

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 3

Май - Июнь 2023



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 3, 2023

Изотопные эффекты воды в равновесиях жидкость—пар при переходе к водно-неэлектролитному растворителю	
<i>А. К. Лященко, А. В. Полковниченко, Н. Н. Кулов</i>	249
Расчет плотности морской воды	
<i>А. В. Очкин, Н. Н. Кулов</i>	252
Очистка от трития газовых потоков рабочих помещений ядерных объектов	
<i>М. Б. Розенкевич, Н. Н. Кулов, Ю. С. Пак, А. Н. Букин, В. С. Мосеева, С. А. Марунич</i>	257
Исследование влияния коэффициента теплопроводности фосфатного рудного сырья на эффективность химико-энерготехнологического процесса обжига в динамической плотной многослойной массе	
<i>В. П. Мешалкин, В. А. Орехов, М. И. Дли, В. И. Бобков</i>	266
Кинетика ультразвукового растворения порошка оксида металла для разных пространственных сочетаний области кавитации и акустического течения Экарта	
<i>О. М. Градов, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	273
Фрактальный анализ влияния диоксидов титана на биологические свойства бионеорганических композиционных материалов	
<i>В. П. Мешалкин, О. Б. Бутусов, А. Г. Колмаков, М. А. Севостьянов, Т. Б. Чистякова</i>	284
Паровой риформинг этана в мембранном реакторе с никелевым катализатором при высоких температурах	
<i>В. Н. Бабак, Л. П. Диденко, Л. А. Семенцова, Ю. П. Квурт</i>	292
Прочностные характеристики полимерных композитов с разными типами дисперсных структур, наполненные крупными и макро-частицами	
<i>К. И. Харламова, И. Д. Симонов-Емельянов, Ю. М. Максимова, Г. И. Ездаков</i>	309
Об оценках интенсификации конвективного теплообмена	
<i>А. А. Коноплев, Б. Л. Рытов, Ал. Ал. Берлин, С. В. Романов</i>	317
Прогнозирование нанофильтрационной очистки промышленных растворов от ионов металлов на основе теорий конвективной диффузии и гидродинамики	
<i>С. И. Лазарев, Д. Н. Протасов, О. А. Абоносимов, Д. С. Лазарев, К. В. Шестаков</i>	325
Технология спекания фосфорита с КОН	
<i>В. М. Скачков</i>	335
Особенности кинетики уплотнения композиционного материала на основе политетрафторэтилена в режиме постоянной скорости плунжера пресса	
<i>А. М. Столин, Л. С. Стельмах</i>	340
Аксиома неоднородности и обобщенный закон сохранения и превращения энергии	
<i>И. Н. Дорохов</i>	346
Памяти профессора Валерьяна Николаевича Блиничева	358

УДК 66.096.3

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДЫ В РАВНОВЕСИЯХ ЖИДКОСТЬ–ПАР ПРИ ПЕРЕХОДЕ К ВОДНО-НЕЭЛЕКТРОЛИТНОМУ РАСТВОРИТЕЛЮ

© 2023 г. А. К. Лященко^{а, *}, А. В. Полковниченко^{а, **}, Н. Н. Кулов^а

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

*e-mail: aklyas@mail.ru

**e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В растворах неэлектролитов присутствует единая сетка водородных связей, включающая молекулы растворенных веществ, связанную воду, объемную воду и гидратные оболочки молекул в растворе. При определенных условиях должны существовать корреляции объемных свойств жидкой смеси и коэффициента разделения изотопных форм воды между жидкой и паровой фазами. Смещение изотопного равновесия в системе жидкость–паровая фаза для воды при переходе от воды к растворам неэлектролитов связано с нарушением степени связанности и структурированности воды смешенного растворителя. На примере растворов мочевины показано, что этот эффект может быть одним из основных и может определять увеличение коэффициентов разделения изотопных форм воды при переходе от воды к раствору.

