Критериальная модель 4 (КМ4) – модель академика М.А. Михеева:

$$Nu = 0.021Re^{0.8}Pr^{0.43}. \quad (4)$$

Модель КМ4 получила ныне, пожалуй, наиболее широкое распространение для проведения теплотехнических расчетов (см., напр., [4–6]).

Кроме того, значения Nu , найденные из экспериментов, мы непосредственно аппроксимировали функцией:

$$Nu(a, b, c) = aRe^bPr^c, \quad (5)$$

той же степенной функцией, которая послужила основой для двух последних, эмпирических моделей (3)–(4). Коэффициенты a , b и c для которой находились с точностью до 2-х, и c с точностью до 5-ти значащих цифр. Эти аппроксимации мы обозначили как аппроксимационные модели 2 (АМ2), и аппроксимационная модель 5 (АМ5), соответственно.

Кроме того, найденные из эксперимента числа $Nu = f(Re, Pr)$ мы аппроксимировали непосредственно двумерным полиномом второй степени, обозначив полученную зависимость как аппроксимационную модель Nu (АНu).

Полученные результаты $Nu/Nu_{км} = Nu/Nu_{км}(Re, Pr)$, рассчитанные как по средним значениям теплотехнических параметров, так и по их продольным распределениям, представлены в табл. 3.

Использование продольных распределений параметров может значительно увеличить (в разы) число учитываемых точек $Nu/Nu_{км} = f(Re, Pr)$, а также область их определения ($Re_{\min} \leq Re \leq Re_{\max}$)–($Pr_{\min} \leq Pr \leq Pr_{\max}$), особенно в тех случаях, когда, в отличие от нашего, L/D достаточно велико, и может составлять величину порядка нескольких сотен.

Однако некоторое изменение области определения Re – Pr теплотехнических параметров при расчетах по значениям продольных профилей имеет место и в нашем случае. Так диапазон изменения числа Re увеличивается на 9.6%, числа Pr – на 8.3%, а число учитываемых точек $Nu/Nu_{км}$ – возрастает в 5 раз. При этом результаты расчетов оказываются достаточно близкими (табл. 3).

В табл. 3 приведены вычисленные и по средним значениям параметров теплообмена, и по их продольным распределениям средние значения Sr для зависимости $Nu/Nu_{км} = f(Re, Pr)$ среднеквадратичные отклонения oS от среднего значения Sr , среднеквадратичные отклонения oI от значения, равного 1, а также среднеквадратичные отклонения oa аппроксимации двумерной параболой значений $Nu/Nu_{км} = f(Re, Pr)$ для всех проведенных экспериментов. Эти аппроксимации в

виде контурных графиков показаны на рисунках (2a)–(2g) и (3a)–(3g). На рисунках (2h) и (3h) показаны также аппроксимации экспериментальных зависимостей $Nu = f(Re, Pr)$ полиномом второй степени.

Таким образом, из результатов, приводимых на рис. (2a)–(2d), (3a)–(3d) и в табл. 3 следует, что среди критериальных моделей КМ1–КМ4 наиболее близкими к эксперименту при турбулентном режиме течения теплоносителя оказываются результаты расчетов по модели КМ1. Результаты же расчетов по модели КМ4 демонстрируют наихудшее совпадение с результатами эксперимента, значительно уступая при этом даже сопоставлению эксперимента с расчетами по модели КМ3 Нуссельта–Кроуссоля (см. табл. 3).

Вместе с тем, даже для модели КМ4 средние по соответствующим областям определения параметров Re – Pr расхождения между экспериментом и критериальными моделями при расчетах как по средним значениям параметров ($oI = 0.181$, см. табл. 3), так и по их продольным профилям ($oI = 0.191$, см. табл. 3), не превышают считающуюся вполне допустимой и приемлемой ошибку величиной в 20%.

Однако, эти же результаты демонстрируют и зависимость несоответствия между экспериментом и критериальными моделями от чисел Рейнольдса Re и Прандтля Pr , рис. (2a)–(2d) и (3a)–(3d). Более наглядно это проиллюстрировано на рис. 4, на котором показаны несколько сечений зависимости $Nu/Nu_{км} = f(Re, Pr)$ по Re и Pr . С целью не слишком перегружать рисунок, приведены данные лишь для критериальных моделей КМ1, КМ3, КМ4, и аппроксимационных – АМ2 и АНu.

Приведенные на рис. (2a)–(2d) и (3a)–(3d), а также рис. (4a)–(4c) данные показывают, что для критериальных моделей КМ1–КМ4 возрастание числа Рейнольдса Re , практически при любых значениях числа Прандтля Pr , приводит к росту расхождения между экспериментом и критериальными моделями. Этот рост означает, что в эксперименте теплоотдача растет быстрее, чем это следует из любой рассмотренной нами критериальной модели. Эти данные указывают на то, что, ошибка, по крайней мере для модели КМ4, может превышать величину в 20% и достигать величины порядка 40% уже при $10^{-3} Re \cong 40$ и $Pr \geq 6$, см. рис. (4a)–(4c).

Возрастание же числа Pr при фиксированном числе Re в эксперименте приводит к более быстрому росту теплоотдачи в при малых значениях чисел Pr , и наоборот – менее быстрому при больших его значениях, чем это следует из критериальных КМ1–КМ4, это же относится и к аппроксимационным моделям АМ2, АМ5, рис. (2a)–(2g), (2a)–(2g) и (4d)–(4e). Таким образом, получен-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных данных с расчетами по критериальным моделям $Nu/Nu_{км}$ трубного канала в турбулентном и переходном режимах

№ п/п	Критериальная модель $Nu_{км}$	Расчет по средним значениям параметров теплообмена						Расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена							
		n	$10^{-3} Re$	Pr	Sr	oS	oI	oa	n	$10^{-3} Re$	Pr	Sr	oS	oI	oa
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Турбулентный режим															
1	КМ1	150	10.42– 36.66	2.38– 10.67	1.011	0.078	0.079	0.0549	750	10.03– 38.78	2.21– 11.19	1.017	0.091	0.092	0.0729
2	КМ2				1.037	0.074	0.083	0.057				1.042	0.086	0.096	0.0745
3	КМ3				1.106	0.087	0.137	0.059				1.109	0.1	0.148	0.0786
4	КМ4				1.151	0.101	0.181	0.0609				1.154	0.114	0.191	0.0816
5	AM2 ¹⁾				0.9963	0.0749	0.075	0.0533				0.9973	0.0853	0.0853	0.0709
6	AM5 ²⁾				0.9957	0.0657	0.0658	0.0541				0.9934	0.0809	0.0812	0.0711
7	ANu				1.0003	0.0453	0.0453	0.0452				1.0003	0.0809	0.0809	0.0807
Переходный режим															
8	КМ1	150	5.02– 9.33	2.62– 10.39	0.973	0.062	0.067	0.0326	750	4.59– 9.99	2.21– 11.19	0.979	0.094	0.096	0.0624
9	КМ2				0.975	0.05	0.056	0.0329				0.981	0.083	0.085	0.0622
10	КМ3				1.032	0.067	0.074	0.0335				1.038	0.101	0.108	0.0667
11	КМ4				1.074	0.081	0.109	0.0347				1.08	0.112	0.138	0.0694
12	AM2 ¹⁾				0.9461	0.0609	0.0813	0.0308				0.9421	0.0884	0.1057	0.0606
13	AM5 ²⁾				1.0047	0.0571	0.0573	0.0329				0.9825	0.0925	0.0941	0.0632
14	ANu				1.0001	0.0332	0.0332	0.0332				1.0003	0.0719	0.0719	0.0718
Примечания		расчет по средним значениям						расчет по значениям продольных профилей							
		1) $Nu_{AM2} = 0.021 Re^{0.82} Pr^{0.4}$;						$Nu_{AM2} = 0.024 Re^{0.81} Pr^{0.38}$							
		2) $Nu_{AM5} = 1.0918 \times 10^{-2} Re^{0.89198} Pr^{0.37288}$;						$Nu_{AM5} = 1.4671 \times 10^{-2} Re^{0.864} Pr^{0.36263}$.							

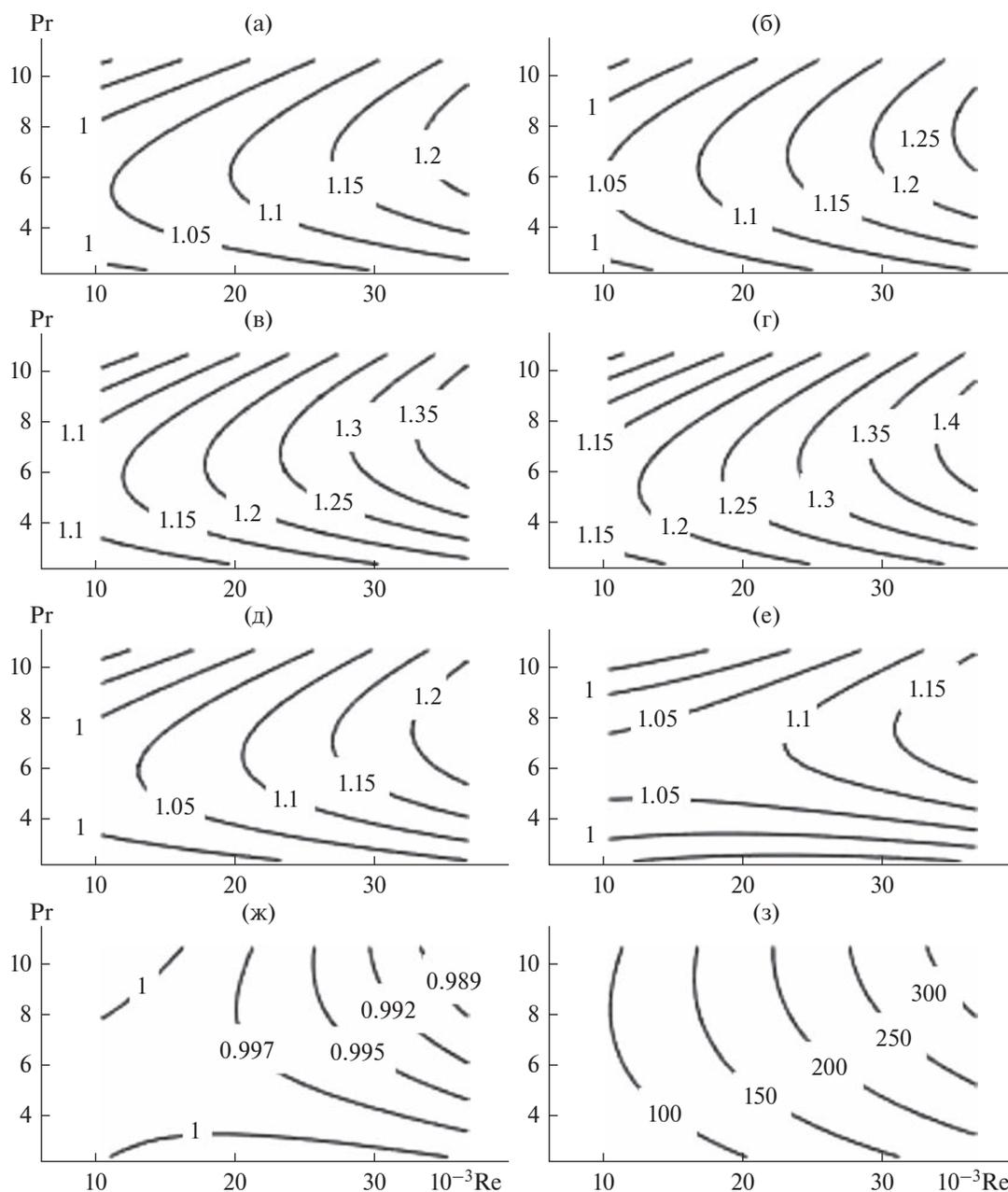


Рис. 2. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} (а–ж) и аппроксимация экспериментальной теплоотдачи двумерным полиномом Nu_{ANu} (h); расчет по средним значениям параметров теплообмена; (а) – Nu/Nu_{KM1} ; (б) – Nu/Nu_{KM2} ; (в) – Nu/Nu_{KM3} ; (г) – Nu/Nu_{KM4} ; (д) – Nu/Nu_{AM2} ; (е) – Nu/Nu_{AM5} ; (ж) – Nu/Nu_{ANu} ; (з) – Nu_{ANu} .

ные нами данные указывают, что зависимость $Nu/Nu_{KM} = f(Re = const, Pr)$ имеет экстремум при значениях числа Прандтля, равных приблизительно $Pr \cong 6-7$.

Непосредственная аппроксимация экспериментальной теплоотдачи, как с помощью степенной функции (5) с нахождением двузначных коэффициентов, модель AM2, и пятизначных – модель AM5, так и полиномом второй степени – модель ANu, с последующим использованием

этих моделей для проведения расчетов, приводит к более точным результатам, лучшему совпадению с экспериментом, чем это имеет место для критериальных моделей (табл. 3). Среди же аппроксимационных моделей наилучшее совпадение с экспериментом демонстрирует модель ANu, что означает, что экспериментальная теплоотдача точнее аппроксимируется этим полиномом, чем степенной функцией (5), см., табл. 3.

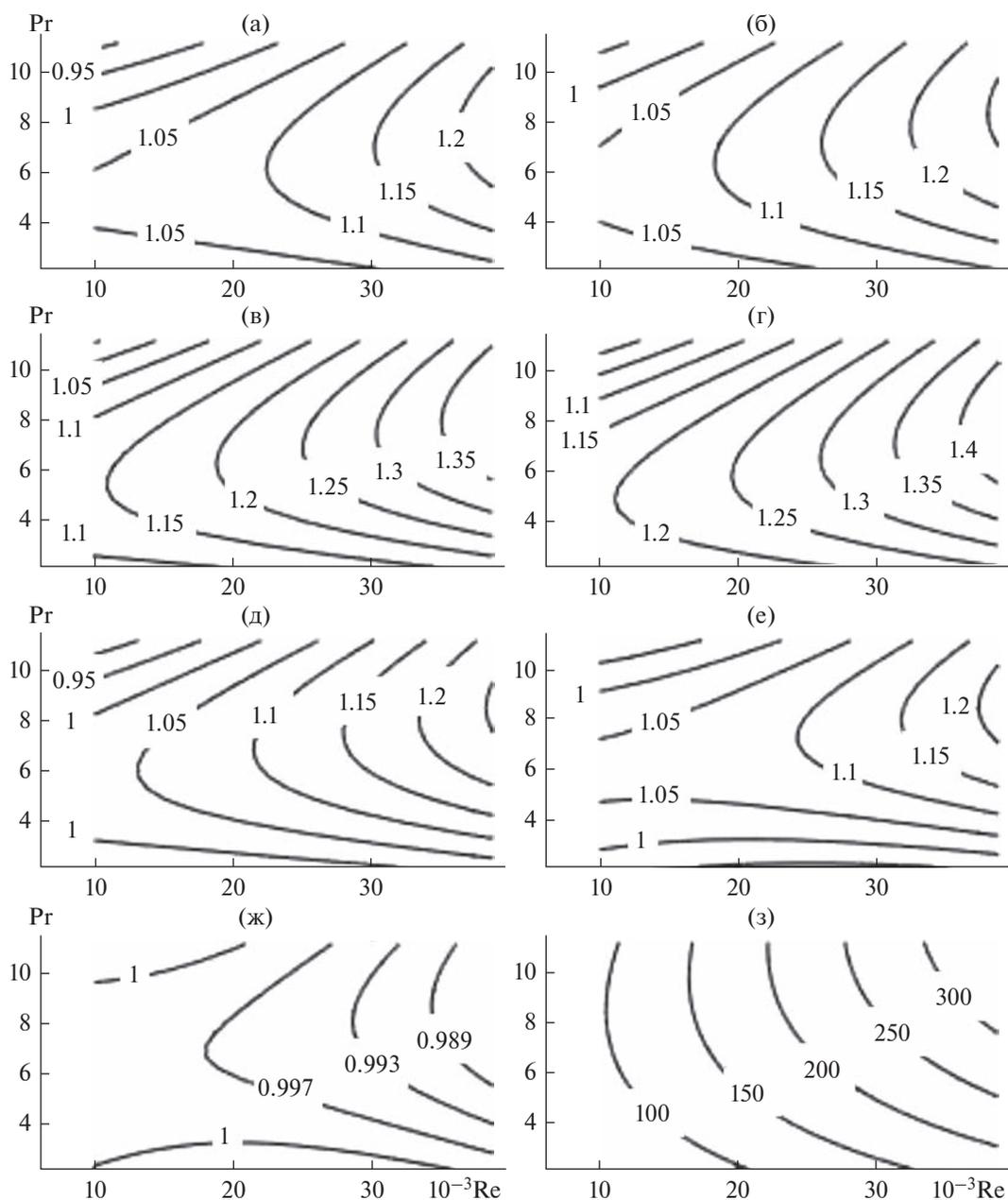


Рис. 3. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} (а–ж) и аппроксимация экспериментальной теплоотдачи двумерным полиномом Nu_{ANu} (h); расчет по значениям продольных профилей параметров теплообмена; (а) – Nu/Nu_{KM1} ; (б) – Nu/Nu_{KM2} ; (в) – Nu/Nu_{KM3} ; (г) – Nu/Nu_{KM4} ; (д) – Nu/Nu_{AM2} ; (е) – Nu/Nu_{AM5} ; (ж) – Nu/Nu_{ANu} ; (з) – Nu_{ANu} .

Коэффициенты модели AM2 мало отличаются от соответствующих коэффициентов моделей KM3–KM4, тогда как коэффициенты модели AM5 – существенно. Однако, это приводит лишь к незначительному увеличению точности расчетов (табл. 3), что связано, во-видимому, с не монотонностью функции $Nu/Nu_{KM} = f(Re = \text{const}, Pr)$. В отличие от данных, приводимых в [1], где эти модели AM2 и AM5 рассматривались в узких диапазонах изменения числа Pr в соответствующих областях определения Re – Pr , составляющих,

приблизительно, $Pr = 2.5–3.5$ и $Pr = 7.2–10.4$, в которых не монотонность упомянутой выше функции отсутствовала. В этих случаях точность расчетов по моделям AM2 и AM5 отличались на порядок и более (см. [1], табл. 3).

Учитывая все вышеизложенное, некоторое отличие в результатах расчетов по средним значениям теплообменных параметров, и по их продольным распределениям, по-видимому, можно было бы объяснить также и некоторым различием в областях определения Re – Pr (табл. 3).

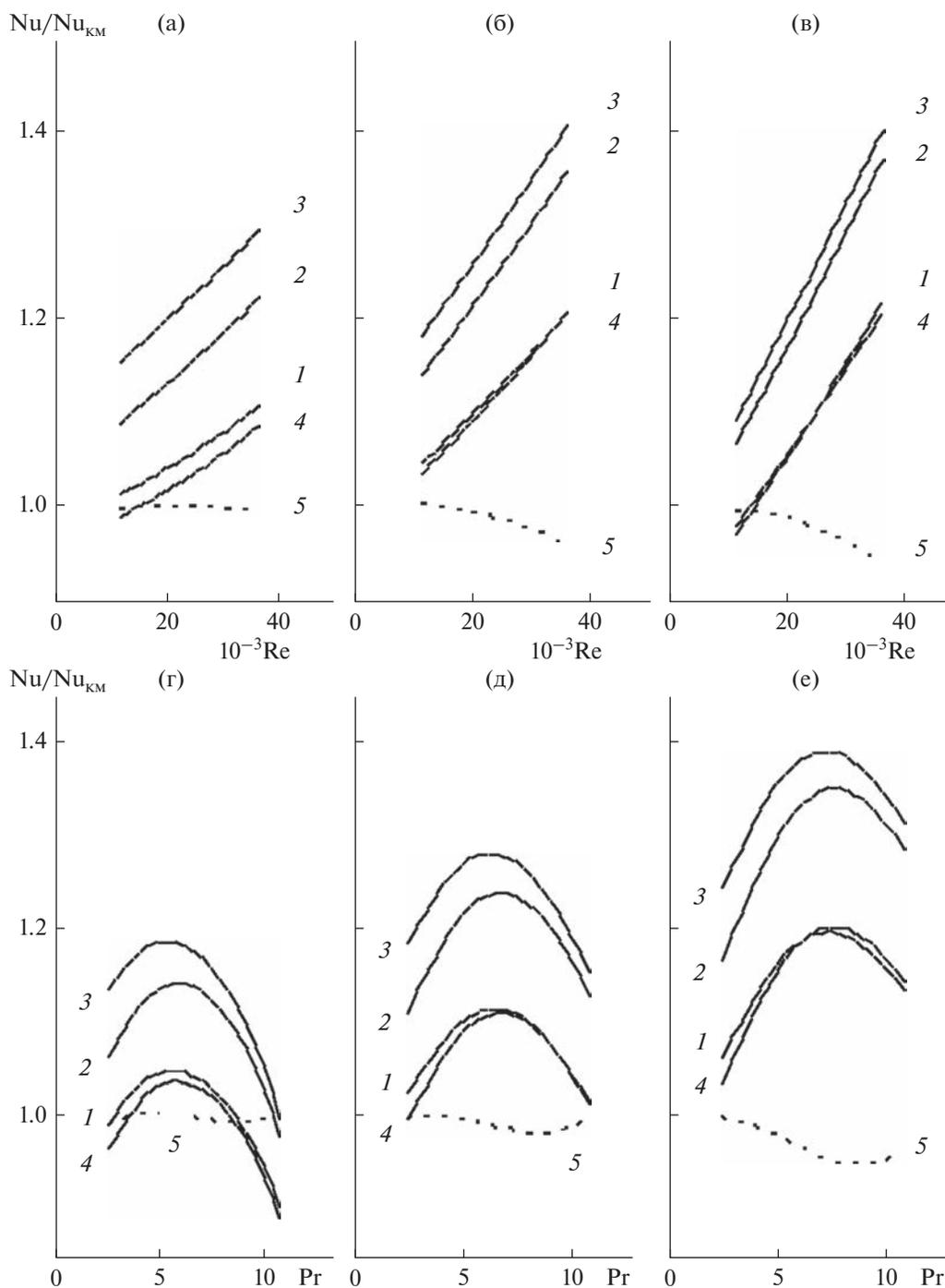


Рис. 4. Теплоотдача относительная Nu/Nu_{KM} ; расчет по средним значениям параметров теплообмена; (а) – $Pr = 3$; (б) – $Pr = 6$; (в) – $Pr = 9$; (г) – $10^{-3}Re = 11$; (д) – $10^{-3}Re = 22$; (е) – $10^{-3}Re = 33$; 1 – Nu/Nu_{KM1} ; 2 – Nu/Nu_{KM3} ; 3 – Nu/Nu_{KM4} ; 4 – Nu/Nu_{AM2} ; 5 – Nu/Nu_{ANu} .

Отметим также относительно высокую точность расчетов теплообменных параметров переходного режима течения теплоносителя по моделям, построенным для турбулентного режима (табл. 3). Связано это вероятно, с относительно небольшим диапазоном изменения числа Re .

Так в переходном режиме изменения числа Re при расчетах по средним значениям составляют $10^{-3}(Re_{max} - Re_{min}) = 4.3$ и при расчетах по продольным профилям – $10^{-3}(Re_{max} - Re_{min}) = 5.4$, в то время как в турбулентном режиме, соответственно – 26.2 и 28.7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проведенных нами экспериментов с трубчатым водо-водяным теплообменником и сопоставление их результатов с результатами расчетов по некоторым критериальным моделям показал, что $Nu/Nu_{км} \neq const$ со случайными ошибками и ошибками, связанными с условиями проведения эксперимента, а есть функция чисел Re и $Pr - Nu/Nu_{км} = f(Re, Pr)$. И потому коэффициенты критериальных моделей, определяемые из опытных данных, должны зависеть от набора этих самых опытных данных. Что, помимо всего прочего, и определяет различия различных критериальных моделей.

Степенная функция $Nu_{км}(a, b, c) = aRe^bPr^c$ с постоянными коэффициентами a , b и c является, вероятно, не вполне подходящей основой для построения эмпирических моделей конвективного теплообмена. Использование же для этих коэффициентов функциональных зависимостей, например, $a = a(Re, Pr)$, $b = b(Re, Pr)$ и $c = c(Re, Pr)$, возможно, значительно улучшит точность теплотехнических расчетов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр трубки внутренний, характерный размер, м
D_n	диаметр трубки наружный, м
D_k	диаметр кожуха внутренний, м
G	расход теплоносителя, л/с
K	коэффициент теплопередачи, кВт/(м ² К)
L	длина теплообмена, м
l	текущая длина теплообмена, м
n	число точек
Nu	критерий Нуссельта
oa	среднеквадратичное отклонение аппроксимации
oQ	среднеквадратичное относительное отклонение теплового потока
oS	среднеквадратичное отклонение от среднего значения
oI	среднеквадратичное отклонение от значения, равного 1

Pr	критерий Прандтля
Q	тепловой поток, кВт
Re	критерий Рейнольдса
Sr	среднее значения
t	температура, °С
α	коэффициент теплоотдачи, кВт/(м ² К)
ζ	коэффициент гидродинамического сопротивления

ИНДЕКСЫ

max	максимальное значение
min	минимальное значение
w	значение на стенке
км	критериальная модель
мт	межтрубный канал
тр	трубный канал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коноплев А.А., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал., Романов С.В. О теплоотдаче трубчатого водо-водяного теплообменника и ее оценках по некоторым критериальным моделям. // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 6. С. 712.
2. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал. Расчет локальных параметров интенсифицированного теплообмена. // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 692.
3. Михеев М.А. Теплоотдача при турбулентном движении жидкости в трубах. Известия АН СССР, ОТН. 1952. № 10.
4. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общ. Ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. М.: Энергоиздат, 1982.
5. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидравлическое сопротивление: Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990.
6. Михеев М.А. Средняя теплоотдача при движении жидкости в трубах: Сборник "Теплопередача и тепловое моделирование". М.: Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 621.039.342

ДВУХКАСКАДНАЯ СХЕМА С ДВУМЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ПИТАНИЯМИ И ОТБОРОМ ДЛЯ ОЧИСТКИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ОТ 232 , 234 , ^{236}U

© 2023 г. В. А. Палкин^а, Е. В. Маслоков^{а, *}

^аФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*e-mail: eugene_v_m@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Для очистки регенерированного гексафторида урана от 232 , 234 , ^{236}U предложена схема двух каскадов. В первом каскаде регенерированный уран обогащается до концентрации ^{235}U менее 20% со снижением отношения масс $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$. На его дополнительное питание подается отвальный гексафторид урана, загрязненный поток которого выводится в дополнительном отборе. На втором дополнительном питании используется природный гексафторид урана. Поток основного отбора первого каскада подается на питание второго каскада. Его отвал, очищенный от 232 , ^{234}U , разбавляется низкообогащенным или природным гексафторидом урана до концентрации ^{235}U менее 5%. Проведен вычислительный эксперимент. Показано, что продукт, образующийся после разбавления отвала второго каскада, по 232 , 234 , ^{236}U удовлетворяет требованиям спецификации ASTM C996–20 для обогащенного промышленного гексафторида урана.

Ключевые слова: очистка регенерированного урана, двойной каскад

DOI: 10.31857/S0040357123010116, **EDN:** VOYVKW

ВВЕДЕНИЕ

Регенерированный уран содержит четные изотопы 232 , 234 , ^{236}U , которые затрудняют воспроизводство ядерного топлива. Предложены разные методы каскадирования и операции разбавления регенерированного гексафторида урана UF_6 , позволяющие снизить содержание этих изотопов. Эффективным методом является обогащение регенерированного урана в двойном каскаде до концентрации ^{235}U 96.5% с последующим разбавлением [1]. Очистку регенерированного урана можно производить в дополнительном отборе двойных и одиночных каскадов [2, 3]. Другими подходами является обогащение с одновременным разбавлением отвальным и природным ураном на дополнительных питаниях каскадов [4, 5], а также разбавление низкообогащенным ураном (концентрация ^{235}U менее 5%) [6, 7].

В большинстве способов концентрация 232 , 234 , ^{236}U не удовлетворяет требованиям спецификации ASTM C996–20 по обогащенному промышленному гексафториду урана. Эти требования установлены, исходя из обогащения промышленного природного гексафторида урана, имеющего низ-

кое содержание 232 , 234 , ^{236}U . Их выполнение позволит использовать регенерированный гексафторид урана как замену промышленного природного. В связи с этим целесообразна разработка соответствующего способа очистки регенерированного урана.