Ключевые слова: разделение изотопов, дейтерий, протий, структура воды, мочевины, коэффициент разделения

DOI: 10.31857/S0040357123030107, EDN: RPGNOS

ВВЕДЕНИЕ

Выбор смешенного растворителя составляет важную часть процессов очистки веществ, получения материалов или полупродуктов синтеза с заданными свойствами. Большинство работ в области разделения изотопов с использованием дополнительных веществ посвящено прямому определению изотопных эффектов и только в некоторых из них затронуты проблемы гидратации. Используемые при этом физико-химические критерии разделения веществ базируются на эффектах высаливания и всаливания. Если для водных растворов электролитов подобные грубые ограничения часто позволяют все же отразить реальный механизм процесса, то для водных растворов неэлектролитов вопрос должен быть поставлен шире. Водные системы имеют специфику, связанную с существованием исходной или преобразованной структуры воды в растворах довольно широкой области концентраций [1]. В первую очередь она определяется разным влиянием полярных или неполярных групп второго компонента, определяющим его гидрофильную или гидрофобную гидратацию.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Влияние полярных групп второго компонента смешанного водно-неэлектролитного растворителя с разными водородными связями достаточно сильно отличается между собой. В случае растворов с примесями третьего компонента, для которых рассматривается его распределение между жидкой и паровой фазой, присутствуют две главных гидратационных составляющих. Первый эффект определяется заменой единичных связей метки третьего компонента с водой на более сильные или более слабые связи с другими молекулами. Второй эффект отражает структурно-кинетические изменения самой воды в исходных двойных системах, реализующиеся в процессе гидратации [2]. Нарушение исходной сетки водородных связей молекул воды в таких системах должно приводить к усилению взаимодействий молекул воды с неэквивалентными частицами. Такой добавочный гидратационный процесс в растворе должен увеличивать коэффициент распределения третьего компонента с паровой фазой.

Предельный вариант указанных изменений может быть рассмотрен на примере растворов, где в качестве третьего компонента выступают дейтероаналоги воды. Это соответствует минимальному собственному воздействию на структуру воды.

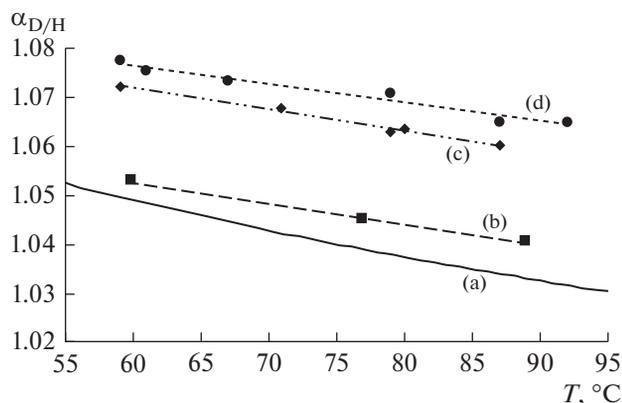


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения изотопов водорода воды между паровой и жидкой фазами $\alpha_{D/H}$ от температуры T . (a) — вода ([11]); (b) — 3 моляльный раствор мочевины ([6]); (c) — 7 моляльный раствор мочевины ([6]); (d) — 9 моляльный раствор мочевины ([6]).

Исходный коэффициент распределения этих форм при переходе в паровую фазу должен меняться в смешанных растворителях. Характерный пример отличий представляют растворы мочевины. Здесь присутствуют два эффекта. Первый из указанных эффектов определяется более прочными связями при замене связей с водой на связи с молекулами мочевины (достаточно общий случай изотопных эффектов). Второй возможный случай отражает структурно-кинетические изменения самой воды в растворах мочевины. Как известно, молекулы мочевины представляют один из самых сильных нарушителей структуры воды [3, 4]. Эти нарушения исходной сетки связей должны приводить к усилению связей молекул воды с молекулами третьего компонента. Такой добавочный гидратационный процесс должен приводить к увеличению коэффициента распределения метки с паровой фазой. В работах [5–10] экспериментально были изучены распределения изотопов воды между жидкой и паровой фазами в тройной системе с молекулами мочевины. Они растут при переходе от воды к раствору. При этом растворы мочевины явно отличаются от других систем и представляют максимальные эффекты. Можно ожидать, что в этом случае реализуется добавочный вариант гидратационных изменений, когда замещенные изотопные формы увеличивают свою гидратацию в растворе за счет нарушения исходной сетки водородных связей в системе вода–вода. Этот эффект должен увеличиваться при понижении температуры, когда структура исходной воды и нарушающий эффект мочевины более выражены. Или, фактор структурно кинетических изменений воды под действием мочевины с ростом температуры пропадает, что соответствует с общей изложенной теорией. Как видно из рис. 1