В настоящей работе для снижения концентрации 232 , 234 , ^{236}U предложена схема двух каскадов. В первом шестипоточном каскаде регенерированный гексафторид урана обогащается по ^{235}U с наибольшим снижением отношения масс $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$. Для этого на его дополнительное питание подается отвальный гексафторид урана, загрязненный поток которого образуется в дополнительном отборе. Одновременно на втором дополнительном питании используется природный гексафторид урана. Параметры второго трехпоточного каскада, который питается основным отбором первого, определяются из условия получения в отвале концентрации ^{235}U , близкой к питанию, и снижения содержания 232 , ^{234}U до заданного уровня. В обоих каскадах концентрация ^{235}U в выходящих потоках не превышает 20%, соответствующих международным нормам по обращению с делящимися материалами [8]. Отвал

второго каскада разбавляется низкообогащенным ураном или природным сырьем до требуемой концентрации ^{235}U . Отбор второго каскада, загрязненный $^{232}, ^{234}\text{U}$, подлежит последующему разбавлению до ядерно безопасной смеси с концентрацией ^{235}U менее 1%. Проведен вычислительный эксперимент, показавший эффективность метода. Параметры каскадов рассчитывали с помощью методик [3, 9] при больших коэффициентах разделения ступеней, соответствующих газовым центрифугам.

ОБОГАЩЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА БЕЗ ОЧИСТКИ ОТ $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$

Регенерированный гексафторид урана, обогащенный в ординарных трехпоточных каскадах, имеет высокую концентрацию $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$. При концентрации ^{235}U в отборе 4.4% и отвале 0.17% она составляет [10], %: ^{232}U 9.3×10^{-7} , ^{234}U 9.3×10^{-2} , ^{236}U 1.36. Это удовлетворяет требованиям спецификации ASTM C996–20 для обогащенного регенерированного гексафторида урана. Однако существенно выше установленных границ для обогащенного промышленного гексафторида урана (^{232}U не больше $1 \times 10^{-8}\%$, ^{234}U – 11 000 мкг/г ^{235}U , ^{236}U – 0.025%). Небольшое снижение концентрации $^{232}, ^{234}\text{U}$ возможно при уменьшении концентрации ^{235}U в отвале. Вместе с тем, это приведет к возрастанию концентрации ^{236}U . Наличие этого изотопа требует затрат на дообогащение ^{235}U на 0.2–0.6 доли содержания ^{236}U .

Уменьшить концентрацию ^{236}U можно обогащением до 20% с последующим разбавлением. Число ступеней каскада, номер ступени подачи питания и начальные приближения для концентрации изотопов определяются из расчетов R -каскадов [11]. Наиболее эффективен R -каскад, построенный по ключевым изотопам $^{235}, ^{236}\text{U}$. Однако при разбавлении концентрация ^{236}U остается высокой 0.83% [10]. Снижение концентрации $^{232}, ^{234}\text{U}$ достигается в отвале R -каскада, построенного по ключевым компонентам $^{234}, ^{235}\text{U}$.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА МНОГОПОТОЧНОЙ ДВУХКАСКАДНОЙ СХЕМЫ

Схема потоков системы двух каскадов приведена на рисунке. На основное питание первого каскада подается поток регенерированного гексафторида урана F_1 . Дополнительные питания организуются в отборной части каскада. На первое из них подается поток отвального гексафторида

урана природного происхождения D_1 , на второе поток природного гексафторида урана D_2 . Из каскада отбираются потоки отвала W_1 , дополнительного отбора E и основного отбора P_1 . Поток отвала обеднен по $^{232-236}\text{U}$. Поток дополнительного отбора загрязнен ^{236}U и равен потоку питания D_1 . Он выводится из каскада с концентрацией ^{235}U , соответствующей отвальному гексафториду урана на дополнительном питании. Это уменьшает дополнительные затраты работы разделения, связанные с использованием отвального гексафторида урана. Они обусловлены только смешением потоков с разной концентрацией изотопов в ступени дополнительного питания.

Поток основного отбора первого каскада обогащается ^{235}U со снижением отношения масс $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$. Он подается на питание второго каскада, в котором образуются потоки отбора P_2 и отвала W_2 . Поток отвала обеднен $^{232}, ^{233}, ^{234}\text{U}$ и имеет примерно такую же концентрацию $^{235}, ^{236}\text{U}$, что в питании. Продукт P_0 , очищенный от $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$, образуется при разбавлении потока отвала второго каскада разбавителем R до требуемой концентрации ^{235}U . В качестве разбавителя целесообразно использовать низкообогащенный гексафторид урана или природный.

В расчетах задавали исходную концентрацию изотопов, соответствующую регенерированному урану из отработавшего топлива ВВЭР [2], %: ^{232}U 1.5×10^{-7} , ^{233}U 3×10^{-7} , ^{234}U 1.6×10^{-2} , ^{235}U 0.85, ^{236}U 0.35, ^{238}U 98.78. Основным параметром, с помощью которого рассчитывали каскады, является коэффициент σ_i ступеней (нумерация от отвала к отбору, $i = \overline{1, n}$). Он представляет собой отношение коэффициента обогащения изотопных компонентов по отвалу и отбору ступеней и не зависит от рассматриваемого изотопа. Полные коэффициенты разделения изотопов задали одинаковыми для всех ступеней. Их рассчитали для $^{232}, ^{233}, ^{234}, ^{235}, ^{236}\text{U}$ по отношению к ^{238}U , исходя из принятого коэффициента на единицу разности массового числа $q = 1.1$. Суммарный поток питания ступеней $\sum L$ характеризовал число используемых разделительных элементов.

Расчеты первого каскада схемы проводили по видоизмененной методике [3]. Эта методика разработана для пятипоточного каскада с двумя питаниями, отвалом, основным и дополнительным отбором и обеспечивает заданную концентрацию ^{235}U во внешних потоках. В расчетных соотношениях для шестипоточного каскада ввели поток второго дополнительного питания. Параметры рассчитывали по ступеням от отвала каскада к основному отбору при заданных внешних потоках,

Таблица 1. Параметры каскадов с обогащением регенерированного гексафторида урана и разбавлением низкообогащенным ураном с концентрацией ^{235}U 3.6%

Параметр	UF_6 , т/год	^{232}U , %	^{233}U , %	^{234}U , %	^{235}U , %	^{236}U , %
Обогащение в каскаде 1: $n = 38, f = 15, d_1 = 38, d_2 = 27, \sum L = 5522$ г/с						
F_1	100	1.5×10^{-7}	3×10^{-7}	1.6×10^{-2}	0.85	0.35
D_1	320	—	—	4×10^{-4}	0.15	—
D_2	80	—	—	5.4×10^{-3}	0.711	—
P_1	6.26	2.39×10^{-6}	4.71×10^{-6}	0.327	19.9	0.492
E	320	1.42×10^{-10}	1.24×10^{-9}	2.76×10^{-4}	0.15	7.05×10^{-2}
W_1	173.74	6.19×10^{-11}	6.24×10^{-10}	1.6×10^{-4}	0.1	5.39×10^{-2}
Разделение в каскаде 2: $n = 155, f = 35, \sum L = 94$ г/с						
F_2	6.26	2.39×10^{-6}	4.71×10^{-6}	0.327	19.9	0.492
P_2	1.98×10^{-2}	7.56×10^{-4}	1.48×10^{-3}	83.98	16.02	4.75×10^{-6}
W_2	6.24	5.72×10^{-10}	3.17×10^{-8}	6.17×10^{-2}	19.912	0.493
Разбавление отвала каскада 2						
R	120.93	—	—	2.98×10^{-2}	3.6	—
P_0	127.17	2.81×10^{-11}	1.56×10^{-9}	3.14×10^{-2}	4.4	2.42×10^{-2}

концентрации ^{235}U в них и содержаниях $^{232}, ^{233}, ^{234}, ^{236}\text{U}$ в питаниях. Начальные приближения коэффициента $\sigma_i = 0.867$ определили по R -каскаду с ключевыми изотопами $^{235}, ^{238}\text{U}$.

Особенностью методики [3] является организация дополнительного отбора путем смешения потоков E_{s-1}, E_s из отборов соседних ступеней с номерами $s - 1, s$ и концентрацией ^{235}U $C'_{4,s-1} < C_4^E, C'_{4,s} \geq C_4^E$. Здесь C_4^E — заданная концентрация ^{235}U в дополнительном отборе. При потоке дополнительного отбора E эти параметры равны

$$E_s = E \frac{C_4^E - C'_{4,s-1}}{C'_{4,s} - C'_{4,s-1}}; \quad E_{s-1} = E - E_s.$$

При большом потоке питания отвального гексафторида урана потоки отбора ступеней с номерами $s - 1, s$ могут быть меньше потоков E_{s-1}, E_s . Их увеличивали подачей минимально необходимого потока питания природного гексафторида урана на втором дополнительном питании. Соотношение потоков дополнительных питаний выбирали также, учитывая требуемую концентрацию ^{236}U в основном отборе.

Расчеты второго каскада проводили по методике [9]. Число ступеней, номер ступени подачи питания, коэффициент $\sigma_i = 0.716$ соответствовали R -каскаду с ключевыми изотопами $^{234}, ^{235}\text{U}$.

ОБОГАЩЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА С РАЗБАВЛЕНИЕМ НИЗКООБОГАЩЕННЫМ УРАНОМ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ^{235}U 3.6%.

В табл. 1 приведены расчеты первого варианта схемы. На основном питании первого каскада задавали 100 т/год регенерированного гексафторида урана. На дополнительное питание подавали 320 т/год отвального гексафторида урана с концентрацией ^{235}U 0.15 и ^{234}U $4 \times 10^{-4}\%$. Данный отвальный продукт почти не пригоден для обогащения, но эффективен для очистки регенерированного урана. На второе дополнительное питание подавали 80 т/год природного гексафторида урана с концентрацией ^{235}U 0.711 и ^{234}U $5.4 \times 10^{-3}\%$. Концентрацию ^{235}U в основном отборе приняли 19.9%, в отвале 0.1%. Число ступеней $n = 38$, номер ступени подачи основного питания $f = 15$. Наибольшее снижение концентрации ^{236}U в основном отборе каскада обеспечивает организация питания отвальным гексафторидом урана в

отборной ступени [10]. В связи с этим определили номер ступени $d_1 = 38$. Смещение второго дополнительного питания к основному отбору приводит к аналогичному эффекту. Однако возрастает суммарный поток питания, поэтому номер ступени второго дополнительного питания выбрали ближе к середине каскада: $d_2 = 27$.

Концентрация четных изотопов урана в основном отборе первого каскада существенно меньше, чем в аналогичном каскаде без дополнительных питаний, и составляет, %: ^{232}U 2.39×10^{-6} , ^{234}U 0.327, ^{236}U 0.492. Наибольшее снижение в 11 раз характерно для ^{236}U . Данный эффект достигается увеличением суммарного потока питания каскада до 5522 г/с. Это объясняется значительными потоками дополнительных питаний. Следует отметить, что концентрация $^{232-236}\text{U}$ монотонно возрастает от отвала каскада к основному отбору. Профиль потока питания по ступеням имеет максимум в ступени подачи основного питания.

На питании второго каскада принимали параметры основного отбора первого каскада. Число ступеней в каскаде 155, номер ступени подачи питания 35. В отвале каскада образуется концентрация ^{235}U 19.912%. Концентрация четных изотопов урана в отвале равна, %: ^{232}U 5.72×10^{-10} , ^{234}U 6.17×10^{-2} , ^{236}U 0.493. Для 232 , ^{234}U это существенно меньше, чем в питании. Степень извлечения гексафторида урана в отвал составляет 99.7%. Поток питания изменяется по каскаду с максимумом в ступени подачи внешнего питания. Суммарный поток питания равен 94 г/с. Концентрация 232 , 233 , ^{234}U монотонно возрастает к отбору каскада. Концентрация ^{234}U в отборе составляет 83.98%. Зависимость концентрации ^{235}U от номера ступени характеризуется наличием максимума 95.83% в отвале 53-й ступени. Содержание ^{235}U в отборе уменьшается до 16.02%. Концентрация ^{236}U имеет небольшой максимум 0.695% в отборе 11-й ступени.

Отвал второго каскада можно разбавить потоком дополнительного отбора первого каскада до концентрации ^{235}U 4.4%. Разбавленный отвал по 232 , ^{234}U соответствует требованиям спецификации ASTM C996–20 для обогащенного промышленного гексафторида урана. Концентрация ^{236}U достаточно низкая 0.16%. Разбавитель в виде низкообогащенного гексафторида урана с концентрацией ^{235}U 3.6% и ^{234}U $2.98 \times 10^{-2}\%$ обеспечивает выполнение указанных требований по всем четным изотопам урана. Их содержание в 127.17 т/год продукта с концентрацией ^{235}U 4.4% составляет, %: ^{232}U 2.81×10^{-11} , ^{234}U 3.14×10^{-2} , ^{236}U 0.024.

Для производства 120.93 т/год разбавителя в каскаде с концентрацией ^{235}U в отвале 0.1% требуется 692.75 т/год природного гексафторида урана. Суммарный поток питания такого каскада равен 2065 г/с. С учетом 80 т/год на питании первого каскада общий расход природного гексафторида урана составляет 772.75 т/год. Из них можно наработать в каскаде 109.8 т/год продукта, обогащенного по ^{235}U до 4.4%, при концентрации отвала 0.1%. Следовательно, рассмотренная схема двух каскадов позволяет дополнительно образовывать путем переработки 100 т/год регенерированного гексафторида урана 17.37 т/год обогащенного промышленного. Для производства аналогичного продукта потребовалось бы 123.3 т/год природного гексафторида урана.

ОБОГАЩЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА С РАЗБАВЛЕНИЕМ НИЗКООБОГАЩЕННЫМ УРАНОМ СКОНЦЕНТРАЦИЕЙ ^{235}U 2.7%

В табл. 2 приведены расчеты второго варианта схемы. Число ступеней, номера ступеней подачи питаний, концентрацию ^{235}U во внешних потоках и содержание изотопов в питаниях первого каскада задавали так же, как в первом варианте схемы. На питании этого каскада приняли 100, 590 и 240 т/год регенерированного, отвального и природного гексафторида урана соответственно. Концентрация четных изотопов урана в основном отборе меньше, чем в первом варианте схемы и составляет, %: ^{232}U 1.34×10^{-6} , ^{234}U 0.267, ^{236}U 0.245. Значительное увеличение потоков отвального и природного гексафторида урана на дополнительных питаниях привело к возрастанию суммарного потока питания до 10473 г/с. Число ступеней во втором каскаде 155, номер ступени подачи питания 33. В отвале каскада образуется концентрация ^{235}U 19.906%. Концентрация четных изотопов урана в отвале равна, %: ^{232}U 5.15×10^{-10} , ^{234}U 5.53×10^{-2} , ^{236}U 0.246. Суммарный поток питания составляет 157 г/с. Характер изменения концентрации $^{232-236}\text{U}$ и потока питания по ступеням в каскадах не изменился по сравнению с первым вариантом. Исключение составляет первый каскад, для которого характерны два максимума потока питания рядом со ступенями подачи дополнительных питаний.

Отвал второго каскада эффективно разбавляется низкообогащенным гексафторидом урана с концентрацией ^{235}U 2.7% и ^{234}U $2.22 \times 10^{-2}\%$. Разбавленный отвал по 232 , 234 , ^{236}U соответствует требованиям спецификации ASTM C996–20 для обогащенного промышленного гексафторида урана. Содержание четных изотопов урана в

Таблица 2. Параметры каскадов с обогащением регенерированного гексафторида урана и разбавлением низкообогащенным ураном с концентрацией ^{235}U 2.7%

Параметр	UF_6 , т/год	^{232}U , %	^{233}U , %	^{234}U , %	^{235}U , %	^{236}U , %
Обогащение в каскаде 1: $n = 38, f = 15, d_1 = 38, d_2 = 27, \sum L = 10473$ г/с						
F_1	100	1.5×10^{-7}	3×10^{-7}	1.6×10^{-2}	0.85	0.35
D_1	590	—	—	4×10^{-4}	0.15	—
D_2	240	—	—	5.4×10^{-3}	0.711	—
P_1	11.19	1.34×10^{-6}	2.64×10^{-6}	0.267	19.9	0.245
E	590	7.65×10^{-11}	5.53×10^{-10}	1.89×10^{-4}	0.15	3.83×10^{-2}
W_1	328.81	3.33×10^{-11}	2.78×10^{-10}	1.09×10^{-4}	0.1	2.93×10^{-2}
Разделение в каскаде 2: $n = 155, f = 33, \sum L = 157$ г/с						
F_2	11.19	1.34×10^{-6}	2.64×10^{-6}	0.267	19.9	0.245
P_2	2.87×10^{-2}	5.21×10^{-4}	1.02×10^{-3}	82.48	17.52	2.19×10^{-6}
W_2	11.16	5.15×10^{-10}	2.37×10^{-8}	5.53×10^{-2}	19.906	0.246
Разбавление отвала каскада 2						
R	101.84	—	—	2.22×10^{-2}	2.7	—
P_0	113.01	5.09×10^{-11}	2.34×10^{-9}	2.55×10^{-2}	4.4	2.43×10^{-2}

113.01 т/год продукта с концентрацией ^{235}U 4.4% составляет, %: ^{232}U 5.09×10^{-11} , ^{234}U 2.55×10^{-2} , ^{236}U 0.024. Для производства 101.84 т/год разбавителя в каскаде с концентрацией ^{235}U в отвале 0.1% требуется 433.36 т/год природного гексафторида урана. Суммарный поток питания такого каскада равен 1146 г/с. С учетом 240 т/год на питании первого каскада общий расход природного гексафторида урана составляет 673.36 т/год. Из них можно наработать в каскаде 95.68 т/год продукта, обогащенного по ^{235}U до 4.4%, при концентрации отвала 0.1%. Таким образом, производство обогащенного промышленного гексафторида урана из регенерированного составляет 17.33 т/год.

ОБОГАЩЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА С РАЗБАВЛЕНИЕМ ПРИРОДНЫМ УРАНОМ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ^{235}U 0.711%

В табл. 3 приведены расчеты третьего варианта схемы. Увеличение потоков отвального и природного гексафторида урана до 1100 и 500 т/год соответственно на питаниях первого каскада позволяет еще больше снизить концентрацию четных изотопов урана. В основном отборе каскада, аналогичном первым двум вариантам, концентрация четных изотопов урана составляет, %: ^{232}U 7.78×10^{-7} , ^{234}U 0.236, ^{236}U 0.129. Суммарный поток питания равен 19445 г/с. Во втором каскаде число ступеней 155, номер ступени подачи питания 31. В отвале каскада образуется концентрация ^{235}U

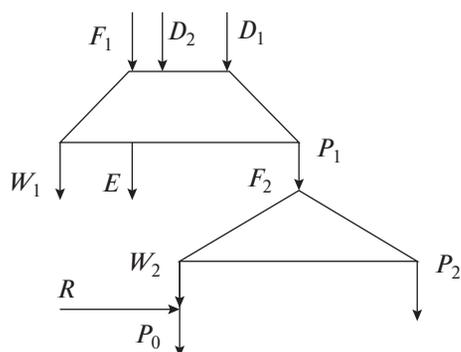
19.904%. Концентрация четных изотопов урана в отвале равна, %: ^{232}U 4.83×10^{-10} , ^{234}U 5.39×10^{-2} , ^{236}U 0.129. Суммарный поток питания составляет 253 г/с. Характер изменения концентрации $^{232-236}\text{U}$ и потока питания по ступеням в каскадах не изменился по сравнению со вторым вариантом схемно сравнению с вторым вариантом схемы.

Отвал второго каскада можно разбавить природным гексафторидом урана. Разбавленный отвал по $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$ соответствует требованиям спецификации ASTM C996–20 для обогащенного промышленного гексафторида урана. Содержание четных изотопов урана в 99.76 т/год продукта с концентрацией ^{235}U 4.4% составляет, %: ^{232}U 9.28×10^{-11} , ^{234}U 1.47×10^{-2} , ^{236}U 0.025. Общий расход природного гексафторида урана равен 580.59 т/год. Из них можно произвести в каскаде 82.5 т/год продукта, обогащенного по ^{235}U до 4.4%, при концентрации ^{235}U в отвале 0.1%. Следовательно, производство обогащенного промышленного гексафторида из регенерированного составляет 17.26 т/год.

Рассмотренные примеры показывают, что переход к разбавителю с меньшей концентрацией ^{235}U снижает расход природного гексафторида урана. Однако возрастает число разделительных элементов, характеризуемое суммарным потоком питания. Следует отметить, что высокоактивный отбор второго каскада схемы необходимо разбавлять до ядерно безопасной смеси с концентрацией ^{235}U менее 1%. Для этой цели подходит отваль-

Таблица 3. Параметры каскадов с обогащением регенерированного гексафторида урана и разбавлением природным сырьем с концентрацией ^{235}U 0.711

Параметр	UF_6 , т/год	^{232}U , %	^{233}U , %	^{234}U , %	^{235}U , %	^{236}U , %
Обогащение в каскаде 1: $n = 38, f = 15, d_1 = 38, d_2 = 27, \sum L = 19445$ г/с						
F_1	100	1.5×10^{-7}	3×10^{-7}	1.6×10^{-2}	0.85	0.35
D_1	1100	—	—	4×10^{-4}	0.15	—
D_2	500	—	—	5.4×10^{-3}	0.711	—
P_1	19.22	7.78×10^{-7}	1.54×10^{-6}	0.236	19.9	0.129
E	1100	4.21×10^{-11}	3.06×10^{-10}	1.42×10^{-4}	0.15	2.11×10^{-2}
W_1	580.72	1.83×10^{-11}	1.54×10^{-10}	8.21×10^{-5}	0.1	1.61×10^{-2}
Разделение в каскаде 2: $n = 155, f = 30, \sum L = 312$ г/с						
F_2	19.22	7.78×10^{-7}	1.54×10^{-6}	0.236	19.9	0.129
P_2	4.27×10^{-2}	3.5×10^{-4}	6.85×10^{-4}	82.09	17.91	9.96×10^{-7}
W_2	19.17	4.83×10^{-10}	1.83×10^{-8}	5.39×10^{-2}	19.904	0.129
Разбавление отвала каскада 2						
R	80.59	—	—	5.4×10^{-3}	0.711	—
P_0	99.76	9.28×10^{-11}	3.53×10^{-9}	1.47×10^{-2}	4.4	2.49×10^{-2}

**Рис. 1.** Схема потоков системы двух каскадов (F_i, P_i – потоки основного питания и отбора i -го каскада, D_i, E – потоки дополнительного питания и отбора; W_i – потоки отвала i -го каскада, R – разбавитель, P_0 – поток продукта).

ный гексафторид урана с низкой концентрацией ^{235}U 0.1% из первого каскада схемы. После разбавления данный продукт следует отправить на долговременное хранение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многопоточная двухкаскадная схема существенно снижает концентрацию $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$ в обогащенном регенерированном гексафториде урана. Ее эффективность обусловлена использованием отвального, природного и низкообогащенного гексафторида урана на отдельных стадиях процесса.

Продукт, образованный после разбавления отвала второго каскада, удовлетворяет требованиям ASTM C996–20, установленным для обогащенного промышленного гексафторида урана.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_4^E	заданная концентрация ^{235}U в дополнительном отборе, %
$C_{4,s}'$	концентрация ^{235}U в отборе ступени с номером s , %
D_1	поток отвального гексафторида урана на дополнительном питании первого каскада, т/год
D_2	поток природного гексафторида урана на дополнительном питании первого каскада, т/год
d_1	номер ступеней подачи первого дополнительного питания
d_2	номер ступеней подачи второго дополнительного питания
E	поток дополнительного отбора первого каскада, т/год
F_1	поток регенерированного гексафторида урана на основном питании первого каскада, т/год
F_2	поток питания второго каскада, т/год
f	номер ступени подачи основного питания
n	количество ступеней в каскаде, шт.
P_0	поток очищенного продукта, т/год
P_1	поток основного отбора первого каскада, т/год

P_2	поток отбора второго каскада, т/год
q	полные коэффициенты разделения ступеней
R	поток разбавителя, т/год
s	номер рассматриваемой ступени каскада
W_1	поток отвала первого каскада, т/год
W_2	поток отвала второго каскада, т/год
$\sum L$	суммарный поток питания ступеней, т/год
σ_i	отношение коэффициента обогащения изотопных компонентов по отвалу и отбору ступеней

ИНДЕКСЫ

i, s	номера рассматриваемых ступеней каскада
--------	---

нерированного урана в рамках программного комплекса STEM-ES для проведения сценарных исследований развития ЯЭ // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика ядерных реакторов. 2019. № 5. С. 31.

6. *Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A., Dudnikov A.A., Nevinitza V.A.* Enrichment of Regenerated Uranium in a Gas Centrifuge Cascade with Simultaneous Dilution of $^{232-236}\text{U}$ by Waste and Low-Enrichment Uranium // Atomic Energy. 2017. V. 122. № 5. P. 353. [*Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А., Дудников А.А., Невиница В.А.* Обогащение регенерированного урана в каскаде газовых центрифуг с одновременным разбавлением $^{232-236}\text{U}$ отвальным и низкообогащенным ураном // Атомная энергия. 2017. Т. 125. № 5. С. 287.]

7. *Smirnov A. Yu., Gusev V.E., Sulaberidze G.A., Nevinitza V.A.* A Method to enrich reprocessed uranium with various initial contents of even-numbered isotopes // AIP Conf. Proc., 2019. V. 2101. P. 020006.

8. Management of High Enriched Uranium for Peaceful Purposes. Status and Trends // Vienna: IAEA. 2005.

9. *Palkin V.A.* Multistream Cascades for Separation of Multicomponent Isotopic Mixtures // Atomic Energy. 2015. V. 119. № 2. P. 125. [*Палкин В.А.* Многопоточные каскады для разделения многокомпонентных изотопных смесей // Атомная энергия. 2015. Т. 119. № 2. С. 101.]

10. *Palkin V.A.* Dual-Cascade Scheme with Additional Feed and Product Streams for Purification of Regenerated Uranium Hexafluoride from $^{232, 234, 236}\text{U}$ // Atomic Energy. 2021. V. 129. № 5. P. 290. [*Палкин В.А.* Двухкаскадная схема с дополнительным питанием и отбором для очистки регенерированного гексафторида урана от $^{232, 234, 236}\text{U}$ // Атомная энергия, 2020. Т. 129. № 5. С. 281.]

11. *Сазыкин А.А.* Термодинамический подход к разделению изотопов // Изотопы: свойства, получение, применение. М.: ИздАТ, 2000. С. 72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водолазских В.В., Козлов В.А., Мазин В.И. и др.* Способ изотопного восстановления регенерированного урана. Пат. 2282904 РФ. 2006.

2. *Мазин В.И., Водолазских В.В., Журин В.А. и др.* Способ изотопного восстановления регенерированного урана. Пат. 2497210 РФ. 2013.

3. *Палкин В.А.* Разделение изотопов урана в каскаде с промежуточным отбором // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 11.

4. *Smirnov A. Yu., Sulaberidze G.A.* Enrichment of Regenerated Uranium with Simultaneous Dilution of $^{232-236}\text{U}$ by Raw and Waste Uranium // Atomic Energy. 2014. V. 117. № 1. P. 44. [*Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А.* Обогащение регенерированного урана с одновременным разбавлением $^{232-236}\text{U}$ природным сырьем и отвальным ураном // Атомная энергия, 2014. Т. 117. № 1. С. 36.]

5. *Бобров Е.А., Гурин А.В., Теплов П.С.* Расчетно-аналитическое моделирование изотопного состава свежего топлива для РУ типа ВВЭР на основе реге-

УДК 66.097.3:621.43.057

АНАЛИЗ ВАРИАНТОВ РИФОРМИНГА ЧАСТИ ТОПЛИВА (НА ПРИМЕРЕ ПРОПАНА) В СМЕСИ С ОТРАБОТАВШИМ ГАЗОМ ДВС С ЦЕЛЬЮ ДОБАВКИ РИФОРМАТА В КАМЕРУ СГОРАНИЯ

© 2023 г. А. Б. Шигаров*

Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

**e-mail: shigarov@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Термохимическая рекуперация (ТХР) теплоты отработавших газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) способствует экономии топлива и уменьшению вредных выбросов. Проведен численный анализ двух схем ТХР для ДВС на пропане. Обе схемы базируются на каталитическом риформинге 0.1–0.2 доли пропана с частью отработавших газов ДВС и последующей добавке водородсодержащих продуктов риформинга вместе с пропаном в камеру сгорания. В первой схеме риформинг проводится в адиабатическом реакторе, во второй – в трубчатом. При анализе варьировалась доля рецикла отработавшего газа 0.1–0.5 и его температура 470–690°C. Показаны преимущества второй схемы, которая позволяет достигать увеличения химической энтальпии топливной смеси на 1.9–3.6% при массовой доле водорода 0.3–0.9%. Для режима работы ДВС эффективной мощностью 30 кВт приводится расчет адиабатического и трубчатого риформера с катализатором Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃.

Ключевые слова: термохимическая рекуперация тепла, отработавшие газы, автомобильный двигатель, пропан, пароуглекислотная конверсия, водород, каталитический риформер, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0040357123010128, **EDN:** ВРЕКАЛ

ВВЕДЕНИЕ

Принцип термохимической рекуперации (ТХР) для двигателей состоит в том, что тепло отработавших газов, используется на эндотермическую конверсию основного либо дополнительного топлива в продукты с более высокой химической энтальпией, благодаря чему можно повысить эффективность использования исходного топлива [1–3]. Наиболее энергоемким вариантом в случае углеводородных топлив является их паровая конверсия в синтез-газ. Применительно к автомобильным двигателям внутреннего сгорания (ДВС) можно выделить два типа ТХР. Первый тип основан на использовании независимого источника водяного пара для проведения паровой конверсии. При втором типе ТХР используют рецикл горячего отработавшего газа, который смешивается с топливом и подается в каталитический риформер. В этом случае на катализаторе протекает паро-углекислотная конверсия топлива. В работах [1, 2] рассматривались вопросы технической реализации первого типа ТХР с использованием паровой конверсии метанола и этанола. В работе [3] было теоретически показано, что при

втором типе ТХР для ДВС на природном газе при избытке воздуха 1.1–1.4 существует оптимальная доля рецикла отработавшего газа, которая зависит от ряда параметров.

Следует заметить, что даже без увеличения химической энтальпии топлива сами по себе небольшие добавки водорода или синтез-газа в камеру сгорания ДВС интенсифицируют процесс горения и позволяют стабильно работать при увеличении коэффициента избытка воздуха до 1.5–1.8. Это положительно сказывается на вредных выбросах и даже может приводить к экономии топлива на режимах малой мощности и холостом ходу (городской цикл). При этом для получения синтез-газа можно использовать метод воздушной конверсии топлива (экзотермический процесс) в адиабатическом реакторе. Этот подход был разработан и реализован на практике в работах [4, 5]. Однако при этом подходе не происходит рекуперации тепла, что ограничивает его эффективность.

Исследованием ТХР в автомобильных двигателях за счет риформинга топлива в смеси с отработавшим газом более 30 лет занимается группа

Бирмингемского университета в Великобритании [6–8]. Было экспериментально показано, что ТХР позволяет снижать расход топлива и вредные выбросы на примере одноцилиндрового бензинового двигателя [6], двигателя с воспламенением однородной горючей смеси от сжатия, работающего на природном газе [7] и бензинового двигателя с прямым впрыском топлива [8]. В последние годы экспериментальными исследованиями ТХР с рециклом отработавшего газа применительно к судовому двигателю, работающему на сжиженном природном газе, занимается группа Уханьского университета в КНР [9, 10].

Пропан-бутан (сжиженный углеводородный газ) является в настоящее время широко используемым топливом для легковых автомобилей, микроавтобусов и малотоннажных грузовых автомобилей. Однако исследования по теме ТХР для автомобильных двигателей на пропан-бутане сравнительно малочисленны. В работе [11] представлен термодинамический анализ пароуглекислотной конверсии пропана применительно к ТХР тепла отработавших газов энергетического оборудования широкого профиля. Цикл экспериментальных исследований по влиянию добавок синтез-газа к пропан-бутану на работу автомобильных двигателей в условиях стендовых испытаний был выполнен группой Волгоградского государственного технического университета [12–14]. С целью определения области возможной термохимической рекуперации с применением катализаторов в работе [12] проводились измерения температуры отработавших газов на экспериментальном стенде с роторно-поршневым двигателем ВАЗ-311 и поршневым двигателем ВАЗ-11194 работающими на бензине и пропан-бутане. В работе [13] экспериментально показано, что для двигателя с искровым зажиганием происходит снижение межциклового неидентичности рабочего процесса при замене бензина на пропан-бутан, а при добавке к пропан-бутановоздушной смеси синтез-газа этот положительный эффект проявляется еще сильнее. В работе [14] приводятся результаты стендовых испытаний двигателя ВАЗ-11194 на бензине, на пропан-бутане и на пропан-бутане с добавкой заранее приготовленного синтез-газа 5, 7 и 10% от массы топлива, что соответствовало массовой концентрации водорода 0.55, 0.77 и 1.1%. Измерение индикаторной работы проводилось при частоте вращения вала 2800 мин^{-1} , степени открытия дроссельной заслонки 73% и стехиометрическом расходе воздуха. Авторами был сделан вывод о существовании оптимальной величины добавки 5–7% по массе синтез-газа (т.е. 0.55–0.77% по массе водорода) к пропан-бутану с точки зрения снижения вредных выбросов и увеличения мощности двигателя.

Итак, несмотря на полученные экспериментальные результаты о перспективности небольших добавок синтез-газа для автомобильных двигателей на пропан-бутане, пока еще не реализована на практике схема ТХР с рециклом отработавшего газа ДВС на пропан-бутане. Это частично объясняется недостатком теоретических исследований в данной области.

Цель данной работы состоит в анализе двух схем термохимической рекуперации с адиабатическим и трубчатым каталитическим генератором водородсодержащей смеси применительно к автомобильному двигателю, работающему на пропане. Обосновывается выбор таких параметров схемы как доля риформируемого пропана, доля отработавшего газа, посылаемого на риформинг, температура отработавшего газа. В качестве критериев выбора приемлемых параметров взяты доля водорода в топливной смеси, возможность выпадения углерода на катализаторе и выигрыш в химической энтальпии топлива. В заключении приводятся результаты расчета адиабатического и трубчатого каталитического риформера пропана для одного из режимов работы двигателя.

ТЕОРИЯ И МЕТОД РАСЧЕТА

Схемы частичного риформинга модельного топлива (пропана) в смеси с отработавшим газом двигателя. Поскольку в современных ДВС 4-го поколения автоматически поддерживается близкое к стехиометрическому соотношение расходов топлива и воздуха в камеру сгорания двигателя, то все расчеты были сделаны при коэффициенте избытка воздуха $\alpha_{air} = 1.01$ (т.е. незначительном избытке кислорода). В таком случае процесс риформинга пропана с компонентами отработавшего газа (водяным паром и двуокисью углерода) при температуре $500\text{--}700^\circ\text{C}$ на никелевом катализаторе будет протекать преимущественно с образованием синтез-газа (с небольшой добавкой метана) и иметь эндотермический характер. В зависимости от типа риформера можно предложить разные схемы интеграции риформера с камерой сгорания ДВС. Далее будут рассмотрены два варианта такой схемы для случаев адиабатического и трубчатого риформера соответственно.

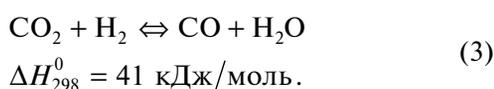
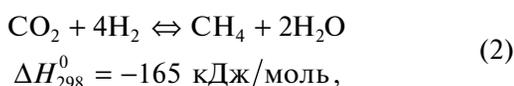
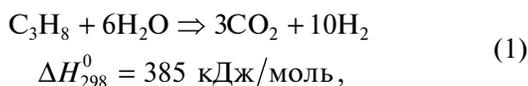
Схема с адиабатическим риформером (рис. 1а). Входной поток пропана I делится на две части 2 и 3. Поток горячего отработавшего газа после камеры сгорания b также делится на две части 7 и 8. Поток пропана 2 смешивается с потоком 8 отработавшего газа и подается в адиабатический риформер 9. Выходящая из риформера смесь охлаждается в теплообменнике 10 с отводом водяного конденсата 11. Оставшийся поток пропана 3 смешивается с охлажденными продуктами его риформинга 12 и воздухом 4 и подается в камеру сгорания двигателя.

ля 5. Оставшаяся часть горячего отработавшего газа 7 в рамках этой схемы не используется и идет на выхлоп.

Следует отметить, что с учетом близкого к атмосферному давлению в основных узлах схемы, рецикл всего потока отработавшего газа практически невозможен из гидравлических ограничений для каталитического слоя и энергетических потерь при подаче смеси в камеру сгорания ДВС. Последний фактор объясняет необходимость охлаждения смеси после риформера. Однако использование не идущей на риформинг части отработавшего газа все же возможно через рекуперацию его теплоты посредством трубчатого риформера в рамках второй схемы ниже.

Схема с трубчатым риформером (рис. 1б). Как и в рассмотренной выше схеме входной поток пропана 1 делится на две части 2 и 3. Поток горячего отработавшего газа после камеры сгорания 6 также делится на две части 8 и 13. Но в отличие от первой схемы в трубчатый риформер подается оба потока отработавшего газа. Риформер представляет из себя трубчатый реактор со спутным направлением потоков. Внутреннее пространство труб 9 заполнено катализатором. Поток пропана 2 смешивается с потоком 8 отработавшего газа и подается внутрь труб с катализатором 9. Выходящая из риформера смесь охлаждается в теплообменнике 10 с отводом водяного конденсата 11. Оставшийся поток пропана 3 смешивается с охлажденными продуктами его риформинга 12 и воздухом 4 и подается в камеру сгорания двигателя 5. В межтрубное пространство риформера 14 подается теплоноситель – оставшаяся часть отработавшего газа 13, которая передает тепло катализатору внутри труб для поддержания эндотермического процесса конверсии пропана. Далее отдавший часть тепла газ 7 выбрасывается в атмосферу.

Математическая модель и метод расчета риформера и схем ТХР. Известно [15], что процесс парового риформинга пропана на высокодисперсном Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторе протекает с большой скоростью уже при температурах 280–320°С через следующие реакционные стадии:



Расчеты сделаны для одномерной 2-х фазной математической модели риформера с зернистым катализатором внутри труб и течением теплоно-

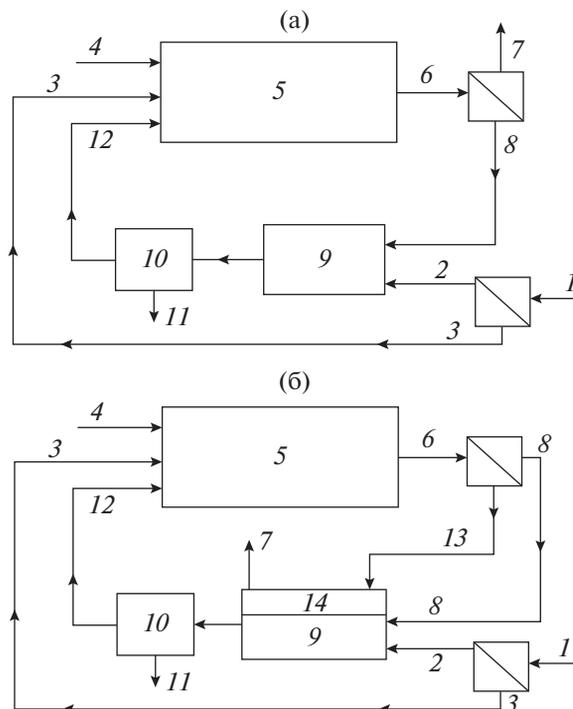


Рис. 1. Схемы ТХР ДВС для адиабатического (а) и трубчатого (б) риформера. 1 – вход пропана; 2 – пропан на конверсию; 3 – пропан в камеру сгорания; 4 – вход воздуха; 5 – камера сгорания; 6 – выход отработавших газов; 7 – выхлопной газ; 8 – отработавший газ, забираемая на риформинг; 9 – объем риформера с катализатором; 10 – теплообменник для охлаждения риформата; 11 – выход водяного конденсата; 12 – вход охлажденных сухих продуктов риформинга в камеру сгорания ДВС; 13 – отработавший газ, используемый как теплоноситель; 14 – межтрубный объем риформера с теплоносителем.

сителя в межтрубном пространстве. Расчет тепловых процессов делали по 3-х температурной модели с использованием эффективных радиальных коэффициентов теплообмена. В качестве независимых переменных были взяты температура теплоносителя, реакционного газа и средняя температура катализатора по радиусу трубы. Уравнения математической модели риформера, константы термодинамического равновесия, кинетические параметры и формулы для расчета коэффициентов теплопереноса приведены в работе [16]. Кинетическое выражение для стадии парового риформинга пропана (1) на Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃ задавали в виде:

$$W_{ref} = k_{ref} \exp(-E_{ref}/RT) P_{\text{C}_3\text{H}_8}. \quad (4)$$

Учет внутридиффузионного торможения по пропану основывался на результатах работы [17]. Реакционные стадии метанирования (2) и шифт-реакции (3) рассматривались достаточно быстро (квазиравновесными) по отношению к стадии парового риформинга (1). Скорость этих стадий

задавали формальными выражениями с учетом обратимости реакций:

$$W_{met} = k_{met} P_{H_2} \left[1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{K_{eq}^{met} (P_{H_2})^4 P_{CO_2}} \right],$$

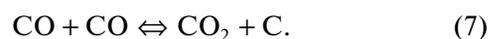
$$W_{sh} = k_{sh} P_{H_2} \left[1 - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq}^{sh} P_{H_2} P_{CO_2}} \right].$$
(5)

Метод расчета. При численном расчете тепловых и материальных балансов двух схем, приведенных на рис. 1 и уравнений математической модели каталитического риформера (адиабатического и трубчатого) применяли программный пакет на языке СИ собственной разработки в некоммерческой программной среде CodeBlocks. Для расчета риформеров применялся конечно-разностный метод с переменным шагом по длине для решения уравнений переноса в рамках модели реактора идеального вытеснения. Также был использован ряд итерационных процедур по составу потоков с учетом рецикла, а также по температуре катализатора (в случае трубчатого реактора). Расчеты термодинамического равновесия сделаны методом численного решения уравнений математической модели в риформере достаточно большой длины, чтобы на выходе практически

достигалось тепловое равновесие между обоими потоками и термодинамическое равновесие по составу смеси при температуре выхода.

Критерии количественной оценки схем с риформингом части топлива (пропана). Для оценки термодинамической возможности образования углерода из равновесной газовой смеси использовали величину χ_C , определяемую по формуле (6), в которую подставляли температуру и парциальные давления компонент на выходе риформера:

$$\chi_C = 10 \ln \left(\frac{P_{CO} P_{CO}}{K_{eq}(T) P_{CO_2}} \right),$$
(6)



При величине $\chi_C < 0$ образование углерода с термодинамической точки зрения невозможно, при $\chi_C > 0$ возможно.

Для оценки эффективности термохимической рекуперации использовали коэффициент, определяемый как относительное изменение полной химической энтальпии топливной смеси после ее частичного риформинга по отношению к исходному топливу (пропану).

$$\mu_{rec} = \left(\frac{V_{H_2}^{out} Q_{H_2} + V_{CO}^{out} Q_{CO} + V_{CH_4}^{out} Q_{CH_4} + V_{C_3H_8}^{out} Q_{C_3H_8} + (1 - \psi_{fuel}) V_{C_3H_8}^{in} Q_{C_3H_8} - 1}{V_{C_3H_8}^{in} Q_{C_3H_8}} \right) \times 100\%.$$
(8)

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стендовые испытания ДВС на пропан-бутане показали [14], что максимальный положительный эффект наблюдается при массовой доле водорода по отношению к исходному топливу 0.55–0.77%. В соответствии со сделанными нами оценками этого показателя можно достичь при риформинге 10–20% исходного пропана, поэтому расчеты сделаны при двух значениях $\psi_f = 0.1$ и 0.2. Анализ представленных выше схем ТХР основывался на двух сценариях расчета. В первом случае при фиксированной температуре отработавшего газа 640°C и постоянной доле конвертируемого пропана ψ_f варьировали долю отработавшего газа ϕ_{eg} , возвращаемого на риформинг пропана. Во втором случае при фиксированной доле конвертируемого пропана ψ_f и доле отработавшего газа, возвращаемого на риформинг ϕ_{eg} , варьировали температуру отработавшего газа в интервале 460–700°C. Оба сценария расчетов были сделаны отдельно для схемы с адиабатическим и трубчатым риформером. Все результаты расчетов на рис. 2–3 и

в табл. 1–2 соответствуют термодинамическому равновесию смеси при температуре выхода из риформера с одним замечанием: в области возможного образования углерода по термодинамике ($\chi_C > 0$) предполагалось, что углерод в любом случае не образуется по кинетическим причинам, обусловленным свойствами катализатора. Также при расчете схем было принято упрощающее допущение, что температура смеси пропана с отработавшим газом ДВС на входе в риформер равна температуре отработавшего газа. Это является хорошим приближением (с точностью до нескольких градусов) с учетом того, что объемный расход пропана на входе в риформер не превышает 1–2% от общего расхода смеси.

Анализ схемы с адиабатическим риформером. На Рис. 2 показаны результаты расчета схемы с адиабатическим риформером при температуре смеси на входе в риформер (т.е. температуре отработавшего газа ДВС) 640°C и доле конвертируемого пропана 0.1. Доля рецикла отработавшего газа ϕ_{eg} варьировалась в интервале 0.10–0.25. С увеличением величины ϕ_{eg} адиабатическое охлаждение риформера ΔT ожидается уменьшается, а

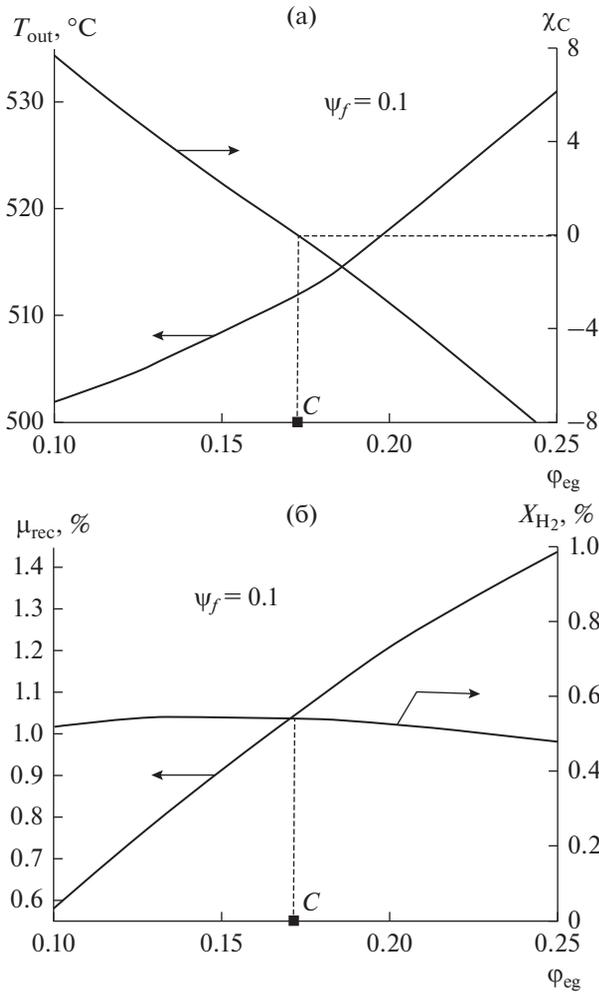


Рис. 2. Влияние доли ϕ_{eg} возвращаемых на риформинг отработавших газов ДВС на температуру выхода из риформера T_{out} и термодинамической критерий образования углерода χ_C (а); на коэффициент эффективности термохимической рекуперации μ_{rec} и массовую долю водорода в топливной смеси x_{H_2} (б). Левее точки С термодинамически возможно образование углерода. Расчет схемы с адиабатическим риформером при температуре отработавшего газа 640°C и доле конвертируемого пропана $\psi_f = 0.1$.

температура выхода растет (рис. 2а) вместе с коэффициентом эффективности термохимической рекуперации μ_{rec} (рис. 2б). Термодинамическая возможность образования углерода $\chi_C > 0$ сохраняется до тех пор, пока величина ϕ_{eg} не достигнет 0.17 (точка С на рис. 2а). Итак, при риформинге 10% топлива (пропана) в смеси с 17–25% отработавшего газа с температурой 640°C расчетный выигрыш в химической энтальпии топлива равен 1.0–1.4%, причем образование углерода по термодинамике невозможно. Важно отметить, что при этих условиях массовая доля водорода в топливной

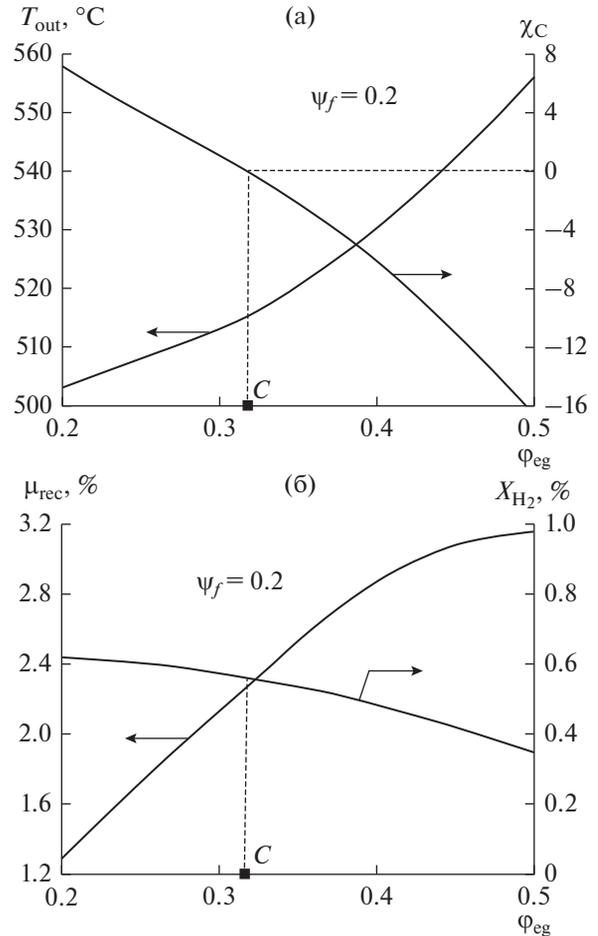


Рис. 3. Влияние доли ϕ_{eg} возвращаемых на риформинг отработавших газов ДВС на температуру выхода из риформера T_{out} и термодинамической критерий образования углерода χ_C (а); на коэффициент эффективности термохимической рекуперации μ_{rec} и массовую долю водорода в топливной смеси x_{H_2} (б). Левее точки С термодинамически возможно образование углерода. Расчет схемы с адиабатическим риформером при температуре отработавшего газа 640°C и доле конвертируемого пропана $\psi_f = 0.2$.

смеси x_{H_2} лежит в диапазоне 0.48–0.54% (рис. 2б), что близко к оптимальному интервалу 0.55–0.77% по данным стендовых испытаний автомобильного двигателя на пропан-бутановом топливе [14].

На рис. 3 показаны аналогичные результаты расчетов при увеличенной в два раза доле реформируемого пропана $\psi_f = 0.2$. Доля ϕ_{eg} отработавшего газа ДВС, возвращаемого в цикл (на риформинг пропана) была также пропорционально увеличена и варьировалась в интервале 0.2–0.5. Область свободная от углерода ($\chi_C < 0$) расположена правее точки С при $\phi_{eg} > 0.32$ (рис. 3а). В этой области по мере увеличения температуры

Таблица 1. Результаты расчетов схемы с адиабатическим риформером. Доля конвертируемого пропана $\psi_f = 0.1$, доля отработавшего газа, возвращаемого на риформинг $\phi_{eg} = 0.18$

№	$T_{in}, ^\circ\text{C}$	$T_{out}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2}, \%$	$y_{\text{H}_2}, \%$	χ_{C}	$\mu_{\text{rec}}, \%$
1	464	435	-34	0.29	4.5	3.9	0.14
2	502	450	-52	0.35	5.3	3.2	0.33
3	555	475	-80	0.42	6.4	2.1	0.61
4	587	490	-97	0.47	7.0	1.2	0.79
5	640	509	-131	0.54	8.0	-0.7	1.09
6	698	550	-148	0.62	9.1	-1.1	1.30

Таблица 2. Результаты расчетов схемы с трубчатым риформером. Доля конвертируемого пропана $\psi_f = 0.10$, доля отработавшего газа, возвращаемого на риформинг $\phi_{eg} = 0.16$

№	$T_{in}, ^\circ\text{C}$	$T_{out}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2}, \%$	$y_{\text{H}_2}, \%$	χ_{C}	$\mu_{\text{rec}}, \%$
1	465	455	-10	0.37	5.6	4.2	0.33
2	508	490	-18	0.48	7.2	2.6	0.72
3	570	540	-30	0.63	9.3	-1.6	1.37
4	606	570	-36	0.69	10.1	-5.7	1.69
5	640	600	-40	0.71	10.4	-10.9	1.89
6	692	650	-42	0.71	10.4	-20.4	2.05

на выходе риформера от 515 до 555°C выигрыш в химической энтальпии топливной смеси составляет от 2.3 до 3.2% (рис. 3б). На первый взгляд результаты анализа схемы с адиабатическим риформером на рис. 2–3 указывают на пользу дальнейшего увеличения рецикла отработавшего газа ϕ_{eg} . Однако на рис. 3б можно отметить, что увеличение параметра ϕ_{eg} до 0.5 уже снижает массовую долю водорода от оптимальных 0.55–0.77 до 0.35% (за счет разбавления избыточным отработавшим газом) и, соответственно, может снижать промотирующий эффект водорода в камере сгорания двигателя. Кроме того, рост эффективности термохимической рекуперации μ_{rec} при увеличении параметра ϕ_{eg} также замедляется, и кривая роста величины μ_{rec} выходит на плато (рис. 3б). Если добавить к этим нежелательным факторам уменьшение массы горючих компонент в камере сгорания за счет уменьшения плотности разбавленной смеси, а также рост гидравлического сопротивления на каталитическом слое риформера, то разумным выбором для практической реализации схемы с адиабатическим риформером является доля отработавшего газа ϕ_{eg} вблизи точки С и справа от нее (в области свободной от углерода).

Если исходить из этих соображений, то при доле конвертируемого пропана $\psi_f = 0.1$ следует выбрать долю возвращаемого на риформинг отработавшего газа (в соответствии с рис. 2а) $\phi_{eg} = 0.18$.

Эти два параметра были выбраны и зафиксированы при дальнейших расчетах с варьированием температуры отработавшего газа для схемы с адиабатическим риформером. В работе [12] приводятся результаты замера температуры отработавшего газа при стендовых испытаниях автомобильных двигателей на пропан-бутане. В случае роторно-поршневого двигателя ВАЗ-311 и поршневого двигателя ВАЗ-11194 на режимах холостого хода, малых и средних нагрузок такая температура находилась в диапазоне 330–730°C. При расчетах (табл. 1) варьировали температуру отработавшего газа, т.е. температуру смеси на входе в риформер в немного более узком интервале 460–700°C. Рост входной температуры приводит к росту температуры на выходе риформера, но в меньшей степени чем на ходе, поскольку это компенсируется увеличением адиабатического охлаждения ΔT . Последний фактор объясняется тем, что в соответствии с термодинамикой эндотермический процесс риформинга пропана усиливается с ростом температуры, а в составе продуктов (при 100% конверсии пропана) снижается доля метана и повышается доля водорода. При увеличении температуры термодинамическая склонность к образованию углерода χ_{C} снижается (табл. 1), а эффективность термохимической рекуперации μ_{rec} растет от 0.14 до 1.3%. Теоретически наилучшим вариантом для схемы с адиабатическим риформером следует назвать вариант № 5 из табл. 1. Для него достигается близкая к оптимальной массовая

доля водорода в топливной смеси 0.54% (соответствует мольной доле 8.0%) и отсутствие образования углерода согласно термодинамике ($\chi_C = -0.7$) при выигрыше в химической энтальпии топливной смеси ($\mu_{rec} = 1.09\%$). Пример расчета адиабатического риформера для этого варианта будет рассмотрен в конце статьи.

Очевидным недостатком рассмотренного варианта № 5 (табл. 1) является требование сравнительно высокой величины $T_{in} = 640^\circ\text{C}$, что обусловлено адиабатическим типом риформера и рекуперацией теплоты только 0.18 доли от всего потока отработавшего газа. Далее будет проанализирована более эффективная в смысле химической рекуперации тепла схема с трубчатым риформером.