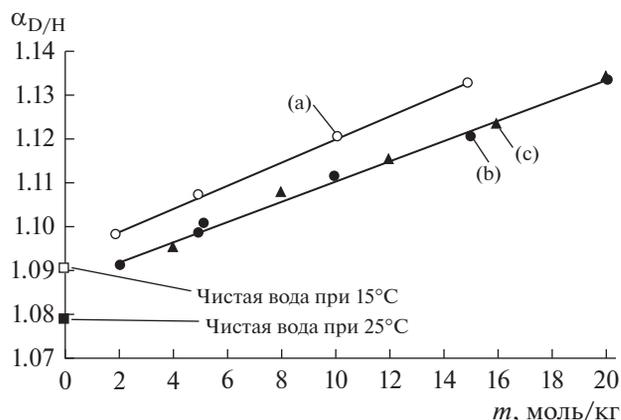


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения изотопов водорода воды между паровой и жидкой фазами $\alpha_{D/H}$ от моляльности m раствора карбамида при 15 и 25°C. (a) — при 15°C по данным работы [9]; (b) — при 25°C по данным работы [9]; (c) — при 25°C по данным работы [5]; $\alpha_{D/H}$ для чистой воды из работы [11].

и рис. 2, это действительно так. Коэффициент разделения пары дейтерий (D)—протий (H) падает с увеличением температуры [6] и растет с увеличением концентрации мочевины [5, 6, 9].

Насколько сильно указанная структурно-кинетическая составляющая задействована в процессах разделения могло бы быть выделено в рядах подобранных водно-неэлектролитных систем, в разной степени изменяющих исходную структуру воды в растворе. К сожалению, такие систематические измерения пока отсутствуют. В то же время ясно, что наличие гидрофобной гидратации за счет неполярных групп молекул должно снижать процесс разделения. Полярные взаимодействия второго компонента будут определять изменения сходные с растворами мочевины (возможно в меньшей степени). В результате возможны эффекты, определяющие направленное изменение системы и регулирующие процесс разделения через воздействие на структурно-кинетические свойства воды растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше соображения основываются на том, что при рассмотрении процесса перехода необходимо учитывать структуру воды в растворе. Можно выделить случаи, когда на изотопные эффекты будет преобладать влияние либо собственное гидратационное взаимодействие, либо структуры объемной жидкой фазы. Чем больше гидратация в растворе и меньше структурированность (или связанность) воды, тем больше должен быть эффект, оказываемый на величину коэффициента распределения изотопов между

паровой и жидкой фазами. Это приводит к изменению характера гетерогенных равновесий.

Таким образом, для описания определяющих физико-химических критериев нужно принять во внимание следующие важнейшие предпосылки. Во-первых, следует учесть различие в гидратации и динамике растворенных веществ в гидратных оболочках молекул; во-вторых, различие в изменении состояния молекул растворенных веществ в результате образования новых молекулярных связей и новых пространственно-энергетических соответствий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

D	дейтерий
H	протий
T	температура, °C
m	моляльность раствора, моль/кг
α	коэффициента разделения между паровой и жидкой фазами