Анализ схемы с трубчатым риформером. На рис. 4 приводятся результаты расчета схемы с трубчатым риформером при фиксированной температуре входной смеси (равной температуре отработавшего газа ДВС) $T_{in} = T_{eg} = 640^\circ\text{C}$ и доле конвертируемого пропана $\psi_f = 0.1$ (рис. 4а) и 0.2 (рис. 4б). Следует напомнить, что в рамках данной схемы весь отработавший газ возвращается в риформер. При этом доля отработавшего газа ϕ_{eg} , которая смешивается с пропаном и подается в трубы с катализатором, при расчете увеличивалась в интервале 0.08–0.25. Оставшаяся доля отработавшего газа ($1 - \phi_{eg}$), которая подается в качестве теплоносителя в межтрубное пространство риформера, соответственно уменьшалась от 0.92 до 0.75. Важное отличие от схемы с адиабатическим риформером состоит в том, что температура выхода из риформера (на рис. 4 не приводится) меняется сравнительно слабо: $600\text{--}60^\circ\text{C}$ (для рис. 4а) и $576\text{--}594^\circ\text{C}$ (для рис. 4б). Такой более высокий уровень температуры на выходе по сравнению с адиабатическим риформером (рис. 2а, 3а) приводит к положительному эффекту в виде термодинамической невозможности образования углерода (параметр $\chi_C < 0$) во всем интервале изменения ϕ_{eg} для расчетов на рис. 4. При этом массовая доля водорода в топливной смеси x_{H_2} меняется в более широком диапазоне от 0.90 до 0.48 (при $\psi_f = 0.1$) и от 0.90 до 0.35 (при $\psi_f = 0.2$) по сравнению с адиабатическим вариантом (рис. 2б, 3б), что также может рассматриваться как преимущество в плане регулирования процесса термохимической рекуперации.

Также более высокий уровень температуры на выходе трубчатого риформера по сравнению с адиабатическим приводит к более высоким коэффициентам термохимической рекуперации $\mu_{rec} = 1.65\text{--}1.90$ вместо $0.60\text{--}1.45$ (при $\psi_f = 0.1$), и $\mu_{rec} = 3.1\text{--}3.6$ вместо $1.2\text{--}3.2$ (при $\psi_f = 0.2$). Одна-

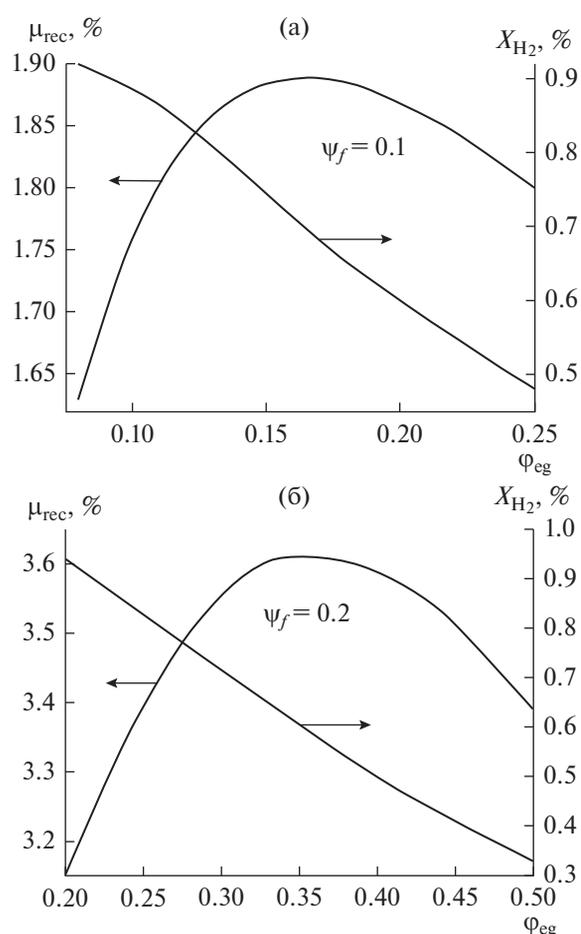


Рис. 4. Влияние доли отработавших газов, возвращаемых на риформинг ϕ_{eg} на коэффициент эффективности термохимической рекуперации μ_{rec} и массовую долю водорода в топливной смеси x_{H_2} при доле конвертируемого пропана $\psi_f = 0.1$ (а) и 0.2 (б). Расчет для схемы с трубчатым риформером при температуре отработавшего газа 640°C .

ко наиболее интересный эффект, который обнаружен в рамках схемы с трубчатым риформером — это существование максимума величины μ_{rec} при изменении ϕ_{eg} . В случае $\psi_f = 0.1$ (конверсия 10% пропана) такой максимум достигается при величине $\phi_{eg} \sim 0.18$ (рецикл 18% отработавшего газа) и равняется $\mu_{rec} \sim 1.9\%$. В случае $\psi_f = 0.2$ (конверсия 20% пропана) максимум достигается при $\phi_{eg} \sim 0.36$ (рецикл 36% отработавшего газа) и равняется $\mu_{rec} \sim 3.6\%$. Здесь можно отметить определенную закономерность в том, что максимальная эффективность термохимической рекуперации в обоих случаях достигается при одинаковом соотношении между долей отработавшего газа и долей пропана, которые образуют реакцию смесь, т.е.

Таблица 3. Основные параметры ДВС при расчете адиабатического и трубчатого риформера

$V_{C_3H_8}^{in}$, $nm^3/ч$	V_{air}^{in} , $nm^3/ч$	N_{tot} , кВт	N_{eff} , кВт
3.4	82.0	88.3	~30

Таблица 4. Параметры адиабатического риформера

n_t	D_t , м	L , м	V_{cat} , m^3	ΔP_{cat} , кПа
1	0.08	0.16	8×10^{-4}	3.0

при $\phi_{eg}/\psi_f = 0.18$. Заметим, что этот вывод получен при расчетах для случая температуры отработавшего газа ДВС $640^\circ C$.

Расчеты с варьированием температуры отработавшего газа для схемы с трубчатым риформером были сделаны при фиксированных параметрах $\psi_f = 0.1$ и $\phi_{eg} = 0.16$, которые, как было показано ранее, максимизировали выигрыш в химической энтальпии топливной смеси μ_{rec} при $T_{in} = T_{eg} = 640^\circ C$. Результаты расчетов приводятся в табл. 2. Можно отметить, что падение температуры по длине трубчатого риформера $\Delta T = 10-4^\circ C$ при том же самом интервале изменения входной температуры (т.е. температуры отработавшего газа $T_{in} \sim 460-690^\circ C$) в 3-4 раза меньше по абсолютной величине чем аналогичное падение $\Delta T = 34-148^\circ C$ для адиабатического риформера (табл. 1). Это объясняется более полной рекуперацией теплоты отработавшего газа ДВС для схемы с трубчатым риформером и приводит к более высокой температуре на выходе, увеличению доли водоро-

да и выигрыша в химической энтальпии топливной смеси μ_{rec} . Также стоит отметить расширение температурного интервала, внутри которого в соответствии с термодинамикой не образуется углерод ($\chi_C < 0$). Для схемы с трубчатым риформером для этого достаточно, чтобы температура отработавшего газа T_{in} была не менее $\sim 570^\circ C$ (табл. 2), в то время как для схемы с адиабатическим риформером при всех прочих одинаковых условиях минимальная температура T_{in} заметно выше, а именно $640^\circ C$ (табл. 1).

Пример расчета адиабатического и трубчатого риформера. С целью оценки возможности практической реализации рассмотренных схем термохимической рекуперации на борту автомобиля были сделаны расчеты каталитического риформера адиабатического и трубчатого типа. Рассматривался один из возможных режимов работы ДВС на пропане с эффективной мощностью ~ 30 кВт и расходами пропана и воздуха из табл. 3. В качестве катализатора риформинга пропана, как было указано выше при описании математической модели, рассматривался катализатор $Ni/Cr_2O_3/Al_2O_3$. Данный катализатор позиционируется как катализатор метанирования CO, но результаты исследований [14, 15] указывают на его высокую активность в реакции паровой конверсии легких алканов и, в частности, пропана уже при температурах $260-320^\circ C$. Особенно ценным свойством этого катализатора является возможность работы без сажеобразования при низком отношении $H_2O/C \sim 0.5-0.7$, что может оказаться крайне важным при риформинге пропана-бутана в смеси с отработавшим газом ДВС. Кроме того, катализатор не содержит драгоценных металлов, что положительно сказывается на его цене. Данный катализатор выпускается в форме цилиндрических гранул размером 5 мм. Давление внутри обоих типов риформера при расчете предполагалось близким к атмосферному.

Для расчета адиабатического риформера был выбран режим № 5 из табл. 1, параметры риформера приводятся в табл. 4, результаты расчета в виде профилей температуры и конверсии пропана по длине риформера показаны на рис. 5. Следует отметить, что на входе температура катализатора $570^\circ C$ заметно ниже температуры потока $640^\circ C$, затем обе температуры резко снижаются и сближаясь и выходят на свой адиабатический уровень $\sim 509^\circ C$, определяемый термодинамическим равновесием. При этом достигается полная конверсия пропана при небольшом гидравлическом сопротивлении каталитического слоя 3 кПа.

Для расчета трубчатого риформера был выбран режим № 5 табл. 2. Внутри труб размещается катализатор, трубный пучок имеет гексагональную упаковку в поперечнике. Межтрубное пространство для течения теплоносителя (отработав-

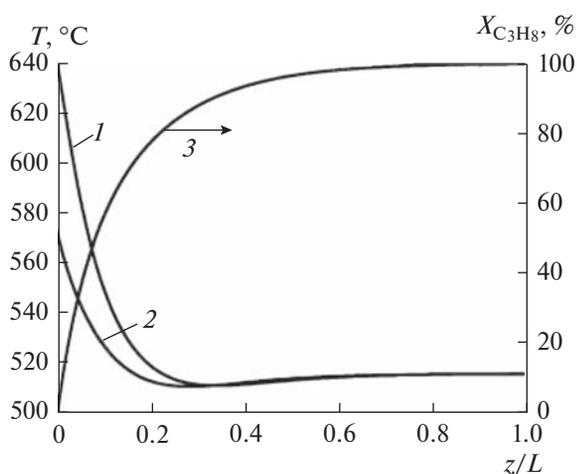


Рис. 5. Профили температуры реакционного газа (1), катализатора (2) и конверсии пропана (3) по длине адиабатического риформера. Расчет при $T_{in} = 640^\circ C$, $\psi_f = 0.1$, $\phi_{eg} = 0.18$ (вариант № 5 в табл. 1). Другие параметры приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 5. Параметры трубчатого риформера

n_t	D_p , м	S , м	L , м	m_{sec}	V_{cat} , м ³	ΔP_{cat} , кПа	ΔP_t , кПа
7	0.018	0.025	0.24	4	10^{-3}	5.6	6.4

Таблица 6. Составы потоков (мол. %) для схемы с трубчатым риформером: I – отработавший газ; II – вход в риформер; III – выход из риформера (соответствует варианту № 5 из табл. 2)

	C_3H_8	CH_4	H_2	CO	H_2O	CO_2	O_2	N_2
I	0	0	0	0	13.9	11.7	0.2	74.2
II	2.0	0	0	0	13.7	11.5	0.2	72.6
III	0	0.2	11.3	5.6	7.8	9.9	0	65.2

шего газа) разделено поперечными перегородками, частично перекрывающими поперечное сечение пучка, на четыре секции. Это обеспечивает продольно-поперечное обтекание трубного пучка теплоносителем. Предполагается спутное направление потоков реакционной смеси и теплоносителя. Размеры трубчатого риформера приводятся в табл. 5, результаты расчета в виде профилей температуры и конверсии пропана по длине риформера показаны на рис. 6. Мольные составы всех потоков в рамках второй схемы (рис. 2б) для данного варианта расчета приводятся в табл. 6.

В целом расчетные параметры двух типов риформера являются вполне приемлемыми для их размещения на борту автомобиля как по объему

катализатора и риформера в целом (0.8 л для адиабатического, 1.0 и 1.2 л для трубчатого варианта), так и по гидравлическому сопротивлению (3 кПа и ~6 кПа). Но здесь не учитывается дополнительное оборудование (теплообменник, смесители и разделители потоков).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут служить ориентиром при дальнейшей разработке и экспериментальном испытании блока ТХР для автомобильного двигателя на пропан-бутановом топливе с рециклом отработавшего газа через каталитический риформер. При учете известного ограничения на массовую долю водорода в топливной смеси в диапазоне 0.5–0.7% схема с адиабатическим риформером теоретически увеличивает химическую энтальпию топлива на 1.4–3.2% при доле конвертируемого пропана 0.1–0.2 и температуре отработавшего газа 470–694°C. Для второй более сложной схемы с трубчатым риформером увеличение химической энтальпии топлива может составить 1.9–3.6%, причем для такой схемы найдено оптимальное соотношение между долей отработавшего газа и долей конвертируемого пропана. Преимущество второй схемы также состоит в более широком температурном интервале отработавшего газа, в котором образование углерода термодинамически невозможно.

Полученные результаты могут найти применение при экспериментальной реализации рассмотренных схем ТХР на автомобилях. В связи с этим в настоящее время в Институте катализа СО РАН ведется разработка порометаллических блочных катализаторов, которые не уступали бы по объемной активности гранулированному катализатору Ni/Cr₂O₃/Al₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в

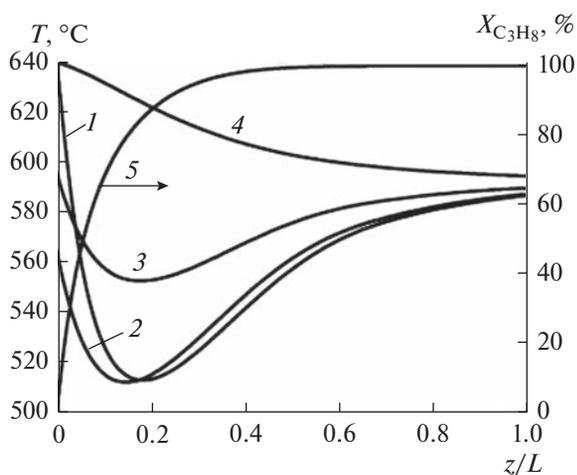


Рис. 6. Профили температуры реакционного газа (1), катализатора (2), стенки труб (3), межтрубного газа-теплоносителя (4) и конверсии пропана (5) по длине трубчатого риформера. Расчет при $T_{in} = 640^\circ C$, $\psi_f = 0.1$, $\phi_{eg} = 0.16$ (вариант № 5 в табл. 2). Другие параметры приведены в табл. 3, 5 и 6.

рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D_t	диаметр трубы/труб риформера, м
k_{ref}	константа скорости парового риформинга, моль(C ₃ H ₈)/(м ³ с атм)
k_{met}, k_{sh}	константы скорости метанирования, шифт-реакции, моль(CO ₂)/(м ³ с атм)
K_{eg}^{met}	константа термодинамического равновесия метанирования, атм ²
K_{eg}^{sh}	константа термодинамического равновесия для шифт-реакции
L	длина адиабатического или трубчатого риформера, м
m_{sec}	число секций для продольно-поперечного обтекания труб в пучке
n_t	число труб в риформере
N_{tot}	общая тепловая мощность двигателя, кВт
N_{eff}	эффективная мощность двигателя, кВт
$Q_{C_3H_8}, Q_{CH_4}, Q_{H_2}, Q_{CO}$	низшая теплота сгорания газов, МДж/нм ³
P_i	парциальное давление компонент реакционного газа, атм
R_g	газовая постоянная, Дж/(моль К)
S	шаг трубного пучка, м
T	температура катализатора, К или °С
T_{in}	температура потоков на входе в риформер, °С
T_{eg}	температура отработавшего газа двигателя, °С
T_{out}	температура потоков на выходе из риформера, °С
V_{air}^{in}	расход воздуха на входе в двигатель, нм ³ /ч
$V_{C_3H_8}^{in}$	расход пропана на входе в двигатель, нм ³ /ч
$V_{C_3H_8}^{out}, V_{CH_4}^{out}, V_{H_2}^{out}, V_{CO}^{out}$	расходы горючих газов на выходе риформера, нм ³ /ч
V_{cat}	насыпной объем катализатора, м ³
W_{ref}	скорость реакции парового риформинга пропана, моль(C ₃ H ₈)/(м ³ с)
W_{met}, W_{sh}	скорости метанирования и шифт-реакции, моль(CO ₂)/(м ³ с)

x_{H_2}, y_{H_2}	массовая и мольная доля водорода в топливной смеси на входе в камеру сгорания ДВС (после смешения продуктов риформинга с пропаном)
$X_{C_3H_8}$	конверсия пропана на выходе риформера, %
z	координата по длине риформера, м
ΔP_{cat}	перепад давления внутри трубы с катализатором, кПа
ΔP_t	перепад давления в межтрубном пространстве риформера, кПа
ΔT	разность температур потоков между выходом и входом риформера, °С
μ_{rec}	коэффициент эффективности термохимической рекуперации (выигрыш в химической энтальпии топливной смеси)
Ψ_f	доля топлива (пропана), отводимого на риформинг
Φ_{eg}	доля отработавшего газа двигателя, возвращаемая на риформинг
χ_C	термодинамический критерий образования углерода

ИНДЕКСЫ

<i>eg</i>	отработавший газ
<i>in</i>	вход в риформер
<i>out</i>	выход из риформера
<i>met</i>	реакция метанирования CO ₂
<i>ref</i>	паровой риформинг пропана
<i>sh</i>	шифт-реакция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ипатов А.А., Каменев В.Ф., Хрипач Н.А., Лежнев Л.Ю.* Разработка и исследования транспортных средств с различными типами водородных и комбинированных энергоустановок // Журн. автомобил. ин-женеров. 2007. № 5 (46). С. 18–27.
2. *Фомин В.М., Макунин А.В.* Термохимическая регенерация теплоты отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (общий подход к проблеме утилизации теплоты выпускных газов) // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 10. С. 539–544.
3. *Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Амосов Ю.И., Самойлов А.В., Бурцев В.А.* Термохимическое преобразование топлив в водородсодержащий газ за счет рекуперированного тепла двигателей внутреннего сгорания // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 5. С. 503–517. <https://doi.org/10.7868/S0040357113050059>
4. *Перетрухин С.Ф., Бризицкий О.Ф., Кириллов В.А., Кузин Н.А., Козлов С.И.* Бортовой генератор синтез-газа для ДВС с искровым зажиганием //

- Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 5(17). С. 68–74.
5. Певнев Н.Г., Кириллов В.А., Бризицкий О.Ф., Бурицев В.А. Перспективы использования газобаллонных автомобилей с бортовым генератором синтез-газа // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 3(15). С. 40–45.
 6. Jamal Y., Wagner T., Wyszynski M.L. Exhaust gas reforming of gasoline at moderate temperatures // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21 № 6. P. 507–519.
 7. Yap D., Peucheret S.M., Megaritis A., Wyszynski M.L., Xu H. Natural gas HCCI engine operation with exhaust gas fuel reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 587–595.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.002>
 8. Bogarra M., Herreros J.M., Tsolakis A., York A.P.E., Millington P.J. Study of particulate matter and gaseous emissions in gasoline direct injection engine using on-board exhaust gas fuel reforming // Appl. Energy. 2016. V. 180. P. 245–255.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.100>
 9. Li G., Long Y., Zhang Z. et al. Performance and emissions characteristics of a lean-burn marine natural gas engine with the addition of hydrogen-rich reformatе // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. 44. P. 31544–31556.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.007>
 10. Long Y., Li G., Zhang Z., Liang J. Application of reformed exhaust gas recirculation on marine LNG engines for NOx emission control // Fuel. 2021. V. 291. 120114.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120114>
 11. Pashchenko D. Thermodynamic equilibrium analysis of combined dry and steam reforming of propane for thermochemical waste-heat recuperation // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 22. P. 14926–14935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.284>
 12. Алимов В.А., Захаров Е.А., Федянов Е.А., Гаврилов Д.С., Сафаров Э.Г. Улучшение процесса сгорания сжиженного углеводородного газа добавками водорода и водородсодержащего синтез-газа // Молодой ученый. 2017. № 27(161). С. 24–27.
 13. Алимов В.А., Захаров Е.А., Приходьков К.В., Сафаров Э.Г., Федянов Е.А. Влияние добавок синтез-газа на межцикловую неидентичность рабочего процесса двигателя с искровым зажиганием // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. 2019. № 3(28). С. 22–24.
 14. Алимов В.А., Захаров Е.А., Сафаров Э.Г., Федянов Е.А. Влияние добавок синтез-газа к пропан-бутану на процесс сгорания в автомобильном двигателе // Двигателестроение. 2020. № 3(281). С. 17–20.
 15. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling // Fuel. 2014. V. 135. P. 76–82.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.032>
 16. Shigarov A.B. Modeling of low temperature steam reforming of flare gas to methane-rich fuel gas on Ni catalyst in different types of reactors // Chem. Eng. J. 2020. V. 397. 125313.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125313>
 17. Shigarov A.B., Uskov S.I., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. Experimental verification of kinetics and internal diffusion impact on low temperature steam reforming of a propane-methane mixture over Ni-based catalyst // Chem. Eng. J. 2022. V. 429. 132205.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132205>

УДК 543.056,543.544.5.068.7

ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ИЗ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2023 г. А. Ю. Шишов^{а, *}, У. О. Маркова^а, Е. Р. Низов^а, М. А. Мелесова^а,
Д. А. Мещева^а, Ф. М. Крехова^а, А. В. Булатов^а

^аКафедра аналитической химии, Институт химии СПбГУ, СПбГУ,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве катализаторов реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот в производстве биодизельного топлива. При этом, в конечном продукте данные соединения могут способствовать последующему разложению биодизельного топлива. В данном исследовании была разработана простая, быстрая и безвредная для окружающей среды процедура определения катализаторов переэтерификации (натрия, калия, кальция и магния) в образцах биодизельного топлива с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией. В основе разработанной процедуры лежит ультразвуковая дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция катализаторов в гидрофильные глубокие эвтектические растворители на основе четвертичной аммониевой соли и карбоновой кислоты. Было исследовано и оптимизировано такие параметры, как: природа глубокого эвтектического растворителя, время и температура экстракции. Пределы обнаружения, установленные для предложенной процедуры, составили 0.03 мг/кг для всех аналитов. Для предварительной обработки образцов не требовались агрессивные окислительные смеси и летучие органические растворители. Время подготовки образцов не превышало 15 мин.

Ключевые слова: биодизельное топливо, катализаторы переэтерификации, атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией, ультразвуковая дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, глубокий эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S004035712301013X, **EDN:** BPHJFL

ВВЕДЕНИЕ

Биодизельное топливо является относительно новым и весьма перспективным источником энергии [1]. В последние годы оно получает все большее распространение как аналог дизельного топлива нефтяного происхождения [2]. Наиболее широко используется биодизельное топливо типа Б-20, которое содержит до 20% биологического топлива, полученного из растительных или животных источников, и 80% дизельного топлива нефтяного происхождения [3, 4]. Это обусловлено тем, что биодизельное топливо Б-20 не требует изменений в конструкции двигателей и имеет аналогичные эксплуатационные характеристики.

В основном биотопливо получают по реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот, полученных из растительных или животных жиров [5, 6]. Эта реакция протекает между триглицеридами жирных кислот и одноатомными

спиртами, чаще всего с метанолом в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов переэтерификации могут выступать как соли металлов [7], так и кислоты [8], и ферменты [9]. Также в последнее время активно разрабатываются технологии некаталитического производства биодизельного топлива, когда спирт подается в виде сверхкритического флюида [10]. Однако наибольшее распространение в качестве катализаторов получили гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, таких как натрий, калий, кальций и магний [11]. В присутствии этих соединений реакция переэтерификации протекает наиболее быстро и полно [12]. Гидроксид добавляется к реакционной смеси, содержащей триглицериды жирных кислот и спирт. Эту смесь нагревают и перемешивают в течение определенного времени. При этом происходит разрушение триглицеридов жирных кислот и образование соответствующих эфиров. После переэтерификации такие

водорастворимые компоненты смеси, как непрореагировавший спирт, глицерин и избыток катализаторов, извлекают методом жидкостной экстракцией с использованием больших объемов воды [13]. При этом содержание катализаторов в конечном продукте строго регламентировано [14]. Это связано с тем, что катализаторы могут способствовать разложению биодизельного топлива [15]. Суммарное содержание кальция и магния или натрия и калия должно быть менее 5 мг/кг [EN 14214].

Для определения данных соединений чаще всего используют пламенную атомно-абсорбционную спектрометрию (ПААС) и атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Как правило, спектральные методы требуют предварительной обработки биодизельного топлива для устранения эффектов матрицы образца. Для предварительной обработки топлива было предложено несколько подходов. Первый основан на жидкостно-жидкостной экстракции аналитов в водный раствор минеральной кислоты [15–20]. Ограничением этого подхода является образование стабильных и трудно разрушаемых эмульсий во время предварительной обработки образцов. Другой подход предполагает минерализацию образца под действием микроволнового излучения [21–23]. Такой подход позволяет полностью минерализовать органическую матрицу образца. Однако подход требует применения агрессивных окислительных смесей на основе азотной кислоты и перексида водорода. Кроме того, этот подход требует много времени и специальных микроволновых систем. Также, при микроволновой минерализации наблюдается выделение большого количества оксидов азота. Третий подход основан на образовании микроэмульсий. Для этого образец биодизельного топлива смешивают с водным раствором минеральной кислоты, спиртом и поверхностно-активным веществом [24–26]. Четвертый подход предполагает разбавление образца подходящим органическим растворителем, таким как ксилол или керосин [27–31]. Формирование микроэмульсии и подходы, основанные на разбавлении, требуют больших объемов растворителей, что приводит к нежелательному эффекту разбавления.

Таким образом, все представленные в литературе методы пробоподготовки для элементного анализа биотоплива имеют различные преимущества и недостатки, однако почти все они требуют либо легколетучих, горючих, либо токсичных органических растворителей, либо неорганических кислот и окислителей, таких как пероксид водорода. Это не позволяет говорить об этих процедурах с точки зрения зеленой химии. Автоматизация химического анализа биодизельного топлива позволяет значительно снизить расход таких

растворителей, но не исключает их использования полностью [32–34]. Поэтому важной задачей при разработке методик анализа биодизельного топлива является поиск новых, экологически безопасных растворителей и реагентов.

Разработка более быстрых, простых, менее дорогих и экологически безопасных методов пробоподготовки очень важна для контроля качества топлива. В последнее время в качестве зеленой альтернативы традиционным токсичным органическим растворителям и агрессивным минеральным кислотам при пробоподготовке были предложены глубокие эвтектические растворители (ГЭР) [35–41]. ГЭР в основном состоят из двух или более веществ, способных образовывать между собой водородные связи, что приводит к значительному снижению температуры плавления таких систем по сравнению с исходными компонентами. При этом в научной литературе нет работ посвященных использованию эвтектических соединений для извлечения металлов из биодизельного топлива.

В данном исследовании впервые представлен “зеленый” подход для быстрого и чувствительно-го определения катализаторов (натрий, калий, кальций и магний) в образцах биодизельного топлива методом П-ААС, с предварительным извлечением аналитов под действием ультразвука с использованием гидрофильного эвтектического растворителя. Процедура не требует опасных и летучих органических растворителей, а также микроволнового разложения образцов биодизеля, и ее можно рассматривать как доступную для промышленных лабораторий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Все реагенты, использованные в работе, имели квалификацию ч. д. а. и использовались без дополнительной очистки. Использовалась сверхчистая вода (удельное сопротивление Milli-Q Millipore 18.2 Мксм см⁻¹). Перекись водорода, метанол, гидроксид натрия, хлорид холина, лимонную, винную, яблочную, щавелевую, малоновую и молочную кислоты были приобретены у ООО “Вектон”, Россия. Азотную кислоту (Лен Реактив, Россия) перед использованием очищали на установке для перегонки (Shimadzu, Япония).

Образцы биотоплива получали по реакции переэтерификации различного сырья (подсолнечного, рапсового и кукурузного масел) с метанолом в присутствии гидроксида натрия. Для этого 300 мл масла, 500 мл метанола и 10 г гидроксида натрия перемешивали в круглодонной колбе при нагревании при 50°C в течение 6 ч. После этого водорастворимые компоненты (глицерин, остатки катализатора и метанола) экстрагировали водой до нейтрального pH водной фазой. Затем

смесь сушили с использованием молекулярных сит (3A, Sigma-Aldrich) в течение 2 дней. После этого смесь фильтровали через бумажный фильтр и смешивали с нефтяным дизельным топливом в соотношении 1 : 4 (м/м) для получения биодизельного топлива Б-20. Остаточное содержание металлов определяли методом ИСП-АЭС после микроволновой минерализации [21]. Рабочий раствор биодизельного топлива, содержащий соединения натрия, калия, кальция и магния (5 мг/кг) готовили растворением 2-этилгексаноатов данных элементов (ABCR, Германия) в приотворенном биодизеле Б-20.

Все эвтектические растворители готовили путем смешивания хлорида холина и донора водородных связей (лимонную, винную, щавелевую, малоновую, яблочную или молочнокислоты) в мольном соотношении 1 : 1 (моль/моль) при нагревании до получения гомогенных жидкостей. Для снижения вязкости растворителей к ним добавляли дистиллированную воду (10 мас. %) [42–44].

Оборудование. Для определения металлов в экстрактах использовали спектрометр П-ААС! AA-7000 (Shimadzu, Япония). Для реализации методики сравнения использовали микроволновую установку MDS-12 (Sineo, Китай) и спектрометр ИСП-ОЕС с индуктивно связанной плазмой (ICPE-9000, Shimadzu, Япония). Для определения воды в ГЭР использовали кулонометр (831 KF, Metrohm, Швейцария).

Процедура. Для извлечения металлов 200 мг ГЭР (холина хлорид/молочная кислота, 10 мас. % воды) и 5 г пробы биодизеля смешивали в полипропиленовом флаконе. Затем смесь помещали в ультразвуковую ванну (35 кГц, Сапфир, Россия) на 10 мин при 50°C. При этом образовывалась эмульсия пробы за счет диспергирования мелких капель ГЭР в фазе топлива. После смесь центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин. После этого нижнюю фазу ГЭР (100 мг) отбирали, переносили в другой флакон и добавляли 3 мл особо чистой воды. После перемешивания полученный раствор анализировали методом п-!ААС.

Процедура сравнения. Микроволновое разложение образцов биодизельного топлива [21] использовалось для проверки правильности полученных результатов. Для этого 0.5 г образца топлива помещали в тefлоновый флакон для разложения. Во флакон добавляли 4 мл азотной кислоты (60%) и 3 мл пероксида водорода (30%). Флакон оставляли на 15 мин, после чего помещали в микроволновую установку и образец разлагали по программе, представленной в табл. 1. После минерализации образца полученный раствор нейтрализовали раствором аммиака и анализировали с помощью ИСП-АЭС.

Таблица 1. Условия микроволнового разложения для предварительной обработки образцов биодизельного топлива

Мощность, Вт	Скорость нагрева, Вт/мин	Время, мин
300	10	15
450	5	20
0	0	20

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В данной работе исследованы глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина и карбоновых кислот для выделения натрия, калия, кальция и магния из биодизельного топлива. Хлорид холина был выбран в качестве акцептора водородной связи, поскольку это дешевый, экологически безопасный и доступный реагент. Карбоновые кислоты были выбраны в качестве доноров водородных связей для образования эвтектических растворителей благодаря их хелатирующим свойствам, доступности и безопасности [41]. Для разделения аналитов исследовали различные карбоновые кислоты, такие как малоновая, щавелевая, яблочная, винная, лимонная и молочная кислоты. Для изучения влияния природы донора водородной связи на эффективность экстракции 500 мг ГЭР и 5 г образца (5 мг/кг металлов) помещали в полипропиленовую пробирку. Смесь помещали в ультразвуковую ванну (35 кГц, 50°C) на 30 мин. После экстракции смесь центрифугировали (5 мин, 6000 об/мин) и анализировали фазу ГЭР после разбавления методом !ПААС. Низкая эффективность извлечения кальция и магния была обнаружена при использовании ГЭР на основе щавелевой, винной и яблочной кислот (рис. 1), предположительно, это связано с осаждением оксалатов, малатов и тартратов данных металлов. Максимальная эффективность экстракции и низкое относительное стандартное отклонение (СКО) наблюдались при использовании молочной кислоты в качестве донора водородных связей. Сольватация ионов натрия и калия в фазе ГЭР была основной движущей силой массопереноса катионов из биодизельной фазы в фазу ГЭР. Молочная кислота содержит гидроксильные группы, что может быть причиной образования хелатных комплексов и образования более стабильных соединений в фазе ГЭР. Образование хелатных комплексов многозарядных катионов (кальция и магния) с карбоновой кислотой является основной движущей силой эффективного массопереноса.

Для достижения максимальной степени концентрирования аналитов и снижения расхода ГЭР изучали влияние массы ГЭР. Масса ГЭР на основе хлорида холина и молочной кислоты ва-

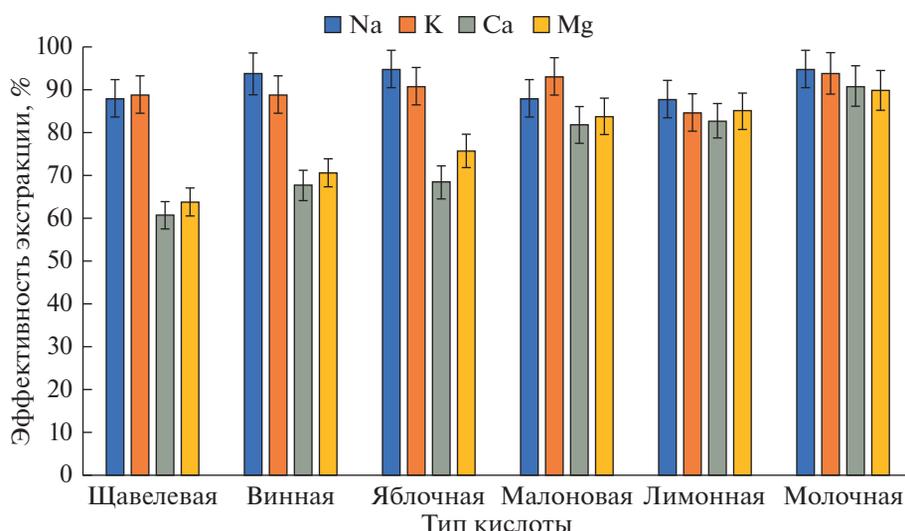


Рис. 1. Влияние типа карбоновой кислоты на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 500 мг, масса образца 500 г, температура экстракции 50°C, время экстракции 30 мин).

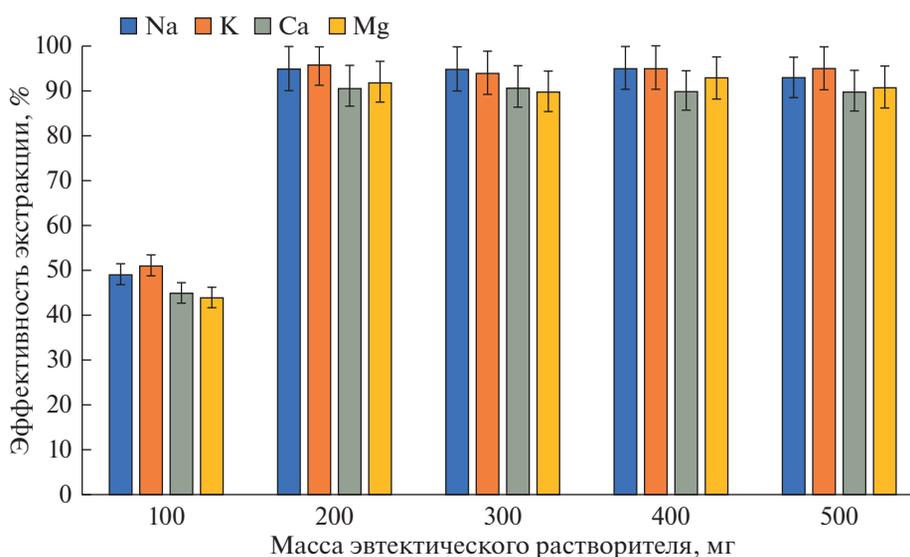


Рис. 2. Влияние массы ГЭР на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса образца 500 г, температура экстракции 50°C, время экстракции 30 мин).

рировала в диапазоне от 100 до 500 мг при фиксированной массе пробы 5 г. Установлено, что минимальная масса ГЭР, обеспечивающая количественное извлечение аналитов, составляла 200 мг. Это связано с тем, что при меньшей массе экстрагента становится трудно воспроизводимо отобрать фазу экстрагента. Таким образом, в качестве оптимальной была выбрана масса ГЭР 200 мг, обеспечивающая минимальный расход ГЭР и удовлетворительные значения СКО (рис. 2).

Поскольку и само биодизельное топливо, и ГЭР являются вязкими жидкостями, массоперенос может занимать продолжительное время. Для

интенсификации процесса массообмена изучали влияние температуры и времени на скорость извлечения металла. Для этого 5 г биодизельного топлива и 200 мг ГЭР смешивали и помещали в ультразвуковую ванну при различных температурах от 30 до 50°C. Время экстракции варьировалось от 5 до 30 мин. Установлено, что повышение температуры оказывает существенное влияние на эффективность экстракции. Удовлетворительное выделение металлов достигается при 50°C и 10 мин (рис. 3, 4).

В оптимальных условиях получены аналитические характеристики предлагаемой процедуры.

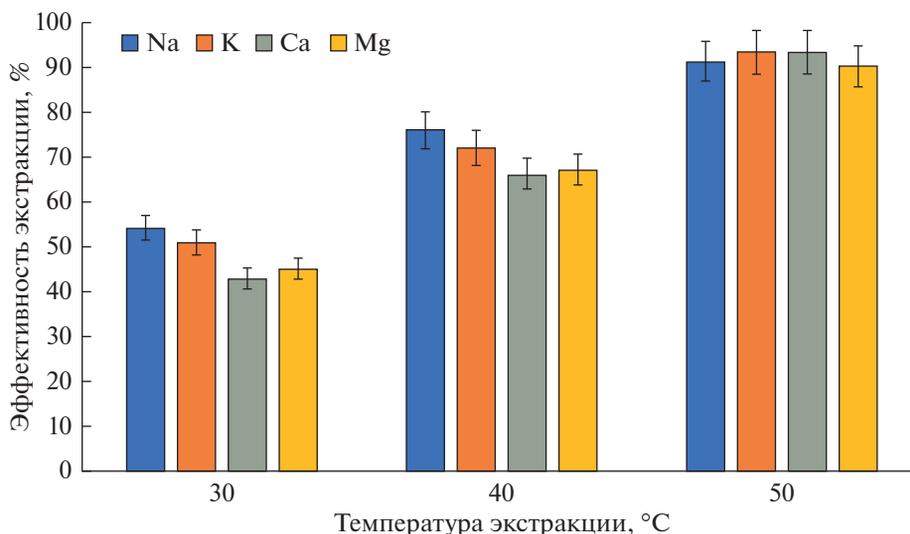


Рис. 3. Влияние температуры на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 200 мг, масса образца 5.00 г, время экстракции 30 мин).

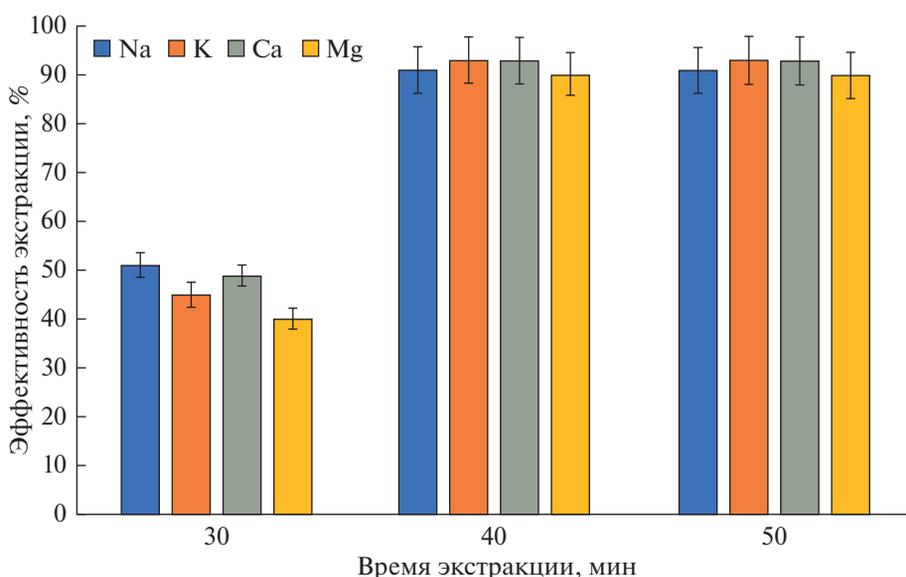


Рис. 4. Влияние времени на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 200 мг, масса пробы 5.00 г, температура экстракции 50 °C).

Для этого были оценены такие параметры, как пределы обнаружения (рассчитанные как трехкратное стандартное отклонение фона), пределы количественного определения (рассчитанные как десятикратное стандартное отклонение фона), линейные диапазоны, значения эффективности экстракции, время пробоподготовки. Пределы обнаружения и пределы количественного определения составили 0.03 и 0.1 мг/кг для всех металлов. Линейные диапазоны составляли от 0.1 до 10 мг/кг для всех металлов. Были получены линейные калибровочные диапазоны с коэффици-

ентами детерминации больше 0.995. Значения степени извлечения составили 95–98%. Время подготовки образцов не превышало 10 мин. Точность рассчитывалась с точки зрения повторяемости в течение дня (эксперименты повторялись 5 раз) и повторяемости в течение дня (5 разных дней) с использованием образцов биодизельного топлива (5 мг/кг металлов). Внутривневная воспроизводимость, измеренная как относительное стандартное отклонение, составила менее 4%, а внутривневная воспроизводимость — менее 10%.

Таблица 2. Определение катализаторов в реальных образцах биодизельного топлива Б-20 ($n = 5$, $P = 0.95$, $F = 5.05$, $t = 2.57$)

Источник биологического топлива	Катализатор	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг ААС	Найдено, мг/кг ИСП-ОЭС	F-тест	t-тест
Подсолнечник	Na	—	0.31 ± 0.01	0.32 ± 0.01	2.13	0.81
		1.00	1.34 ± 0.02	1.32 ± 0.02	2.12	0.58
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		1	1.02 ± 0.02	1.01 ± 0.01	1.25	0.65
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
Mg	1.00	1.08 ± 0.03	0.90 ± 0.02	2.56	1.04	
Рапс	Na	—	2.12 ± 0.02	2.15 ± 0.01	2.65	1.05
		2.00	4.12 ± 0.02	4.15 ± 0.03	1.14	1.06
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		2.00	2.13 ± 0.02	2.21 ± 0.01	3.71	0.76
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
Mg	2.00	2.20 ± 0.02	2.20 ± 0.02	1.43	1.56	
Кукуруза	Na	—	0.67 ± 0.01	0.72 ± 0.01	3.56	0.87
		0.50	1.12 ± 0.02	1.16 ± 0.01	4.14	1.54
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		0.5	0.50 ± 0.01	0.51 ± 0.01	1.01	0.65
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
Mg	0.5	0.51 ± 0.02	0.52 ± 0.01	1.43	2.01	
		—	<0.03	<0.03	—	—
		0.5	0.52 ± 0.01	0.51 ± 0.01	1.32	0.89

Разработанная процедура была использована для анализа реальных проб биодизельного топлива, полученных из подсолнечного, рапсового и кукурузного масел. Правильность получаемых результатов была подтверждена референтной методикой с использованием ИСП-ОЭС. Полученные результаты представлены в табл. 2. Натрий был обнаружен во всех реальных образцах биодизельного топлива, поскольку в качестве катализатора синтеза использовался гидроксид натрия.

Точность разработанной методики была подтверждена критерием Стьюдента. Парный t -критерий показал, что содержания металлов, найденные по разработанной процедуре, незначительно отличаются от полученных по референтной процедуре при доверительной вероятности 95%. Аналитические результаты также сравнивались с использованием F -теста. F -значения ≤ 5.05 указывают на незначительную разницу в точности между обеими процедурами при доверительном уровне 95%.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе были исследованы глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина и карбоновых кислот (лимонной, винной, яблочной, щавелевой, малоновой и молочной) для извлечения катализаторов (натрий, калий, кальций, магний) из образцов биодизельного топлива и их определения методом ААС. Показано, что все исследованные карбоновые кислоты обеспечивают сопоставимую эффективность извлечения натрия и калия. Для извлечения кальция и магния решающую роль сыграла природа карбоновой кислоты. Комплексообразование кальция и магния с молочной кислотой позволило улучшить массообмен. Процедура микроэкстракции была разработана для определения катализаторов в реальных образцах биодизельного топлива различной природы. Процедура ультразвуковой микроэкстракции предполагает дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстрак-

цию катализаторов в ГЭР на основе хлорида холина и молочной кислоты. Процедуру можно считать зеленой (без токсичных растворителей и минеральных кислот), быстрой (15 мин) и простой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента России (проект № МК-806.2022.1.3). Научные исследования частично выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Методы анализа состава веществ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Kumar Sharma P., Jhalani A.* A Review on Feedstocks, Production Processes, and Yield for Different Generations of Biodiesel // *Fuel* 2020. V. 262 (July 2019). 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
2. *Van Gerpen J.* Biodiesel Processing and Production // *Fuel Process. Technol.* 2005. V. 86 (10). P. 1097. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>
3. *Knothe G., Razon L.F.* Biodiesel Fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 58. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
4. *Chiriac R., Apostolescu N.* Emissions of a Diesel Engine Using B20 and Effects of Hydrogen Addition // *Int. J. Hydrogen Energy* 2013. V. 38 (30). P. 13453. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.095>
5. *Fabiano B., Reverberi A.P., Del Borghi A., Dovi V.G.* Biodiesel Production via Transesterification: Process Safety Insights from Kinetic Modeling // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46(6). P. 673. <https://doi.org/10.1134/S0040579512060097>
6. *Kirillov V.A., Shigarov A. B.* Biofuels as a Promising Source of Hydrogen for Fuel Cell Power Plants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50(4). P. 351. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040369>
7. *Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K.* Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts // *Bioreour. Technol.* 2011. V. 102(3). P. 2151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>
8. *Song X.L., Fu X.B., Zhang C.W., Huang W.Y., Zhu Y., Yang J., Zhang Y.M.* Preparation of a Novel Carbon Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production via a Sustainable Route // *Catal. Letters* 2012. V. 142(7). P. 869. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0840-2>
9. *Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K.* An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99(10). P. 3975. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.060>
10. *Shaah M.A., Hossain M.S., Allafi F., Ab Kadir M.O., Ahmad M.I.* Biodiesel Production from Candlenut Oil Using a Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Process: Optimization // *Kinetics, and Thermodynamic Studies, RSC Adv.* 2022. V. 12(16). P. 9845. <https://doi.org/10.1039/d2ra00571a>
11. *Jamil F., Murphin Kumar P.S., Al-Haj L., Tay Zar Myint M., Al-Muhtaseb A.H.* Heterogeneous Carbon-Based Catalyst Modified by Alkaline Earth Metal Oxides for Biodiesel Production: Parametric and Kinetic Study // *Energy Convers. Manag.* X 2021. V. 10 (March 2020). 100047. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100047>
12. *Mahloujifar M., Mansournia M.* A Comparative Study on the Catalytic Performances of Alkali Metals-Loaded KAlSiO₄ for Biodiesel Production from Sesame Oil // *Fuel* 2021. V. 291 (March 2020). 120145. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120145>
13. *Chanakaewsomboon I., Phoungthong K., Palamanit, A., Seechamnaturakit V., Cheng C.K.* Biodiesel Produced Using Potassium Methoxide Homogeneous Alkaline Catalyst: Effects of Various Factors on Soap Formation. *Biomass Convers // Biorefinery* 2021. V. 23. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01787-1>
14. *Santos T., Gomes J.F., Puna J.* Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary System Containing Biodiesel, Methanol and Water // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6 (1). P. 984. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.068>
15. *Shishov A., Trufanov I., Nechaeva D., Bulatov A.* A Reversed-Phase Air-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with Colorimetric Paper-Based Analytical Device for the Determination of Glycerol // Calcium and Magnesium in Biodiesel Samples, *Microchem. J.* V. 2019. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104134>
16. *Caland A.L.B. de, Silveira E.L.C., Tubino M.* Determination of Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium Cations in Biodiesel by Ion Chromatography vol. *Anal. Chim. Acta* 2012. V. 718. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.062>
17. *Sako A.V.F., Spudeit D.A., Dupim M., Filho W.P.O., Saint'Pierre T.D., de Oliveira M.A.L., Micke G.A.* Dual-Opposite End Multiple Injection Method Applied to Sequential Determination of Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² Ions and Free and Total Glycerol in Biodiesel by Capillary Zone Electrophoresis // *J. Chromatogr. A* 2018. V. 1570. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.07.079>
18. *Pereira F.M., Brum D.M., Lepri F.G., Cassella R.J.* Extraction Induced by Emulsion Breaking as a Tool for Ca and Mg Determination in Biodiesel by Fast Sequential Flame Atomic Absorption Spectrometry (FS-FAAS) Using Co as Internal Standard, *Microchem // J.* 2014. V. 117. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.026>
19. *Lourenço E.C., Eyng E., Bittencourt P.R.S., Duarte F.A., Picoloto R.S., Flores É.L.M.* A Simple, Rapid and Low Cost Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Na, K, Ca and Mg in Biodiesel // *Talanta* 2019. V. 199 (September 2018). P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.054>
20. *Nogueira Da Silva, K.R., Greco A.D.S., Corazza M.Z., Raposo J.L.* Feasibility of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction to Determine Ca, Mg, K, and Na in Biodiesel by Atomic Spectrometry // *Anal. Methods* 2018. V. 10(26). P. 3284. <https://doi.org/10.1039/c8ay00770e>
21. *Iqbal A.J., Carney W.A., LaCaze S., Theegala C.S.* Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion // *Open Anal. Chem. J.* 2010. V. 4(1). P. 18. <https://doi.org/10.2174/1874065001004010018>
22. *Alves B.S.F., Carvalho F.I.M., Cruz A.S., Dantas Filho H.A., Dantas K.G.F.* Determination of Ca, Mg, Na, and K in Biodiesel of Oilseed from Northern Brazil // *Rev. Virtual Quim.* 2018. V. 10 (3). P. 542. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180041>

23. Almeida J.M.S., Dornellas R.M., Yotsumoto-Neto S., Ghisi M., Furtado J.G.C., Marques E.P., Aucélio R.Q., Marques A.L.B. A Simple Electroanalytical Procedure for the Determination of Calcium in Biodiesel // Fuel 2014. V. 115. P. 658.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.088
24. Lyra A.F.H., Carneiro M.T.W.D., Brandão G.P., Pessoa H.M., de Castro E.V. Determination of Na, K, Ca and Mg in Biodiesel Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS) Using Microemulsion as Sample Preparation // Microchem. J. 2010. V. 96(1). P. 180.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.005
25. Amais R.S., Garcia E.E., Monteiro M.R., Nóbrega J.A. Determination of Ca, Mg, and Zn in Biodiesel Microemulsions by FAAS Using Discrete Nebulization // Fuel 2012. V. 93. P. 167.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.042
26. De Jesus A., Zmozinski A.V., Barbará J.A., Vale M.G.R., Silva M.M. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation // Energy and Fuels 2010. V. 24(3). P. 2109.
https://doi.org/10.1021/ef9014235
27. Soares A.S., Fernandes G.M., Moraes L.M.B., Batista A.D., Rocha F.R.P. Single-Phase Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel Using Smartphone-Based Digital Images // Fuel 2022. V. 307 (April 2021). P. 2.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121837
28. Magalhães M., Barros A., Oliveira A., Silva A., Villa R. Dissolution in Ethanol as a Sample Preparation Procedure for Determination of Metals in Biodiesel by FAAS // Curr. Anal. Chem. 2013. V. 10(1). P. 166.
https://doi.org/10.2174/1573411011410010015
29. Edlund M., Visser H., Heitland P. Analysis of Biodiesel by Argon-Oxygen Mixed-Gas Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17(3). P. 232.
https://doi.org/10.1039/b111476j
30. Shishov A.Y., Nikolaeva L.S., Moskvina L.N., Bulatov A.V. Fully Automated Spectrophotometric Procedure for Simultaneous Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel // Talanta 2015. V. 135. P. 231
https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.014
31. Fortunato F.M., Bechlin M.A., Neto J.A.G., Donati G.L., Jones B.T. Internal Standard Addition Calibration: Determination of Calcium and Magnesium by Atomic Absorption Spectrometry // Microchem. J. 2015. V. 122. P. 63.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.009
32. Shishov A., Zabrodin A., Moskvina L., Andruch V., Bulatov A. Interfacial Reaction Using Particle-Immobilized Reagents in a Fluidized Reactor. Determination of Glycerol in Biodiesel // Anal. Chim. Acta 2016. V. 914. P. 75.
https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.004
33. Shishov A., Penkova A., Zabrodin A., Nikolaev K., Dmitrenko M., Ermakov S., Bulatov A. Vapor Permeation-Stepwise Injection Simultaneous Determination of Methanol and Ethanol in Biodiesel with Voltammetric Detectio // Talanta 2016. V. 148. P. 666.
https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.041
34. Vakh C.S., Bulatov A.V., Shishov A.Y., Zabrodin A.V., Moskvina L.N. Determination of Silicon, Phosphorus, Iron and Aluminum in Biodiesel by Multicommutated Stepwise Injection Analysis with Classical Least Squares Method // Fuel 2014. V. 135. P. 23
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.059
35. Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Toikka A.M. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System N-Octane + Toluene + DES at 293.15 and 313.15 K and Atmospheric Pressure // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52(2). P. 258–263.
https://doi.org/10.1134/S0040579518020148
36. Samarov A.A., Shishaeva L.M., Toikka A.M. Phase Equilibria and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents in Alcohol–Ester Systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54(4). P. 551.
https://doi.org/10.1134/S0040579520040259
37. Samarov A.A., Toikka M.A., Toikka A.M. Phase Equilibria in Alcohol–Ester Systems with Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride at 293.15 and 313.15 K // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55(2). P. 290.
https://doi.org/10.1134/S004057952102010X
38. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. A Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride and Sulfosalicylic Acid: Properties and Applications // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55(3). P. 371–379.
https://doi.org/10.1134/S0040579521030246
39. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulphosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55(4). P. 663.
https://doi.org/10.1134/S0040579521040370
40. Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extractive Separation of Co/Ni Pair With the Deep Eutectic Solvent Aliquat 336/Timol // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56(1). P. 45.
https://doi.org/10.1134/s0040579522010080
41. Shishov A., Savinov S., Volodina N., Gurev I., Bulatov A. Deep Eutectic Solvent-Based Extraction of Metals from Oil Samples for Elemental Analysis by ICP-OES // Microchem. J. 2022. v. 179 (February), 107456.
https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107456
42. Vílková M., Płotka-Wasyłka J., Andruch V. The Role of Water in Deep Eutectic Solvent-Base Extraction. J. Mol. Liq. 2020. V. 304. P. 343.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112747
43. Chromá R., Vílková M., Šepa I., Makoš-Chetstowska P., Andruch V. Investigation of Tetrabutylammonium Bromide-Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water by Spectroscopic Techniques // J. Mol. Liq. 2021. 330. P. 13.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115617
44. Makoš-Chetstowska P., Chromá R., Andruch V. Closer Look into the Structures of Tetrabutylammonium Bromide–Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water // J. Mol. Liq. 2021. V. 338. P. 1.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116676

УДК 621.762, 51.73, 532.135

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРА

© 2023 г. А. М. Столин^а, *, Л. С. Стельмах^а, Э. В. Стельмах^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, г. Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: amstolin@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В настоящей работе проведен теоретический анализ процесса одностороннего холодного прессования в условиях внешнего трения порошковых композиционных полимерных материалов на основе фторопласта с малыми добавками, такими, как диоксид кремния SiO_2 , каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, углеродные нанотрубки, углеволокно (менее 5%). Получены аналитические решения в виде формул, позволяющие проанализировать влияние на процесс уплотнения материалов приложенного давления, коэффициента внешнего трения, геометрических размеров прессовок, свойства материала и его пористость. На основе упрощенной системы исходных уравнений с использованием лагранжевых переменных и усреднения по радиусу проведены численные расчеты развития разнотности по объему материала в зависимости от времени, обусловленные различной скоростью уплотнения нижних и верхних слоев. Установлены новые наглядные представления о кинетике уплотнения порошковых материалов на основе фторопласта, выявлены качественные особенности различных стадий развития разнотности. Найдены ответы на практически важные вопросы, связанные с экспериментальным определением времени процесса прессования для получения качественной заготовки.