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyashchenko A.K.* Structure and Structure-Sensitive Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes and Nonelectrolytes. In: *Advances in Chemical Physics*, W. Coffey (Ed.). 2007. P. 379–426
2. *Лященко А.К., Серебрянников Г.М., Тараненко Н.П.* Температурная зависимость сокристаллизации солей из водных растворов // *Журн. неорганической химии*. 1982. Т. 27. С. 1895–1902
3. *Frank H.S., Franks F.* Structural Approach to the Solvent Power of Water for Hydrocarbons; Urea as a Structure Breaker // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 4746–4757. <https://doi.org/10.1063/1.1668057>
4. *Lyashchenko A.K., Donyashev V.S., Zasetsky A.Yu.* Effects of concentration on the microwave dielectric spectra of aqueous urea solutions // *Russian J. Physical Chemistry A*. 2017. V. 91. P. 887–893. <https://doi.org/10.1134/S0036024417050168>
5. *Kakiuchi M.* Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HDO, and D₂O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 200. V. 64. P. 1485–1492. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00281-1)
6. *Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Voshkin A.A., Magomedbekov E.P.* Distribution of Hydrogen Isotopes between Phases at Vapor–Liquid Equilibrium in Aqueous Salt Solutions // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. P. 132–138. [*Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П.* распределение изотопов водорода между фазами при парожидкостном равновесии водных солевых растворов // *Теорет. основы хим. техн.* 2020. Т. 54. № 1. С. 3–9] <https://doi.org/10.1134/S0040579520010108>
7. *Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Voshkin A.A., Magomedbekov E.P.* Studying the Kinetics of Mass Transfer in the Distillation of Water Hydrogen Isotopes in the Presence of Urea // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. P. 207–214. [*Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Кисель А.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П.* Исследование кинетики процесса массообмена при ректификации изотопов водорода воды в присутствии карбамида // *Теорет. основы хим. техн.* 2021. Т. 55. № 2. С. 135–142] <https://doi.org/10.1134/S0040579521020044>
8. *Pokalchuk V.S., Magomedbekov E.P., Rastunova I.L., Chebotov A.Yu., Kulov N.N.* Estimation of the Separation Coefficient of Oxygen Isotopes in Aqueous Salt Solutions // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. P. 1127–1130. [*Покальчук В.С., Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Кулов Н.Н.* Оценка величины коэффициента разделения изотопов кислорода в водных солевых растворах // *Теорет. основы хим. техн.* 2020. Т. 54. № 6. С. 663–667.] <https://doi.org/10.1134/S0040579520060184>
9. *Kakiuchi M., Matsuo S.* Fractionation of hydrogen and oxygen isotopes between hydrated and free water molecules in aqueous urea solution // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 4627–4632. <https://doi.org/10.1021/j100267a043>
10. *Jakli G., van Hook W.A.* Isotope effects in aqueous systems. 12. Thermodynamics of urea-h₄/water and urea-d₄/water-d₂ solutions // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3480–3493. <https://doi.org/10.1021/j150623a025>
11. *Horita J., Wesolowski D.J.* Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 3425–3437. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90096-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90096-5)

УДК 544.35.032.72

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2023 г. А. В. Очкин^а, *, Н. Н. Кулов^б, **^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: ochkinav@muctr.ru

**e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Предложено уравнение для расчета плотности многокомпонентных водных растворов электролитов и проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Установлено, что основной вклад в плотности растворов дают шесть солей: хлориды натрия, магния, кальция и калия, сульфат и бикарбонат натрия. Определены молярные объемы хлоридов магния и кальция, а также сульфата и бикарбоната натрия. На основании этих данных по молярным объемам и найденным ранее значений для хлоридов натрия и калия проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Полученное значение 1023.7 кг/м³ практически совпадает с имеющимся в литературе значением 1023.6 кг/м³, которая приводится для 25°C. Применяемая методика может быть использована для расчета плотности технологических растворов с различным солевым составом.

Ключевые слова: морская вода, солевой состав, кажущийся молярный объем, уравнение для расчета плотности, плотность растворов при 20°C

DOI: 10.31857/S0040357123030132, **EDN:** RPLEWY

ВВЕДЕНИЕ

Расчет равновесия в водных растворах обычно проводится с помощью термодинамических активностей. Во многих случаях технологические растворы представляют собой смесь электролитов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов расчета свойств смешанных электролитов, применяемых в технологии.