Ключевые слова: фторполимер, холодное прессование, разнотность, лагранжевы координаты, трение

DOI: 10.31857/S0040357123010141, **EDN:** BPJWBQ

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным процессом компактирования порошковых материалов для получения заготовок и изделий является прямое одностороннее прессование в закрытых пресс-формах. Реализация этих методов не требует сложного оборудования и позволяет относительно легко создавать условия для массового производства заготовок и изделий различного функционального назначения из порошков различных составов. Прямое прессование в холодном состоянии порошковых материалов широко применяется в технологиях порошковой металлургии и высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) для производства заготовок и изделий сложной формы [1]. Режим прессования должен обеспечить оптимальное значение плотности, которое обуславливает уровень прочностных свойств заготовки для последующего спекания.

Развитие методов прессования на раннем этапе (середина прошлого века) сопровождалось появлением большого количества теоретических

исследований, в которых предлагались различные интерполяционные формулы, которые представляли собой аппроксимацию экспериментально полученных зависимостей между давлением и плотностью прессовок. Широкое распространение получили уравнения прессования логарифмического, степенного и экспоненциального вида. Наиболее применимыми считаются уравнения Бережного [2], Покровского [3], Бальшина [4] и др. Однако при этом возникают методические трудности, связанные с тем, что процесс уплотнения является существенно нестационарным и степень уплотнения непрерывно меняется со временем. Поэтому плотность, соответствующая заданному давлению, зависит и от длительности процесса прессования. По этой причине эмпирические уравнения сами по себе не могли заменить разработку теоретической базы процессов получения заготовок и изделий методами прессования.

Важное направление теоретических исследований было развито Я.И. Френкелем, который

выдвинул идею о подобии механизмов деформаций твердого тела и жидкости [5]. Согласно Я.И. Френкелю, деформация твердого тела отличается от деформации жидкостей только в количественном отношении и ответственным за уплотнение пористого тела предполагается физический процесс вязкого течения массы в пустоту. При этом вязкости твердых тел он придавал смысл сдвиговой вязкости жидкости.

Развитием этого направления исследований стали работы Маккензи [6] и Скорохода [7], в которых применены идеи механики континуума к сжимаемым средам. В рамках континуального подхода пористое тело представляет собой хаотическую смесь практически несжимаемых твердых частиц и абсолютной пустоты. При этом предполагается, что уплотнение такого тела происходит за счет исчезновения пустот в результате проникновения в них несжимаемого материала. Реологические свойства такой среды, т.е. ее способность к деформированию и течению, определяется свойствами твердой фазы, наличием и степенью пористости [8, 9].

В центре внимания исследователей оказались вопросы распределения напряжений, плотности и скоростей внутри объема порошкового или гранулированного материала при различных приемах прессования [10–12]. Искомые распределения анализировались на основе качественного исследования уравнений равновесия, либо численных расчетов по полной постановке задачи. Полученные решения в виде формул позволяют проанализировать влияние на процесс уплотнения порошковых материалов приложенного давления, коэффициента внешнего трения, геометрических размеров таблетки, свойств твердой фазы материала и пористости. Однако, при изучении этих вопросов в большинстве работ используется предположение об отсутствии в реальных объектах распределения плотности, отсутствие бокового течения, постоянство коэффициента бокового давления, независимость всех переменных от поперечной координаты и т.д.

Отметим, что на практике, как правило, используется только средняя интегральная по объему плотность пористого тела. Однако неравномерность распределения плотности в материале может достигать существенных значений [13–16]. В работах [15, 16] показано, что из-за внешнего трения даже при самых благоприятных условиях одностороннее прессование практически непригодно для получения прессовок с отношением высоты к диаметру более 2.5. Чем больше внешнее трение, тем больше неортодность распределения давления, плотности и прочности [17–19]. Уменьшить влияние сил трения в порошке можно применением смазок и пластификаторов. Применение пластификаторов значительно улуч-

шает равномерность плотности изделия и увеличивает срок службы пресс-форм, однако является источником загрязнения материала или остаточной пористости при спекании, усложняет технологию производства [9, 10].

В литературе уделяется большое внимание теоретическому анализу процесса прессования полимерных порошковых материалов в условиях влияния ряда других факторов, влияющих на прессуемость порошковых заготовок: неизотермичность [18–21], неоднородность распределения плотности и напряжения по объему прессовки [22], различные режимы уплотнения (волновой режим, при котором волна уплотнения перемещается по образцу, или регулярный однородный режим [21]). Эти важные вопросы исследовались в современной теории прессования порошковых материалов на основе общих законов механики и физики [23–30].

Данная работа посвящена теоретическому исследованию кинетики уплотнения композиционных полимерных материалов на основе фторопласта с малыми добавками (менее 5%), такими как диоксид кремния SiO_2 , каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, углеродные нанотрубки, углеволокно в условиях одноосного прессования. Отсутствие системных исследований в этой области не позволяют использовать широкие возможности твердофазной технологии. При изучении в этих условиях процесса прессования порошковых материалов на основе фторопласта рассматриваются следующие вопросы:

- изучение распределения разноплотности в зависимости от времени в процессе холодного прессования при наличии внешнего трения;
- в какой степени на конечное состояние заготовки оказывают влияние различные параметры: величина бокового внешнего трения, сжимающее внешнее давление, отношение начальной высоты к диаметру заготовки;
- каковы наиболее рациональные (с точки зрения достижения однородности) приемы одностороннего прессования заготовок различных размеров.

Расчеты выполнялись на основе усреднения исходных двумерных уравнений и использования лагранжевой системы координат, позволяющие сократить объем вычислений ценой некоторых потерь в точности и сохраняющей качественные особенности изучаемого процесса.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Теоретический анализ распределения плотности, скорости и напряжений основывается на известной постановке задач прессования [11], полученной из представлений о порошковой заготов-

ке как о вязком сплошном материале, состоящем из хаотической смеси несжимаемой фазы и пустоты.

Математическая формулировка задачи в цилиндрической системе координат включает в себя уравнения неразрывности, движения и реологические соотношения, которые совместно с начальными и граничными условиями образуют замкнутую систему, в принципе позволяющую определить все искомые зависимости. Введем понятие средней по радиусу функции:

$$\overline{f(r)} = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r f(r) dr.$$

Постановка задачи в усредненном виде цилиндрической системе координат (индекс усреднения опускаем, вместо V_z пишем V), содержит уравнения неразрывности (1), уравнение равновесия (2), реологические соотношения (3–4):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V)}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{2}{r_0} \tau_{fr} = 0, \quad (2)$$

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{4}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (3)$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (4)$$

где ρ_1 – плотность несжимаемой основы материала, ρ – относительная плотность материала (плотность деленная на ρ_1); μ , ξ – сдвиговая и объемная вязкости материала; V – скорость течения материала; σ_{zz} , σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ – осевые, радиальные и тангенциальные напряжения; r_0 – радиус заготовки (внутренний радиус пресс-формы); τ_{fr} – напряжение трения на боковой границе.

Здесь вместо уравнений движения используется уравнение равновесия, что было достаточно подробно обосновано ранее [21–25]. В качестве реологических соотношений выбрана модель вязкого сжимаемого тела согласно обобщенному закону Ньютона, который обычно используется при высокотемпературном прессовании. В силу цилиндрической симметрии зависимость всех переменных от угла поворота отсутствует и уравнение по угловой координате выполняется тождественно.

Граничные условия:

$$\tau_{rz}|_{r=r_0} = \tau_{fr}, \quad \sigma_{zz}|_{z=H(t)} = -P(t), \quad V_z|_{z=0} = 0. \quad (5)$$

Первое соотношение в (5) определяет условие проскальзывания материала относительно боковой стенки цилиндра. Согласно принятому допущению, сила трения рассматривается как эффективная характеристика взаимодействия материала

со стенкой и принимается постоянной величиной, доступной для экспериментального определения. На верхней границе принимается условие, соответствующее заданию усилия на плунжере пресса (второе соотношение в (5)) На нижней границе прессуемого образца ($z = 0$) примем условие прилипания (третье соотношение в (5)).

Интегрируя уравнение (2), от z до H_0 и учитывая граничное условие (5), получаем:

$$\sigma_{zz} = -P(t) + \frac{2}{r_0 \tau_{fr}} (H_0 - z). \quad (6)$$

Примем, что сдвиговая μ и объемная ξ вязкости зависят от плотности согласно эмпирическим соотношениям [6]:

$$\mu(\rho) = \mu_1 \rho^m, \quad \xi(\rho) = \frac{4}{3} \mu_1 \frac{\rho^{m+1}}{1-\rho}. \quad (7)$$

Для решения уравнений (1)–(4) необходимо задание начального распределения плотности по координате:

$$\rho|_{t=0} = \rho_0(r, z). \quad (8)$$

Особенностью задачи является наличие верхней подвижной границы $Z = H(t)$, соответствующей плунжеру пресса. Уравнение движения верхней границы образца:

$$\frac{dH(t)}{dt} = V_n(t). \quad (9)$$

Основная задача теоретического рассмотрения в рамках реодинамических моделей является анализ кинетики уплотнения материала в процессе его прессования в зависимости от давления. Задача решалась в лагранжево-массовой системе координат (q, t) где координата q имеет смысл относительной массы материала в объеме от 0 до z :

$$q = \int_0^z \rho(z, t) dz.$$

Эта система координат используется для уменьшения количества подвижных границ – верхняя граница образца в системе (t, q) останавливается, что упрощает численную реализацию модели.

Постановка задачи в лагранжевых координатах:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho^2 \frac{\partial(V)}{\partial q} = 0, \quad (10)$$

$$\sigma_{zz} = -P(t) + \frac{2}{r_0 \rho_0} \tau_{fr} (q_0 - q), \quad (11)$$

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{4}{3} \mu + \xi \right) \rho \frac{\partial V}{\partial q}, \quad (12)$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \rho \frac{\partial V}{\partial q}. \quad (13)$$

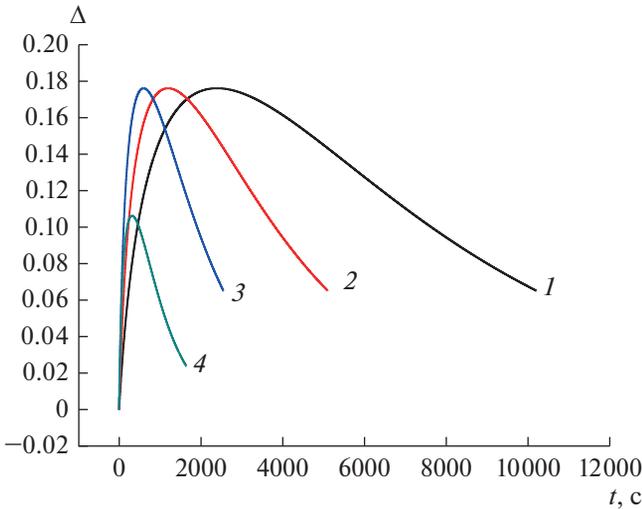


Рис. 1. Зависимость разноплотности (Δ) от времени (t) для различных значений давления P : 1 – $P = 50$ МПа, 2 – $P = 100$ МПа, 3 – $P = 200$ МПа, 4 – 250 МПа. $\tau_{fr} = 0.05P$, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

Из (12) выражаем $(\partial V/\partial q)$ и подставляем вместо σ_{zz} его выражение из (11), получаем:

$$\frac{\partial V}{\partial q} = -\frac{1}{\left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)\rho} \left(-P(t) + \frac{2}{r_0\rho_0}\tau_{fr}(q_0 - q)\right). \quad (14)$$

Подставляя (14) в (10), получаем:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\rho}{\left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)} \left(-P(t) + \frac{2}{r_0\rho_0}\tau_{fr}(q_0 - q)\right). \quad (15)$$

Рассмотрим простейшие случаи: $m = 1$, $P(t) = P = \text{const}$, $\tau_{fr}^1 = \tau_{fr}/P$. Характерное время уплотнения $t_* = 4\mu/3P$. Интегрируя (15) от ρ_0 до ρ , получаем распределение пористости $\Pi(t, q) = (1 - \rho)$ по массовой координате в зависимости от времени:

$$\Pi(t, q) = \Pi_0 \exp\left(-\frac{t}{t_*}\right) \left(1 - \frac{2\tau_{fr}}{r_0\rho_0}(q_0 - q)\right),$$

и зависимость скорости:

$$\begin{aligned} V(t, q) &= -\frac{t}{t_*} \int_0^q \frac{\Pi(t, q) \left(1 - \frac{2\tau_{fr}}{r_0\rho_0}(q_0 - q)\right)}{(1 - \Pi(t, q))^2} dq = \\ &= -\frac{t}{t_*} \int_0^q \frac{\Pi_0 \exp\left(-\frac{t}{t_*}\right) \left(1 - \frac{2\tau_{fr}}{r_0\rho_0}(q_0 - q)\right)^2}{\left(1 - \Pi_0 \exp\left(-\frac{t}{t_*}\right) \left(1 - \frac{2\tau_{fr}}{r_0\rho_0}(q_0 - q)\right)\right)^2} dq. \end{aligned}$$

Задача считалась численно. В результате численного решения находятся неизвестные относительная плотность (ρ), скорость (V), и напряжения ($\sigma_{zz}, \sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}$), которые являются функциями не только координаты времени (t), но и массовой координаты (q).

В расчетах использовались следующие данные для состава фторполимеров и технологические параметры, в следующих пределах: давление на плунжере пресса $P = 10^8 - 10^9$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 2.25 \times 10^3$ кг/м³, вязкость несжимаемой основы $\mu_1 = 10^8 - 10^{10}$ Па с, начальная высота заготовки $H_0 = 25 \times 10^{-3} - 70 \times 10^{-3}$ м, диаметр заготовки $D_0 = 12 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}$ м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Главный вопрос, на который авторы решили дать ответ, связан с экспериментальным определением времени процесса прессования для получения качественной заготовки. Зачастую это время прессования относят к условию, когда высота заготовки под действием внешнего сжимающего давления с большой степенью точности остается постоянной. Такой подход к определению времени эксперимента не обеспечивает получение заготовок, имеющих однородное распределение плотности по объему материала. Время наблюдения за экспериментом должно соответствовать времени самого процесса.

Основное внимание проведенных в данной работе численных исследований заключается в получении наглядных представлений о кинетике процесса прессования при наличии внешнего трения на боковой стенке прессформы. В связи с этой целью был проведен взаимосвязанный расчет разноплотности Δ ($\Delta = \rho(H(t)) - \rho(0)$), в образце и скорости плунжера пресса в зависимости от времени для различных параметров: начальной плотности, силы трения, усилия и т.д. Счет этих характеристик ведется до тех пор, пока не выполняется одно из двух условий:

- изменение от времени относительной скорости плунжера меньше заданной малой величины;

- изменение от времени относительной разноплотности становится меньше заданной другой малой величины.

Результаты расчетов разноплотности ($\Delta = \rho(H(t)) - \rho(0)$) в образце в зависимости от времени представлены на рис. 1.

Прежде всего, следует отметить немонотонный характер этих зависимостей (наличие максимума), что является следствием важной особенности кинетики уплотнения: потери усилия прес-

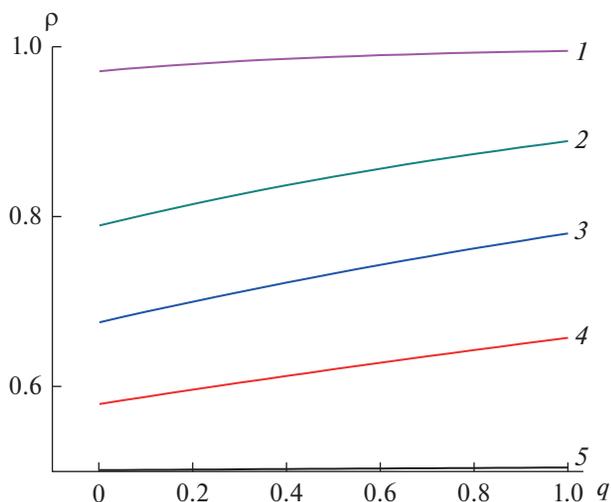


Рис. 2. Распределение плотности (ρ) по координате (q) в различные моменты времени: 1 – 1646 с (конец прессования), 2 – 500 с, 3 – 250 с, 4 – 100 с, 5 – 2 с. $P = 250$ МПа, $\tau_{fr} = 0.05P$, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

сования на преодоление силы пристенного внешнего трения (см., например, [8]). На первом этапе, соответствующему временному интервалу от начала прессования до времени достижения максимума разноплотности, при больших значениях силы внешнего трения скорость уплотнения нижних слоев меньше скорости уплотнения слоев, примыкающих к подвижному поршню, и нижняя часть заготовки оказывается не охваченной заметным уплотнением (рис. 2, кривые 3–5).

В то же время верхняя часть заготовки уплотняется гораздо быстрее и достигает плотности компактного материала. Это обуславливает возрастание разноплотности во времени до своего максимального значения. С практической точки зрения наличие максимума зависимости разноплотности от времени позволяет определить временной интервал первой активной стадии процесса прессования от начала уплотнения до достижения максимума плотности верхних слоев. Вторая ветвь кинетической кривой разноплотности соответствует дальнейшему уплотнению нижних слоев. Однако на этой стадии происходит заметное уменьшение скорости перемещения плунжера.

Однако процесс уплотнения нижних слоев можно продолжаться и при неподвижном плунжере. Эта стадию процесса прессования можно назвать выдержкой порошкового материала под давлением. За время окончания эксперимента можно принять время, когда разноплотность с условной точностью, например, 1%, достигает минимального значения. По существу, с опреде-

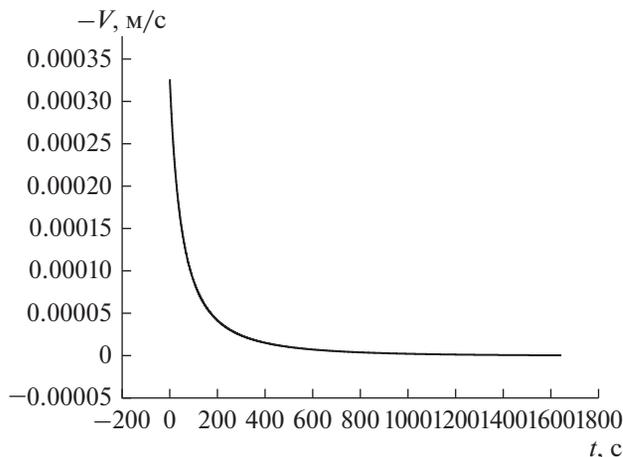


Рис. 3. Зависимость абсолютного значения скорости плунжера пресса (V) от времени (t). $P = 250$ МПа, $\tau_{fr} = 0.05P$, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

ленной точностью это значение времени соответствует примерно одинаковому распределению плотности по объему заготовки. Оно соответствует окончанию выдержки под давлением, равного времени процесса прессования. Все сказанное находится в полном согласии с зависимостью скорости плунжера от времени, которая асимптотически стремится к нулю (рис. 3).

На рис. 4 приведена зависимость разноплотности от времени для различных коэффициентов трения τ_{fr} : $\tau_{fr} = 0.02P - 0.06P$. Из рисунка видно, что при малых значениях коэффициента трения зависимость разноплотности от времени сохраняет немонотонный характер, однако сама величина разноплотности меняется незначительно. При увеличении коэффициента трения максимальные значения разноплотности соответственно увеличиваются и для их уменьшения требуются большие времена выдержки под давлением.

На рис. 5 представлены зависимость разноплотности (Δ) в образце от времени для различных начальных отношений высоты (H) к диаметру (D) заготовки.

Заметим, что если плотность не зависит от координаты, то относительная скорость изменения плотности совпадает с относительной скоростью изменения высоты заготовки:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = - \frac{1}{H} \frac{dH}{dt}$$

В общем случае относительная скорость изменения плотности не совпадает со скоростью изменения высоты заготовки. Из рис. 5 (аналогично рис. 1) видно, что кривые для разных H/D имеют экстремальный характер: сначала разноплот-

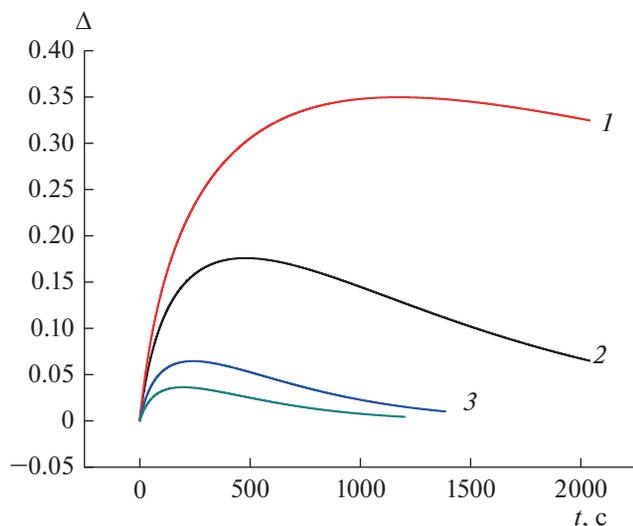


Рис. 4. Зависимость разноплотности (Δ) от времени для различных коэффициентов трения τ_{fr} : 1 – $\tau_{\text{fr}} = 0.06P$, 2 – $\tau_{\text{fr}} = 0.05P$, 3 – $\tau_{\text{fr}} = 0.03P$, 4 – $\tau_{\text{fr}} = 0.02P$. $P = 250$ МПа, $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м.

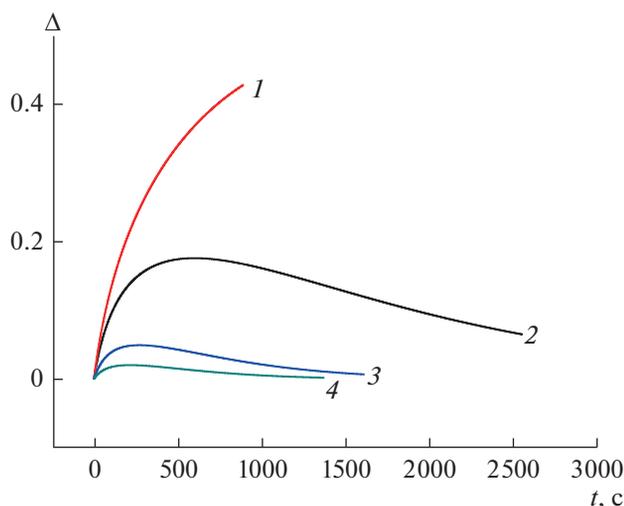


Рис. 5. Зависимость разноплотности (Δ) от времени (t) для различных отношений высоты к диаметру (H/D): 1 – $H/D = 3$, 2 – $H/D = 2$, 3 – $H/D = 1$, 4 – $H/D = 0.5$. $P = 250$ МПа, $\tau_{\text{fr}} = 0.05P$.

ность увеличивается, а затем, после перехода через максимум, падает. В соответствующие моменты времени наименьшее значение разноплотность имеет для образца с отношением $H/D = 1$ и $H/D = 0.5$ (кривые 3, 4). При увеличении этого отношения (кривые 1, 2) разноплотность увеличивается. Причиной возникновения перепада плотности прессовок по высоте являются потери усилия прессования на преодоление пристенного трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный теоретический анализ распределения разноплотности по объему материала во времени в закрытой прессформе позволил выявить основные закономерности процесса одностороннего прессования порошковых композиционных полимерных материалов на основе фторопласта при наличии внешнего бокового трения. Полученные аналитические решения в виде формул позволили проанализировать влияние на процесс уплотнения материалов приложенного давления, коэффициента внешнего трения, геометрических размеров прессовок, свойств материала и его пористости.

Выявлены качественные особенности стадийного развития разноплотности, обусловленные различной скоростью уплотнения нижних и верхних слоев по объему материала. Сформулированы условия выбора времени прессования, обеспечивающие получения качественных заготовок из композиционных полимерных материалов на основе фторопласта.

Результаты проведенных теоретических исследований использовались при отработке оптимальных технологических режимов получения заготовок фторполимера на основе фторопласта с малыми добавками, такими, как диоксид кремния SiO_2 , каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, углеродные нанотрубки, углеволокно (менее 5%).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056, <https://rscf.ru/project/22-13-20056>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр, м
Δ	разноплотность
H	высота заготовки, м
H_0	начальная высота заготовки, м
P	давление, Па
σ	напряжение, Па
μ	сдвиговая вязкость, Па с
μ_1	вязкость несжимаемой основы, Па с
P	относительная пористость
r	радиус, м
ρ	относительная плотность
ρ_1	плотность несжимаемой основы материала, кг/м ³
t	время, с
τ_{fr}	напряжение трения, Па

V	скорость, м/с
Z	вертикальная координата, м
ξ	объемная вязкости материала, Па с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение при $t = 0$
1	относится к несжимаемой основе
*	характерное время
fr	трение (friction)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stolin A.M., Bazhin P.M.* Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 6. P. 751. [*Столин А.М., Бажин П.М.* Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 6. С. 603]
2. *Бережной А.С.* О зависимости между давлением прессования и пористостью необожженных огнеупорных изделий // *Огнеупоры.* 1947. № 3. С. 124–130.
3. *Покровский Г.И.* Исследования по физике грунтов / Изд. Института ВОДГЕО, Гл. ред. строительной литературы. М.–Л.: 1937.
4. *Bal'shin M.Y.* Novel principles of calculation and analysis of powder compression // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1965. V. 4. № 12. P. 975.
5. *Френкель Я.И.* Вязкое течение в кристаллических телах. М.: Физматгиз, 1958. Т. 2.
6. *Mackenzie J.K., Shuttworth P.A.* Phenomenological theory sintering. *Proc. Phys.Soc. B.* 1949. 62. № 12. P. 833.
7. *Скорород В.В.* Реологические основы спекания. Киев: Наукова думка, 1972.
8. *Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М.* Феноменологические теории прессования порошков. Киев: Наукова думка, 1982.
9. *Бальшин М.Б.* Порошковое металловедение. М.: Металлургиздат, 1943.
10. *Жданович Г.М.* Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969.
11. *Скотников М.В., Чулков В.Н., Прилепкин В.Н., Джангирян В.Г.* Распределение напряжений и скоростей при уплотнении вязких тел в замкнутых объемах // *Порошковая металлургия.* 1984. № 6. С. 21.
12. *Горохов В.М., Дорошкевич Е.А., Звонарев В.Н., Рябов И.Н.* Напряженно-деформированное состояние пористой заготовки при горячем прессовании и свободной осадке с учетом внешнего трения. Математическое моделирование процессов // *Порошковая металлургия.* 1987. № 1. С. 34.
13. *Parshin D.A., Stel'makh L.S., Stolin A.M.* Mathematical Modeling of Solid-Phase Plunger Extrusion with Two-Stage Compression of Composite Materials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 3. P. 344. [*Паршин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М.* Математическое моделирование твердофазной плунжерной экструзии с двухступенчатым обжатием композитных материалов // *Теорет. основы хим. технологии.* 2015. Т. 49. № 3. С. 361.]
14. *Буцацкий Л.М., Столин А.М., Худяев С.И.* Распределение плотности в пористом теле при горячем одностороннем прессовании // *Порошковая металлургия.* 1987. № 12. С. 9.
15. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Стельмах Э.В.* Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения // *Композиты и наноструктуры.* 2017. Т. 3,4. № 35–36. С. 156–161.
16. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Паршин Д.А., Стельмах Э.В.* Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения // *НАУКА СОВРЕМЕННОСТИ.* Сборник материалов международной научной конференции. Москва, 2015. С. 154.
17. *Stolin A.M., Stel'makh L.S., Karpov S.V., Alymov M.I.* External friction in SHS compaction // *Dokl. Chem.* 2019. V. 487. № 2. P. 235.
18. *Korachkin D., Gethin D., Lewis R., Tweed J.* Friction measurement and lubrication in unloading and ejection stages in powder pressing cycle. // *Powder Metall.* 2008. V. 51. № 1. P. 14.
19. *Canta T., Frunza D.* Friction-assisted pressing of PM components // *J. Mater. Process. Technol.* 2003. V. 143, 144. № 1. P. 645.
20. *Sinka I., Cunningham J., Zavaliangos A.* The effect of wall friction in the compaction of pharmaceutical tablets with curved faces: a validation study of the Drucker–Prager Cap model // *Powder Technol.* 2003. V. 133. № 1, 3. P. 33.
21. *Stolin A.M., Stelmakh L.S.* Features of compaction kinetics for powder materials under nonisothermal conditions. Part 1. Compaction kinetics in regular and fiber regimes // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2001. V. 40. № 11, 12. P. 556.
22. *Stolin A.M., Stel'makh L.S., Karpov S.V.* High-temperature indirect compaction of powder materials with active action of an external friction force // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020. V. 93. № 2. P. 317.
23. *Luo J., Stevens R., Ren Y.* Constrained sintering of a sphere with radial density gradient: Viscous model // *Metall. Mater. Trans. B.* 1998. V. 29. № 3. P. 673.
24. *Karpov S.V., Stelmakh L.S., Alymov M., Stolin A.M.* Wave mode of compaction of powder materials by unilateral pressing under dry friction // *Dokl. Chem.* 2020. V. 491. № 1. P. 54.

25. *Stolin A.M., Stel'makh L.S.* Mathematical Modeling of SHS-compaction/ Extrusion: An Autoreview // *J. SHS*. 2008. V. 13. № 1. P. 53.
26. *Рыбин Ю.И., Цеменко В.Н., Александров А.Э.* Математическая модель уплотнения порошковых металлических материалов // *Металлообработка*. 2004. № 6. P. 45.
27. *Berezin I.M., Nesterenko A.V., Zalazinskii A.G.* Identification of the modified Drucker–Prager yield condition and modelling of compaction of the plasticized titanium feedstock // *Russian J. Non-Ferrous metals*. 2017. V. 58. № 3. P. 297.
28. *Cedergren J., Sørensen N.J., Melin S.* Numerical investigation of powder compaction of gear wheels // *Int. J. Solids Struct.* 2003. V. 40. № 19. P. 4989.
29. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Карпов С.В., Альмов М.И.* Внешнее трение в процессе СВС-компактирования // *ДАН, Химическая технология*. 2019. Т. 487. № 6. С. 636.
30. *Карпов С.В., Стельмах Л.С., Столин А.М.* Математическое моделирование одностороннего прессования порошковых материалов в условиях сухого трения // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 4. С. 22–32.

УДК 544.015.34+66.048.625

ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ СМЕСИ ТЕТРАГИДРОФУРАН–АЦЕТОНИТРИЛ–ХЛОРОФОРМ

© 2023 г. В. И. Жучков^а, Д. А. Рыжкин^а, В. М. Раева^{а, *}

^аМИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Экспериментально изучено парожидкостное равновесие системы тетрагидрофуран–ацетонитрил, смеси тетрагидрофуран–ацетонитрил–хлороформ эквимолярного состава, исследовано влияние разных количеств диметилсульфоксида на относительные летучести компонентов при 101.32 кПа. Проведены расчеты схем экстрактивной ректификации смеси тетрагидрофуран–ацетонитрил–хлороформ с диметилсульфоксидом.

Ключевые слова: трехкомпонентная смесь, азеотроп, структура диаграммы парожидкостного равновесия, экстрактивный агент, экстрактивная ректификация, принципиальная схема разделения

DOI: 10.31857/S0040357123010153, EDN: ВРКЕМЛ

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения многокомпонентных азеотропных смесей используются специальные ректификационные методы [1–3]. Экстрактивная ректификация (ЭР) является одним из таких методов в крупнотоннажных технологиях разделения органических продуктов [4–6]. Для процесса ЭР требуется предварительно выбрать экстрактивный агент (ЭА), оказывающий избирательное влияние на парожидкостное равновесие в производной системе “разделяемые компоненты + ЭА”.

Большинство исследований, направленных на разработку методик выбора и сравнения селективных ЭА, относится к бинарным азеотропным системам [7–10]. Независимо от способа отбора высоко кипящих растворителей для тестирования в качестве ЭА, итоговый выбор варианта разделения проводится по результатам сравнения эффективности ЭР [11]. На этапе предпроектной разработки можно оценивать энергозатраты на ректификационное разделение, которые непосредственно зависят от селективности экстрактивных агентов S (1):

$$S = \frac{\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}}{\alpha_{ij}}, \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i : x_i}{y_j : x_j}. \quad (2)$$

Селективность ЭА позволяет сравнивать относительную летучесть разделяемых веществ i, j в базовой смеси (α_{ij}) и в производной системе ($\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$). Чем выше селективность агента, тем меньше его количество требуется [7, 10, 12–14]. Оценить влияние потенциального ЭА на относительные летучести компонентов, образующих азеотропы, можно по экспериментальным данным парожидкостного равновесия (ПЖР) в изобарических условиях [15, 16]. Тестируемые высоко кипящие растворители должны удовлетворять стандартным требованиям, предъявляемым к экстрактивным агентам [17–19].

При разработке вариантов ЭР трехкомпонентных систем, содержащих несколько азеотропов, характер влияния ЭА на α_{ij} (2) определяет структуру схемы разделения в целом [20–22]. Структуры диаграмм ПЖР конкретных трехкомпонентных систем, разделение которых экстрактивной ректификацией обсуждается в литературе, показаны на рис. 1. Обозначения диаграмм приведены согласно [23].

При ЭР систем 2.0–2b целесообразно выделять компонент, входящий в состав обоих бинарных азеотропов (рис. 1а). Такой вариант предложен для ЭР смесей ацетонитрил (а) – метанол (б) – вода (с) с глицерином [24, 25], тетрагидрофуран (а) – метанол (б) – вода (с) с этиленгликолем или глицерином [24, 26] и толуол (а) – метанол (б) – вода (с) с диэтиленгликолем [27]. В ди-

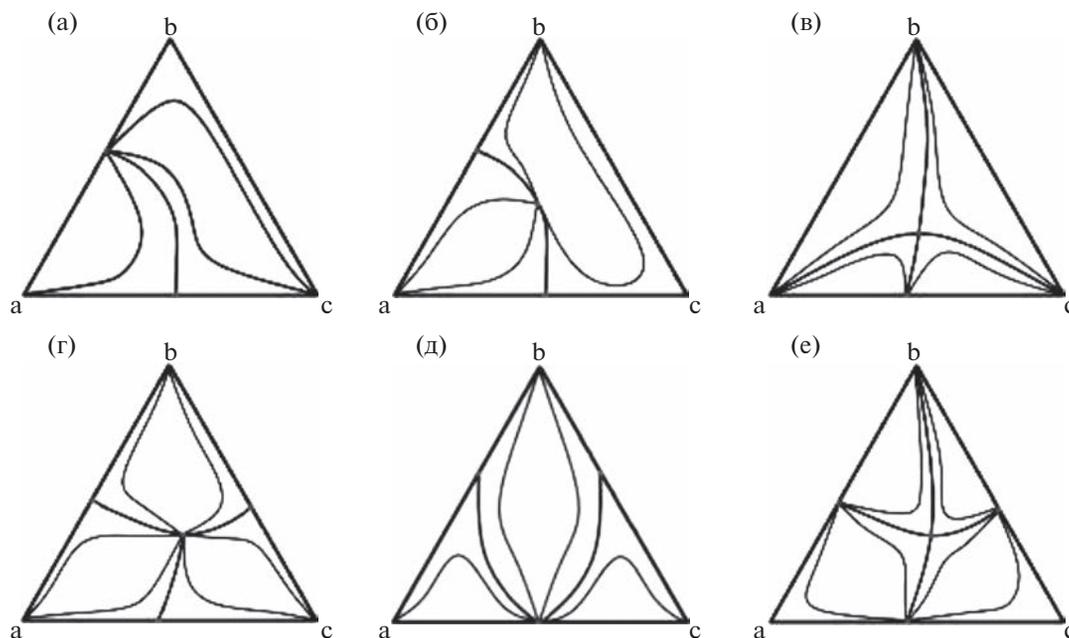


Рис. 1. Структуры диаграмм равновесия жидкость – пар трехкомпонентных систем: а – 2.0–2b, б – 2.1–2b, в – 1.1–2, г – 3.1–2, д – 3.0–2, е – 3.1–4. Обозначения структур диаграмм ПЖР даны согласно [23].

стиллатном потоке колонны ЭР выделяют компонент а. Принципиальные схемы разделения приведены на рис. 2а, 2б. Структуры схем различаются очередностью выделения компонентов из зеотропных смесей б–с–ЭА.

Если азеотропобразующим компонентом в системах 2.0–2b является вода, то она может концентрироваться в кубовом потоке колонны ЭР I. Тогда в колонне II проводится регенерация ЭА и выделение воды (рис. 2в). Такой вариант ЭР обсуждается для смесей вода (а) – ТГФ (б) – этилацетат (с) с ДМСО [28] и вода (а) – этанол (б) – трет.-бутиловый спирт (с) с этиленгликолем. В присутствии указанных агентов увеличивается летучесть органических веществ относительно воды [29].

Схему, представленную на рис. 2в, можно использовать и для разделения смесей 2.1–2b (рис. 1б). Ведение ЭА в этом случае должно увеличивать летучесть компонента а. Если зеотропные смеси б–с характеризуются относительной летучестью, близкой к 1, то разделение в схеме такой структуры не проводят.

Для ЭР смеси вода (а) – уксусная кислота (б) – муравьиная кислота (с) (рис. 1в) с сульфоланом предложена схема, представленная на рис. 2г [30]. Введение сульфолана также во вторую колонну обеспечивает выделение муравьиной кислоты более высокой чистоты. Обычно такой вариант ЭР используют для разделения систем, содержащих три бинарных азеотропа одного типа ($\min T$) (рис. 1г, 1д).

В литературе обсуждаются различные аспекты функционирования схемы, приведенной на рис. 2г. Она предложена для разделения смесей 3.1–2 (рис. 1г): этилацетат (а) – этанол (б) – вода (с) с этиленгликолем [13], ДМСО [31], этилацетат (а) – изопропиловый спирт (б) – вода (с) с бинарным агентом ДМСО – этиленгликоль [32], бензол (а) – 1-пропанол (б) – вода (с) с глицерином [33] и бензол (а) – изопропиловый спирт (б) – вода (с) с этиленгликолем [34]. Схема той же структуры предложена для ЭР смесей 3.0–2 (рис. 1д): метанол (а) – ацетонитрил (б) – бензол (с) с хлорбензолом [35] и ТГФ (а) – этанол (б) – вода (с) с ДМСО, ЭГ или бинарным агентом ДМСО – этиленгликоль [36, 37].

В качестве ЭА для разделения трехкомпонентных водных смесей органических растворителей обычно рекомендуются диолы, глицерин и ДМСО. Выбор агентов определяется известным характером селективного влияния ЭА на бинарные азеотропные составляющие. Только в отдельных случаях сравнивают селективное действие нескольких промышленных высоко кипящих растворителей [31, 36, 37]. Оценка влияния ЭА на ПЖР проводится, в основном, по результатам вычислительных экспериментов. Систематические экспериментальные исследования влияния тестируемых растворителей на ПЖР ($\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$) проводили только для систем ацетат–спирт–вода [38, 39].

При выборе селективных агентов для ЭР систем, содержащих азеотропы разного типа ($\min T$

и $\max T$), сложно подобрать единственный агент, селективный в отношении бинарных азеотропных пар с противоположным отклонением от идеального поведения [21, 40]. Для разделения требуется использовать экстрактивные агенты с различным селективным действием. Выбор ЭА проведен для систем 3.1–4 (рис. 1e): ацетон (a) – хлороформ (b) – метанол (b) [20], метанол (a) – хлороформ (b) – ТГФ (c) [21]. Схемы разделения включают четыре ректификационные колонны. Такие структуры схем здесь не обсуждаются.

В настоящей работе рассматривается ЭР смеси тетрагидрофуран (ТГФ)–ацетонитрил (АЦН)–хлороформ (ХЛФ). Система содержит бинарные азеотропы ТГФ–ХЛФ ($\max T$), ТГФ–АЦН ($\min T$) и зетропную составляющую АЦН–ХЛФ [41–45]. Данные о тройном азеотропе в системе отсутствуют [45–47]. На этапе формирования множества потенциальных агентов для ЭР смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ применили методику, базирующуюся на анализе расчетных данных ПЖР смесей, образованных разделяемыми веществами и тестируемыми агентами [21, 38]. Из высоко кипящих растворителей, традиционно используемых для ЭР в промышленности, предложен ДМСО, селективный в отношении обеих азеотропных пар ТГФ–ХЛФ ($\max T$) и ТГФ–АЦН ($\min T$).

Выбор селективных ЭА по результатам экспериментальных измерений ПЖР является предпочтительным, т.к. исключает получение некорректных результатов при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах со сложным фазовым поведением [48]. Поэтому результаты прогноза селективного действия тестируемых агентов целесообразно подтверждать результатами натурального эксперимента по измерению фазовых равновесий или экстрактивной ректификации.

Целью работы является экспериментальное изучение влияния ДМСО на ПЖР системы ТГФ–АЦН–ХЛФ эквимолярного состава при атмосферном давлении и разработка принципиальной схемы ЭР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики реактивов приведены в табл. 1. Дополнительную очистку веществ не проводили.

Таблица 1. Характеристика реактивов

Реактив	CAS No.	Поставщик	Содержание вещества*
Тetraгидрофуран	110-91-8	ЛенРеактив	≥0.99
Ацетонитрил	75-05-8	Sigma Aldrich	≥0.995
Хлороформ	67-66-3	Honeywell	≥0.99
Диметилсульфоксид	67-68-5	Sigma Aldrich	≥0.995

* мас. %

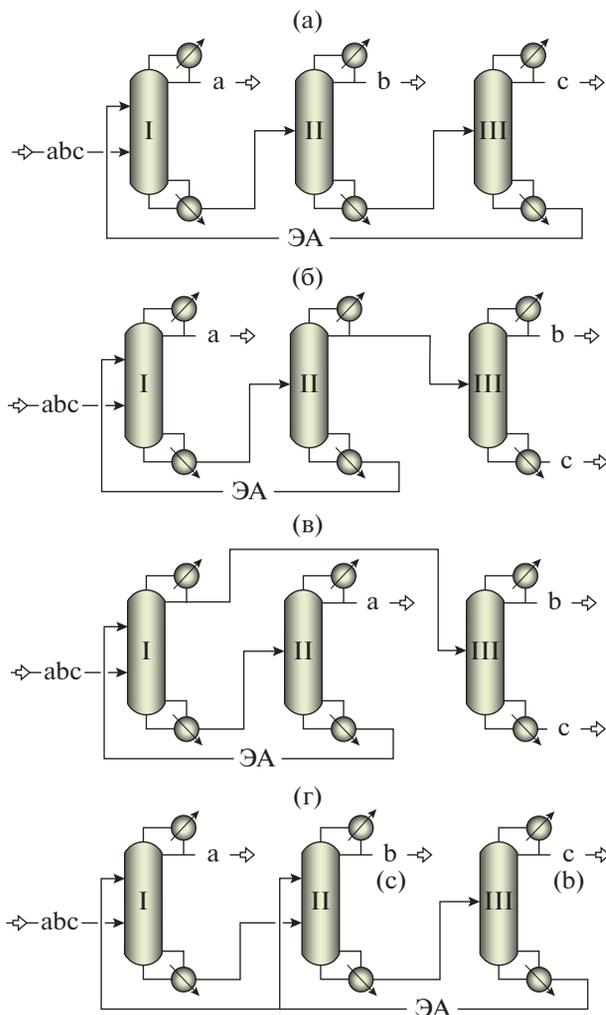


Рис. 2. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации трехкомпонентных азеотропных смесей (пояснения в тексте).

Чистота веществ подтверждена методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Кристалл-5000 (ХРОМАТЕК, Россия). Условия анализа: температура термостата колонок – 55–160°C, температура испарителя – 190°C, температура детектора (катарометр) – 160°C. Газ-носитель – гелий, расход 0.6 мл/мин. Разделение веществ проводили в капиллярной

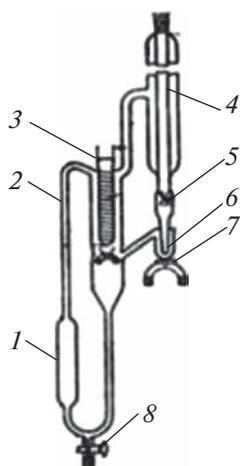


Рис. 3. Схема дифференцированного эбуллиметра: 1 – кипятильник с электрообогревателем, 2 – трубка Коттреля, 3 – гильза термометра, 4 – обратный конденсатор, 5 – счетчик капель, 6 – сборник пробы парового конденсата, 7–8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости.

колонке Z-FFAP (длина 50 м, внутренний диаметр 0.32 мм), толщина нанесенной фазы 0.5 $\mu\text{м}$. Объем вводимой пробы 0.5 мкл.

Для взвешивания использовали аналитические весы OHAUS Adventurer AX324 (OHAUS, США) с погрешностью измерения ± 0.0001 г. Жидкие смеси готовили смешением рассчитанных объемов жидкостей. Точность составов приготовленных смесей не превышала 0.01 мас. %.

Измерения ПЖР проводили в дифференцированном эбуллиметре по стандартной методике [49–51]. Схема прибора для измерения ПЖР приведена на рис. 3.

Объем прибора 120 мл. Давление поддерживали с точностью 1 мм рт. ст. с помощью системы маностатирования. Температуру определяли электронным термометром ЛТ-300, погрешность измерения ± 0.01 град. Отбор проб для анализа состава паровой фазы проводили после достижения равновесия (постоянство температуры в приборе в течение 60 мин). Объем отбираемой для анализа пробы ~ 1 мкл.

Экспериментальные данные ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) приведены в табл. 2.

Затем были измерены ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) и ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) с разным содержанием агента при 101.32 кПа. К смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ (F) эквимолярного состава добавляли разное количество ДМСО (F_4). В табл. 3 составы паровой (y) и жидкой (x) фаз приведены в мол. д., температура – в град. К. По результатам анализа ДМСО в паровой фазе отсутствует.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование фазовых равновесий. Проверка термодинамической согласованности данных ПЖР системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа проведена с использованием теста Herington [52]. Соглас-

Таблица 2. Экспериментальные данные равновесия жидкость–пар системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа

n	x_1 , мол. д.	y_1 , мол. д.	T , К	n	x_1 , мол. д.	y_1 , мол. д.	T , К
1	0.0448	0.1152	352.29	17	0.7049	0.7613	339.49
2	0.1033	0.2011	349.74	18	0.8118	0.8340	338.94
3	0.1959	0.3657	346.78	19	0.8408	0.8552	338.93
4	0.2529	0.4504	345.27	20	0.8693	0.8778	339.02
5	0.2740	0.4783	344.86	21	0.8700	0.8773	339.04
6	0.2852	0.4793	344.63	22	0.8932	0.8968	338.73
7	0.3018	0.4954	344.35	23	0.8968	0.8980	338.8
8	0.3162	0.4881	344.1	24	0.9066	0.9036	338.71
9	0.3295	0.5006	343.94	25	0.9164	0.9167	338.69
10	0.3958	0.5793	342.88	26	0.9311	0.9248	338.78
11	0.4138	0.5817	342.58	27	0.9422	0.9403	338.69
12	0.4326	0.6018	342.3	28	0.9424	0.9414	338.75
13	0.4540	0.6117	342.03	29	0.9548	0.9530	338.72
14	0.4706	0.6286	341.73	30	0.9725	0.9698	338.74
15	0.4935	0.6330	341.32	31	0.9791	0.9751	338.79
16	0.5275	0.6522	340.93	32	0.9906	0.9895	338.83

Таблица 3. Экспериментальные данные ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

F ₄ : F, моль/моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1
T	342.68	355.56	364.91	375.63
x ₁	0.3334	0.2221	0.1651	0.1111
x ₂	0.3333	0.2221	0.1651	0.1111
x ₃	0.3333	0.2220	0.1650	0.1111
x ₄	–	0.3338	0.5048	0.6667
y ₁	0.3213	0.2611	0.2463	0.2588
y ₂	0.3541	0.3211	0.2956	0.2878
y ₃	0.3246	0.4178	0.4581	0.4533

но тесту Herington, экспериментальные данные должны удовлетворять критерию: $|D - J| < 10$, где

$$D = 100 \left| \frac{A - B}{A + B} \right| = 9.3863,$$

$$J = 150 \left| \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \right| = 2.9142.$$

Здесь A, B – площади фигур на рис. 4, T_{\max}, T_{\min} – максимальная и минимальная температуры в системе. Для массива экспериментальных данных, представленных в табл. 2: $A = 0.1669, B = 0.1833, |D - J| = 6.471$. Измеренные экспериментальные данные ПЖР системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа являются термодинамически согласованными.

Массив данных ПЖР системы ТГФ–АЦН (табл. 2) описан моделью локальных составов NRTL [53]. Коэффициенты активности компонентов (γ) в модели NRTL рассчитываются следующим образом:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ji}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (3)$$

где x – состав жидкой фазы, τ – параметры бинарного взаимодействия компонентов (i, j, k). Параметры имеют вид:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}), \quad (5)$$

где $c_{ij} = c_{ji}$. Для системы ТГФ–АЦН: $a_{ij} = 8.2676, a_{ji} = -2.875, b_{ij} = -417.82, b_{ji} = -928.99, c_{ij} = 0.02202$.

Средние абсолютные отклонения AAD (6), средние относительные отклонения (7) и среднеквадратичное отклонение (RMD) (8) рассчитывали для экспериментальных (exp) и расчетных (calc) значений температуры T и состава паровой фазы для системы ТГФ–АЦН. Значения (6)–(8) и максимальные абсолютные отклонения T_{\max}, y_{\max} приведены в табл. 4. Описание массива экспериментальных данных ПЖР является удовлетворительным, т.к. ошибки не превышают 3%.

$$ADD = \frac{1}{n} \sum_i^n |A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}|, \quad (6)$$

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_i^n \left| \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{A_i^{\text{exp}}} \right|, \quad (7)$$

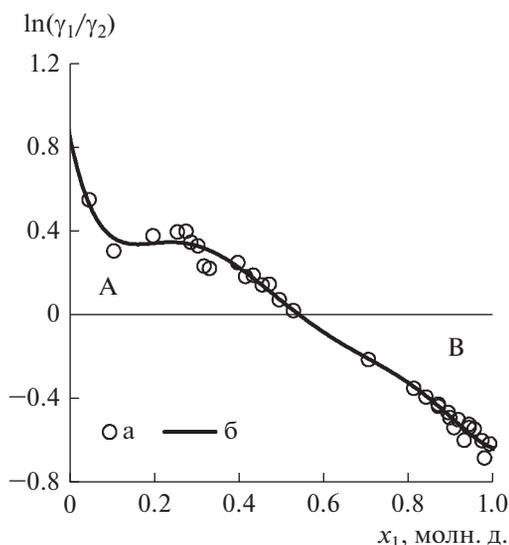


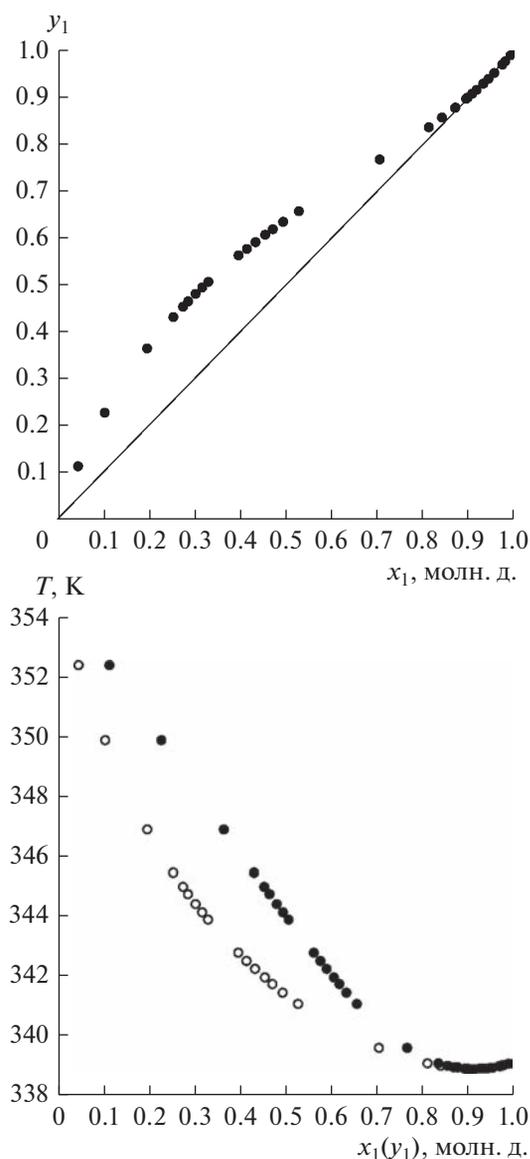
Рис. 4. Графическое представление результатов тесту Herington. для ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа: а – экспериментальные данные, б – расчетные данные; γ_1, γ_2 – коэффициенты активности компонентов.

Таблица 4. Ошибки описания равновесия жидкость–пар системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа

Модель	Температура				Состав паровой фазы			
	AARD, %	ADD, К	ADD _{max} , К	RMSD	AARD, %	ADD, мол. д.	ADD _{max} , мол. д.	RMSD
NRTL	0.03	0.12	0.22	0.13	2.26	0.01	0.03	0.0095

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}})^2}{n}} \quad (8)$$

Диаграммы фазового равновесия системы ТГФ–АЦН представлены на рис. 5.

**Рис. 5.** Диаграммы ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа.

Для моделирования фазовых равновесий тройной и четырехкомпонентной систем использовали параметры уравнения NRTL из базы данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Расчетные азеотропные данные приведены в табл. 5. Структура диаграммы ПЖР (2.1–3b) показана на рис. 6.

Расчетные данные ПЖР для смесей ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО приведены в табл. 6. Состав тройного азеотропа близок к эквимолярному. Азеотропные данные системы ТГФ–АЦН согласуются с данными [45].

По экспериментальным и расчетным данным ПЖР были определены относительные летучести веществ (2) в смесях ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО (табл. 7). Согласно экспериментальным и расчетным данным, в присутствии ДМСО увеличивается летучесть ТГФ относительно АЦН (α_{12}) и ХЛФ (α_{13}). При использовании ДМСО возможно выделение ТГФ в дистиллатном потоке колонны ЭР.

Разделение смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ с ДМСО следует проводить в схемах, представленных на рис. 7. После выделения ТГФ в колонне I возможен разный порядок выделения компонентов из зеотропной смеси АЦН–ХЛФ–ДМСО.

Расчеты схем ЭР проведены по стандартной методике на платформе Aspen Plus V.10.0. Рассмотрено разделение $F = 100$ кмоль/ч смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ эквимолярного состава, что соответствует 7751 кг/ч, состав 31.02, 51.33, 17.65 мас. %. С использованием модуля Sensitivity Analysis выбраны режимы работы ректификационных колонн, обеспечивающие разделение с

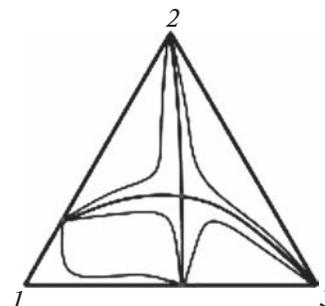
**Рис. 6.** Структура диаграммы ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) при 101.32 кПа.

Таблица 5. Расчетные азеотропные данные системы ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) при 101.32 кПа.

ТГФ, мол. д.	АЦН, мол. д.	ХЛФ, мол. д.	$T_{кип}$, К
0.9093	0.0907		338.88
0.3510	0.3089	0.3401	344.82
0.5489		0.4511	346.68

Таблица 6. Расчетные данные ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

$F_4 : F$, моль / моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1
T	344.82	358.20	367.59	379.48
x_1	0.3334	0.2227	0.1658	0.1111
x_2	0.3333	0.2226	0.1657	0.1111
x_3	0.3333	0.2226	0.1657	0.1111
x_4	–	0.3321	0.5028	0.6667
y_1	0.3351	0.5575	0.5913	0.5735
y_2	0.3265	0.1978	0.1758	0.1929
y_3	0.3384	0.2381	0.2136	0.1891
y_4	–	0.007	0.0193	0.0445

наименьшими энергозатратами (нагрузки кипятильников колонн Q). В расчетах варьировали число теоретических тарелок (N), уровни ввода жидких потоков (N_F, N_{F4}), флегмовое число R и для колонны ЭР – также количество вводимого ДМСО (F_4). Разделяемую смесь вводили при температуре кипения, ДМСО – при 313 К, давление колонны ЭР атмосферное. Для колонны П в обеих схемах выбрано давление 30 кПа для предотвращения разложения ДМСО.

В расчетах достигали чистоты с содержанием основного вещества: ТГФ – не менее 99.5 мас. % (ТУ 2631-125-44493179-08), АЦН – не менее 99.8 мас. % (ТУ 2636-092-44493179-04), ХЛФ – не менее 99.5 мас. % (ТУ 2631-014-44493179-98).

Статические параметры колонн и результаты разделения приведены в табл. 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет по модели NRTL обеспечивает удовлетворительное описание данных ПЖР тройной

смеси (табл. 3, 6). Состав тройного азеотропа при 101.32 кПа близок к эквимолярному. Сравнение данных табл. 7 показывает, что значения α_{ij} (2) для эквимолярной смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ, определенные по экспериментальным и расчетным данным, практически совпадают. Это дополнительно подтверждает адекватность математической модели для расчетов ПЖР тройной системы.

Для смесей, содержащих ДМСО, зафиксированы различия экспериментальных и расчетных значений относительной летучести $\alpha_{ij}^{ЭА}$ (табл. 7). Однако характер селективного влияния ДМСО на ПЖР веществ одинаковый.

Расчеты ректификационного разделения подтвердили возможность выделения в дистиллатном потоке колонны ЭР (колонна I, рис. 7) практически чистого ТГФ 99.88 мас. % при соотношении $F_4 : F = 1/2.4$ (моль/моль), что соответствует $F_4 : F = 1/2.42$ (кг/кг).

Таблица 7. Относительная летучесть компонентов в смесях ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

$F_4 : F$, моль/моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1	0/1	0.5/1	1/1	2/1
α	Эксперимент				Расчет NRTL			
α_{12}	0.92	1.30	1.55	1.58	1.03	2.82	3.36	2.97
α_{13}	1.01	1.60	1.86	1.75	0.99	2.34	2.77	3.03
α_{23}	1.10	1.23	1.20	1.11	0.96	0.83	0.82	1.02

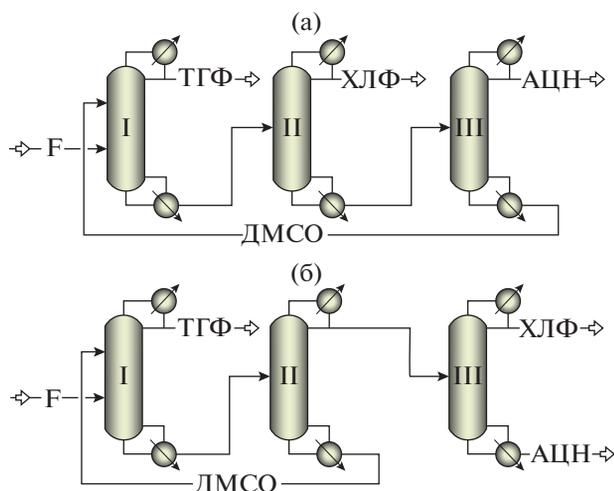


Рис. 7. Принципиальные схемы экстрактивной ректификации смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ с ДМСО: I, II, III – ректификационные колонны, F – разделяемая смесь.

Сравнение вариантов разделения проводили по суммарным нагрузкам кипятильников колонн (табл. 8). Для схемы, представленной на рис. 7а, суммарная нагрузка составляет 6.12 МВт, а для схемы рис. 7б – 5.12 МВт, т.е. на 16% ниже. Для выделения ХЛФ из смеси АЦН–ХЛФ–ДМСО требуется высокое флегмовое число (колонна II, рис. 7а).

В предлагаемом варианте разделения смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ (схема на рис. 7б) основной вклад в энергозатраты вносит колонна III ректи-

фикации зеотропной смеси (табл. 8). В колонну III подается дистиллатный поток колонны II. При 101.32 кПа относительная летучесть $\alpha_{32} \approx 1.3$. Изменение давления практически не влияет на ПЖР: $\alpha_{32} \approx 1.34$ (1.33) при 30 (150) кПа. Для выбора условий разделения смеси АЦН–ХЛФ необходимы дополнительная оптимизация с детализацией текущих и капитальных затрат.

ПЖР бинарных составляющих системы АЦН–ХЛФ и ТГФ–ХЛФ измерены в изотермических условиях, в диапазонах, не совпадающих с температурными режимами ректификации [41–44]. Использование имеющихся в базах данных параметров математических моделей для расчетов в изобарических условиях может быть недостаточно корректным. Поэтому необходимы дальнейшие измерения ПЖР систем, содержащих ХЛФ, при атмосферном давлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные измерения ПЖР для полного диапазона составов системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа. Получены параметры модели NRTL. Экспериментальные исследования фазовых равновесий смесей ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО показали, что ДМСО можно использовать в качестве экстрактивного агента для выделения ТГФ. Определена структура диаграммы ПЖР системы ТГФ–АЦН–ХЛФ. Состав тройного азеотропа близок к эквимолярному при атмосферном давлении. Предложена принципиальная схема разделения. Расчеты ректификационного разделения подтвердили се-

Таблица 8. Статические параметры ректификационных колонн и результаты разделения

Колонна	I	II	III	II	III
Схема		а, рис. 7		б, рис. 7	
Давление, кПа	101.32	30	30	30	101.32
$N; N_{F4}/N_F$	36; 6/12	46; –/20	12; –/5	13; –/5	48; –/25
R	2.1	11.6	0.9	0.8	6.7
Дистиллатный поток T , К	339.13	302.22	316.42	307.15	334.25
Состав, мас. % x_1	99.98	0.01	–	0.01	–
x_2	–	3.22	78.06	25.59	0.02
x_3	0.02	96.77	21.94	74.4	99.98
x_4	–	–	–	–	–
Кубовый поток T , К	406.55	381.32	421.75	421.75	354.78
Состав, мас. % x_1	–	–	–	–	0.03
x_2	5.68	6.13	–	–	99.84
x_3	16.51	1.73	0.01	0.01	0.13
x_4	77.81	92.14	99.99	99.99	–
Q , МВт	1.93	3.04	1.15	1.03	2.16

лективное действие ДМСО. Определены статические параметры работы колонн схемы экстрактивной ректификации, обеспечивающие возможность получения веществ товарного качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00620-п).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>F</i>	поток смеси, кг/ч
<i>T</i>	температура, К
<i>N</i>	число теоретических тарелок
<i>Q</i>	нагрузки кипятильников колонн, МВт
<i>R</i>	флегмовое число
<i>S</i>	селективности экстрактивных агентов
<i>x</i>	состав жидкой фазы, мол. д., мас. %
<i>y</i>	состав паровой фазы, мол. д., мас. %
α	относительная летучесть компонентов
АЦН	ацетонитрил
ДМСО	диметилсульфоксид
ПЖР	парожидкостное равновесие
ТГФ	тетрагидрофуран
ХЛФ	хлороформ
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

1	тетрагидрофуран
2	ацетонитрил
3	хлороформ
4	диметилсульфоксид
<i>i, j</i>	номера компонентов
max	максимальное значение
min	минимальное значение
exp	эксперимент
calc	расчет
кип	кипение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serafimov, L.A., Frolkova A.K.* Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997. V. 31. № 2. P. 159.
2. *Frolkova A.K.* Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods / *Frolkova A.K.* Moscow.: Gumanit. Centr VLADOS, 2010. [Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография / А.К. Фролкова. М.: Гуманитар. Центр ВЛАДОС, 2010.]
3. *Mahdi T., Ahmad A., Nasef M.M., Ripin A.* State-of-the-art technologies for separation of azeotropic mixtures // *Sep. Purif. Review.* 2015. V. 44. № 4. P. 308. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
4. *Zaretskii M. I., Rusak V.V., Chartov E.M.* Extractive distillation in chemical technology: A Review // *Coke and Chemistry.* 2010. V. 53. № 3. P. 110. [Зарецкий М.И., Русак В.В., Чартов Е.М. Экстрактивная ректификация в химической технологии: Обзор // Кокс и химия. 2010. № 3. С. 36.] <https://doi.org/10.3103/S1068364X10030075>
5. *Биттрих Г.И., Гайле А.А., Лемпе Д.* Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Биттрих Г.И., Гайле А.А., Лемпе Д. и др. Л.: Химия: Ленингр. отд-ние, 1987.
6. *Гайле А.А.* N-метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский. Санкт-Петербург: Химиздат, 2005
7. *Lei Z., Li C., Chen B.* Extractive distillation: a Review // *Sep. Purif. Review.* 2003. V. 32. № 2. P. 121.
8. *Kiss A.A.* Distillation: extractive distillation // *Molecular Sci. Chem. Eng.* 2013. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.05949-7>
9. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L. et al.* Review of extractive distillation: Process design, operation optimization and control // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
10. *Teng Z., Zhen S., Xiang Z., Rafiqul G., Kai S.* Optimal solvent design for extractive distillation processes: a multiobjective optimization-based hierarchical framework // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 15. P. 5777. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04245>
11. *Анохина Е.А.* Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. Тонкие химические технологии. 2013. Т. 8. № 5. С. 3.
12. *Momoh S.O.* Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes // *Sep. Sci. Technol.* 1991. V. 26. № 5. P. 729. <https://doi.org/10.1080/01496399108049911>
13. *Raeva V.M., Sazonova A. Yu.* Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. 2015. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
14. *Raeva V.M., Капранова А.С.* Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон–метанол // *Хим. пром-сть сегодня.* 2015. № 3. С. 33.
15. *Myul'khi E.P., Khristenko M.S., Andryukhova M.V.* Choice of an extractive separating agent for the 1-pentanol – cyclohexanone binary mixture // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. № 7. P. 1076 [Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андриюхова М.В. Выбор экстрактивного агента для 1-пентанол – циклогексанон бинарной смеси // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 7. С. 1086.] <https://doi.org/10.1134/S1070427206070068>

16. Song Y., Du Y., Wang R., Hongze Y. et al. Vapor–liquid equilibria and conceptual design of extractive distillation for separating ethanol and ethyl propionate // *J. Chem. Eng. Data*. V. 65. № 7. P. 3428. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01162>
17. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / Л.: Химия, 1971.
18. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. № 5. P. 507. [Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И. Экстрактивная ректификация бинарных азеотропных смесей // *Теорет. основы хим. технологии*. 2008. Т. 42. № 5. С. 521.] <https://doi.org/10.1134/S0040579508050059>
19. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W.A. Systematic synthesis framework for extractive distillation processes // *Chem. Eng. Res. Des.* 2008. V. 86. № 7. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.01.008>
20. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // *Chem. Eng. Communications*. 2010. V. 197. № 7. P. 901. <https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
21. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform–methanol–tetrahydrofuran mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. № 3. P. 30. [Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ–метанол–тетрагидрофуран // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 3. С. 30.] <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
22. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // *Fine Chemical Technologies*. 2022. V. 17. № 2. P. 87. [Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // *Тонкие химические технологии*. 2022. Т. 17. № 2. С. 87.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
23. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 1903. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6)
24. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
25. Wang Yi., Bu G. Geng X., Zhu Z., et al. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation // *J. Cleaner Production*. 2019. V. 218. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.324>
26. Raeva V.M., Dubrovskii A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol–tetrahydrofuran–water mixtures // *Fine Chem. Techn.* 2020. V. 15. № 3. P. 21. [Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол–тетрагидрофуран–вода // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 21.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>
27. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X. et al. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene–methanol–water // *Chem. Eng. Transactions*. 2017. V. 61. P. 763. <https://doi.org/10.3303/CET1761125>
28. Yang A., Su Y., Shi T. et al. Energy-efficient recovery of tetrahydrofuran and ethyl acetate by triple-column extractive distillation: entrainer design and process optimization // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022. V. 16. P. 303. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2044-z>
29. Shi X., Zhu X., Zhao X., Zhang Z. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture // *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. V. 137. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.015>
30. Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water–formic acid–acetic acid mixtures in the presence of sulfolane // *Fine Chemical Technologies*, 2019. V. 14. № 4. P. 24. [Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода–муравьиная кислота–уксусная кислота в присутствии сульфолана // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. № 4. С. 24.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
31. Yang A., Zou H., Chien I-L., Wang D. et al. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multi-Azeotrope // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 7265. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00466>
32. 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120499>
33. Ma Z., Yao D., Zhao J., et al. Efficient recovery of benzene and n-propanol from wastewater via vapor recompression assisted extractive distillation based on techno-economic and environmental analysis // *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. V. 148. P. 462. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.033>
34. Shan B., Zheng Qi, Chen Z., Shen Y. et al. Dynamic control and performance comparison of conventional and dividing wall extractive distillation for benzene/isopropanol/water separation // *J. Taiwan Institute of Chem. Engineers*. 2021. V. 128. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.005>
35. Yang A., Chun W., Sun S., Shi T. et al. Dynamic study in enhancing the controllability of an energy-efficient double side-stream ternary extractive distillation of acetonitrile/methanol/benzene with three azeotropes // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 242. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116830>
36. Zhao, Y., Zhao, T., Jia, H. et al. Optimization of the composition of mixed entrainer for economic extractive distillation process in view of the separation of tetrahydrofuran/ethanol/water ternary azeotrope // *J. Chem. Technol. Biotechnology*. 2017. V. 92. № 9. P. 2433. <https://doi.org/10.1002/jctb.5254>
37. Zhao Y., Kang Ma, Bai W., Du D. et al. Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process

- by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol // *Energy*. 2018. V. 148. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
38. *Berg L., Yeh An-I., Ratanapupetch P.* The recovery of ethyl acetate by extractive distillation // *Chem. Eng. Communications*. 1985. V. 39. P. 193.
<https://doi.org/10.1080/00986448508911670>
39. *Berg L., Yeh An-I.* The breaking of ternary acetate-alcohol-water azeotropes by extractive distillation // *Chem. Eng. Communications*. 1986. V. 48. P. 93.
<https://doi.org/10.1080/00986448608911779>
40. *Raeva V.M., Stoyakina I.E.* Selecting extractive agents on the basis of composition – excess Gibbs energy data. // *Russian J. Physical Chem. A*. 2021. T. 95. № 9. С. 1779. [*Раева В.М., Стоякина И.Е.* Выбор экстрактивных агентов с использованием данных состав – избыточная энергия Гиббса // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 9. С. 1320.]
<https://doi.org/10.31857/S004445372109020X>
41. *Solimo H. N., Gomez Marigliano A.C.* Excess properties and vapor-liquid equilibrium data for the chloroform + tetrahydrofuran binary system at 30 °C // *J. Solution Chem*. 1993. V. 22. № 10. P. 951.
<https://doi.org/10.1007/bf00646606>
42. *Nagata I., Kawamura Y.* Excess thermodynamic functions and complex formation in binary liquid mixtures containing acetonitrile // *Fluid Phase Equil.* 1979. V. 3. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80023-0)
43. *Govindan A.P., Varma Y.B.G., Ananth M.S.* Isothermal (vapor + liquid) equilibria of four binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. V. 16. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90068-5)
44. *Lazarte M., Gomez Marigliano A.C., Solimo H.N.* Excess molar volume, viscosity, and molar refraction deviations, and liquid-vapor equilibrium at 303.15 K for chloroform + acetonitrile binary mixture. An infrared study // *J. Solution Chemistry*. 2004. V. 33. № 12. P. 1549.
<https://doi.org/10.1007/s10953-004-1393-9>
45. *Gmehling J., Böls R.* Azeotropic data for binary and ternary systems at moderate pressures // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1021/je950228f>
46. *Огородников С.К., Лестева Т.М. и др.* Азеотропные смеси. Справочник / Под ред. В. Б. Когана. Химия, Л., 1971.
47. *Сусарев М.П.* Тройные азеотропные системы / Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С., Эйзен О.Г. АН ЭССР. Ин-т химии. Таллин: Валгус, 1973.
48. *Frolkova A.V., Fertikova V.G., Rytova E.V., Frolkova A.K.* Evaluation of the adequacy of phase equilibria modeling based on various sets of experimental data. *Fine Chemical Technologies*. 2021. V. 16. № 6. P. 457. [*Фролкова А.В., Фертикова В.Г., Рытова Е.В., Фролкова А.К.* Оценка адекватности моделирования фазовых равновесий на основе различных наборов экспериментальных данных. Тонкие химические технологии. 2022. Т. 16. № 6. С. 457.]
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-457-464>
49. *Свентославский В.В.* Азеотропия и полиазеотропия / Перевод с англ. Мозжухина А.С.; Под ред. канд. техн. наук Л.А. Серафимова Москва: Химия, 1968.
50. *Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al.* Isobaric Vapor-liquid equilibrium data for two binary systems n-hexane + 1,2-dimethoxyethane and methylcyclopentane + 1,2-dimethoxyethane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 2018. V. 63. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00802>
51. *Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al.* Vapor-liquid equilibria and conceptual design of extractive distillation for separating ethanol and ethyl propionate. *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. № 7. P. 3428.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01162>
52. *Herington E.F.G.* Tests for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. *J. Inst. Petrol.* 1951. V. 37. P. 457.
53. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989. [*Walas S.* Phase Equilibria in Chemical Engineering Butterworth-Heinemann. 1985.]

АКАДЕМИК ЦИВАДЗЕ АСЛАН ЮСУПОВИЧ – ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЕНЫЙ ХИМИК И ТВОРЧЕСКИЙ ОРГАНИЗАТОР НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

DOI: 10.31857/S0040357123010165, EDN: BRPWHY

Академик Цивадзе Аслан Юсупович



20 января 2023 года исполняется 80 лет академику Российской академии наук Аслану Юсуповичу Цивадзе, заместителю Президента РАН, члену Президиума РАН, Президенту Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Руководителю Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН, Председателю научного совета РАН по физической химии, заместителю председателя Научного совета РАН по материалам и наноматериалам, члену Бюро научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам, члену бюро Научно-издательского совета РАН, научному руководителю Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

Вся разносторонняя творческая научно-педагогическая деятельность А.Ю. Цивадзе связана с химией и науками о материалах. После окончания факультета химической технологии Тбилисского политехнического института в 1967 г. А.Ю. Цивадзе поступает в аспирантуру Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН; в 1970 г. успешно защищает кандидатскую диссертацию, а в 1979 г. докторскую диссертацию

на тему “Спектрохимия амидокомплексов металлов” по специальности неорганическая химия.

В 1982 году под руководством А.Ю. Цивадзе в ИОНХ РАН создается лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов.

С 2002 г. А.Ю. Цивадзе возглавляет ИФХ РАН, который в 2006 г. объединяется с институтом электрохимии РАН и становится Институтом физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

В России и за рубежом академик А.Ю. Цивадзе известен как крупный специалист в области координационной и супрамолекулярной химии, автор более 800 научных трудов, в том числе 12 книг, более 80 патентов, 19 аналитических обзоров.

Научная школа академика А.Ю. Цивадзе успешно развивает следующие направления исследований: синтез и физико-химическое исследование металлокомплексов с краун-лигандами и другими макроциклическими соединениями, спектрально-конформационный анализ краун-соединений; экстракционное разделение металлов и их изотопов с помощью краун-соединений; разработка методов синтеза краунфталоцианинатов и порфиринов металлов, изучение особенностей супрамолекулярной химии гетеротопных рецепторов на основе макроциклических соединений, разработка физико-химических основ создания ион-, газоселективных сенсоров, электрохромных материалов, материалов для нелинейной оптики, фотовольтаики и фоторефракции.

Под руководством А.Ю. Цивадзе разработан метод спектрально-конформационного анализа краун-соединений, позволяющий на основе данных ИК- и Раман спектров, квантово-химических расчетов определить геометрические параметры краун-соединений как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Синтезировано более 600 краун-соединений и установлены закономерности конформационных изменений краун-лигандов при комплексообразовании; предложен принципиально новый конформационный подход к модификации свойств макрогетероциклических соединений, в основе которого лежит направленное изменение конформационного равновесия, а как следствие, комплексообразующих и ион-селективных свойств краун-лигандов. Разработанные принципы молекулярного стереодизайна краун-соединений позволяют проводить

целенаправленный поиск высокоселективных экстракционных систем для разделения изотопов.

В результате предложены новые методы разделения изотопов лития, магния, кальция и калия с помощью краун-соединений; созданы физико-химические основы экологически безопасных, энергосберегающих технологических процессов разделения близких по свойствам веществ с помощью краун-соединений.

Важный этап научных исследований академика А.Ю. Цивадзе: развитие нового направления координационной и супрамолекулярной химии макроциклических соединений – гетеротопные тетрапиррольные соединения – от химического синтеза до материалов. Академиком А.Ю. Цивадзе и его сотрудниками впервые осуществлено систематическое исследование особенностей координационной и супрамолекулярной химии комплексов р-, d- и f-переходных металлов с краунфталоцианиновыми лигандами. Предложены и реализованы методы синтеза гетеролептических сэндвичевых бис- и трисфталоцианинатов редкоземельных элементов, содержащих незамещенный и краунзамещенный фталоцианиновые, а также порфириновые лиганды. Разработанная методология высокоэффективного синтеза краунфталоцианинатов являются основой для развития теории и практики направленного получения краун-замещенных фталоцианинатов заданного строения, и, как следствие, заданных свойств.

Проведено систематическое спектральное исследование процессов катион-индуцированной агрегации краунфталоцианинатов металлов, на основе которого выявлены закономерности образования супрамолекулярных ансамблей различной архитектуры. Полученные результаты имеют важное значение для практического применения краунфталоцианинатов в современных технологиях. Выявленные закономерности образования супрамолекулярных ансамблей на основе краунфталоцианинатов позволяют управлять процессом супрамолекулярной сборки различной архитектуры композитов с целью создания на их основе материалов для полупроводниковой техники, сенсоров и электрохромных устройств, ион-селективных электродов и нелинейной оптики. Супрамолекулярные полимерные композиты на основе тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения(II) и галлия(III), характеризующиеся высокими значениями оптической нелинейности третьего порядка, позволят создать микронной толщины фоторефрактивные слои для усиления информационных лазерных лучей оптического и ближнего инфракрасного диапазона. Указанные слои перспективны для телекоммуникационных технологий и медицинской диагностики. Благодаря этим исследованиям возможна разработка технологии получения материалов для оптических компьютеров, а именно для усиления информационных лазерных лучей и в качестве энергонезависимых элементов памяти.

Под руководством А.Ю. Цивадзе для разработки высокочувствительных, стабильных и высокоэффективных молекулярных машин и переключателей предложен новый принцип создания стабильных и эффективных наноэлектромеханических систем (“наномускул”) на основе новых бискраунфталоцианинатов лантанидов с высоким быстродействием. Предложены оригинальные синтетические подходы, позволяющие получать “библиотеки” новых полифункциональных гомо- и гетеролептических комплексов редкоземельных элементов с макроциклическими тетрапиррольными соединениями, для создания на их основе молекулярных устройств – наносенсоров и элементов наноэлектроники. Впервые установлен для монослоев Ленгмюра двухпалубного краун-фталоцианината церия, эффект индуцированного ориентацией редокс-переключения, состоящего в управляемом обратимом переносе электрона между металлоцентром и лигандом.

В настоящее время под руководством А.Ю. Цивадзе успешно ведутся научно-исследовательские работы по следующим инновационным направлениям: электронно-лучевая конверсия попутных нефтяных газов, биомассы и отходов; создание топливных элементов и литиевых аккумуляторов нового поколения; разработка принципиально новых моделей органических светодиодов и преобразователей солнечной энергии, фоторефрактивных материалов, молекулярных переключателей и сенсоров, элементов памяти молекулярных компьютеров, сорбционных материалов и др. Для обеспечения технологического суверенитета России, особое значение имеет разработка методов селективного извлечения лития из рассолов, геотермальных вод, рудных ископаемых и отходов; экологически безопасный и экономически эффективной технологии переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов с селективным извлечением лития и других ценных металлов; созданы новые поверхностно активные вещества из белоксодержащих отходов для очистки осадков очистных сооружений и создания эффективных чистящих, моющих и бактерицидных веществ различного назначения.

Важнейшие результаты научных исследований А.Ю. Цивадзе отмечены рядом государственных премий и наград:

премия Совета Министров СССР первой степени (Новые вещества и материалы для электроники, 1975 г.),

медаль “За трудовые отличия” Указ Президиума Верховного Совета СССР (1986 г.),

Государственная премия Грузии (1998 г.),

Государственная премия Российской Федерации (Краун-соединения в химии и технологии, 2000 г.),

Орден Дружбы, Указ Президента Российской Федерации (2000 г.),

премия правительства Российской Федерации в области науки и техники (Тетрапиррольные соединения для технических целей, 2002 г.),

Орден Чести. За научные и трудовые заслуги, Распоряжение Президента Грузии (2003 г.),

Орден Почета. Указ Президента Российской Федерации (2007 г.),

Золотая медаль Итальянского химического общества (2009 г.),

премия имени Л.А.Чугаева РАН за работы в области комплексных соединений (Координационные соединения металлов с краун-замещенными фталоцианиновыми лигандами, 2009 г.).

Премия Правительства РФ в области образования (учебник для ВУЗОВ “Неорганическая химия. Химия элементов”, 2010 г.),

Орден офицера академических пальм. Указ премьер-министра Французской республики (2016 г.),

Золотая медаль РАН и РХО имени Д.И. Менделеева (2018 г.),

Орден Александра Невского. Указ Президента Российской Федерации (2018 г.),

Медаль Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “За вклад в реализацию государственной политики в области научно-технологического развития”, (2021 г.).

Академик А.Ю. Цивадзе – творческий преподаватель, уделяющий большое внимание воспитанию талантливой научной молодежи, развитию высшего химического образования. Он является заведующим кафедрой неорганической химии Российского технологического университета, профессором МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И.Менделеева, почетным профессором Тайваньского технологического университета. Им подготовлены 4 доктора и 42 кандидата химических наук.

Большое внимание А.Ю. Цивадзе уделяет научно- организационной работе, являясь председателем научного совета ОХНМ РАН “Физическая Химия”; главным редактором журналов “Физикохимия поверхности и защита материалов”; “Электрохимия”; “Физическая химия”; членом редколлегий журналов: “Координационная химия”, “Химическая технология”; председателем ученого совета и диссертационного советов ИФХЭ РАН.

Многие годы А.Ю. Цивадзе являлся членом Президиума Российского химического общества им. Д.И Менделеева, а в 2012 г. избран Президентом РХО. Начиная с 1975 г. А.Ю. Цивадзе активно участвует в организации и проведении Менделеевских съездов по общей и прикладной химии, привлекая к участию в работе Менделеевских съездов, выдающихся всемирно известных ученых химиков, являясь главным ученым секретарем, а в 2007, 2011, 2016 и 2019 г. заместителем председателя организационного комитета и председателя программного комитета.

Ежегодно академик А.Ю. Цивадзе руководит организацией конференций и школ молодых ученых в области физической и координационной химии.

А.Ю. Цивадзе активно организует международное сотрудничество ученых РАН: руководит исследованиями ИФХЭ РАН в рамках Европейской исследовательской ассоциации “Супрамолекулярные системы в химии и биологии” (“SupraChem” – 2005–2012 гг.), международными проектами ARCUS (Action en Region de Cooperation Universitaire et Scientifique) Франция (Бургундия) – Россия (2007–2011 гг.), и Франция (Эльзас) – Россия – Украина (2007–2011 гг.). Академик А.Ю. Цивадзе является соручководителем Российско-Французской лаборатории LAMREM, “Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе” (2010–2018) и SENA “Перспективы разделения элементов” (2010–2018). В 2016 году указом Премьер министра Французской Республики за заслуги в области образования и науки академику Цивадзе Аслану Юсуповичу было присвоено почетное звание офицера французского национального Ордена Академических пальм (officier dans l’Ordre national des Palmes Academiques).

Академик А.Ю. Цивадзе – ученый с мировым именем, постоянно находится в авангарде научно-технологического прогресса. Только в последние годы под его руководством осуществляются работы по созданию практической реализации нового класса энергетических материалов – энергетических нанокompозитов с управляемой реакционной способностью; сорбентов нового поколения для создания газовых аккумуляторов; технологиям переработки радиоактивных отходов; применению радионуклидов для ядерной медицины.

Важнейшей отличительной чертой академика А.Ю. Цивадзе как руководителя больших научных коллективов, является большое внимание к личным проблемам его сотрудников и искреннее желание оказать практическую помощь любому сотруднику в оптимальном решении возникающих трудностей.

Коллеги – ученые-химики, химико-технологии, металлургии и материаловедения в день 80-летнего юбилея желают академику А.Ю. Цивадзе отменного здоровья, неиссякаемой энергии, новых научно-организационных инициатив, высокой результативности новаторских научных исследований в области химии и наук о материалах на благо обеспечения технологического суверенитета, устойчивого научно-технологического и социально-экономического развития великой России.

Академик РАН Н.Т. Кузнецов

Академик РАН Б.Ф. Мясоедов

Академик РАН Л.И. Леонтьев

Академик РАН В.П. Мешалкин

Академик РАН О.И. Койфман

Член-корреспондент РАН А.К. Буряк