Как правило, при расчете активности электролитов применяют молярные концентрации, для вычисления которых необходимо использовать данные о плотностях растворов. Для расчета плотностей смешанных растворов полезно использовать молярные объемы электролитов. Ранее в [1] было показано, что молярные объемы некоторых солей натрия, калия, в также хлорида стронция остаются постоянными до достаточно высоких концентраций. Это позволяет применять предлагаемый метод для расчета плотностей растворов. В данной работе в качестве примера предпринята попытка применить рассматриваемый метод для расчета плотности морской воды при 20°C на основании справочника [2] и сравнить полученное значение с литературными данными [3, 4]. Выбор системы связан с тем, что концентрация хлоридов в морской воде не велика, а влияние примесей карбонатов, сульфатов и бромидов на плотность может быть учтена. Таким образом данный метод будет проверен с точки зрения допустимых концентраций в растворе, при которых молярные объемы остаются постоянными.

Таким образом данный метод будет проверен с точки зрения допустимых концентраций в растворе, при которых молярные объемы остаются постоянными.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Процедура расчетов было следующей. Вначале определяли объем раствора V , включающего 1000 г воды и соответствующую молярную концентрацию соли

$$V = (1000 + mM)/d, \quad (1)$$

где m – молярная концентрация раствора, M – молярная масса растворенного вещества, d – плотность раствора в г/см³.

Затем рассчитывали кажущийся объем соли V_s

$$V_s = (V - V_0)/m, \quad (2)$$

где V_0 – объем 1000 г воды при 20°C, равный 1001.8 мл и вычисляли среднее значение V_{s0} по уравнению

$$V_{s0} = V_s a_w. \quad (3)$$

Значение плотности d_c определяли по уравнению

$$d_c = (1000 + mM)/[1001.8 + (V_{s0}/a_w)m]. \quad (4)$$

Более сложной задачей является определение плотности морской воды. Так как в этом случае в

Таблица 1. Морская вода (средний состав)

	Компонент	Ионная масса	Концентрация			
			г/кг [3]	моль/кг [3]	моль/кг [4]	г/кг
1	Cl ⁻	35.453	19.16	0.540	0.546	19.36
2	Na ⁺	22.99	10.68	0.465	0.469	10.79
3	Mg ²⁺	24.312	1.28	0.0526	0.0528	1.28
4	SO ₄ ²⁻	96.08	2.68	0.0278	0.0282	2.71
5	Ca ²⁺	40.08	0.41	0.0102	0.0103	0.41
6	K ⁺	39.10	0.395	0.0101	0.0102	0.40
7	C (inor)	–	0.0276	0.0023	0.00206	0.13
8	Br ⁻	79.91	0.0663	0.00083	0.000844	0.13
	Σ		34.7			35.14

Таблица 2. Состав солей морской воды

№	Соль	Молярная масса	Концентрация, моль/кг	Na ⁺	Cl ⁻
1	NaCl	58.45	0.4105	0.4105	0.4105
2	MgCl ₂	95.211	0.0528	–	0.1056
3	CaCl ₂	110.99	0.0103	–	0.0206
4	KCl	74.55	0.009356	–	0.009356
5	KBr	119.01	0.000844	–	–
6	Na ₂ SO ₄	142.04	0.0282	0.0564	–
7	NaHCO ₃	84.01	0.0021	0.0021	–
8	Σ		0.5140	0.4690	0.546

растворе будет смесь солей, то уравнение необходимо модифицировать к виду

$$d_c = (1000 + \sum m_i M_i) / [1001.8 + \sum (V_{s0i} / a_w) m_i]. \quad (5)$$

МОРСКАЯ ВОДА

Очевидно, что состав морской воды в разных морях отличается, поэтому приводимые в разных руководствах составы морской воды могут заметно различаться. В целом была принята соленость в 35 г/л с небольшим различием содержания солей, как это следует из [3, 4]. Ионный состав морской воды представлен в табл. 1.

Однако для проведения расчетов необходимо было определение условного состава солей. Результаты расчета представлены в табл. 2, при этом были использованы концентрации ионов из [4]. Следует отметить, что расчетная суммарная концентрация натрия в пределах погрешности вычислений совпала с экспериментальной.

Следующей задачей был расчет плотности растворов при 20°C, как в [2] с использованием раз-

мерности г/см³ или кг/л, тогда как в системе СИ плотность раствора определяется как кг/м³. Различие в 10³ раз будет учтено позднее. Так как для NaCl и KCl расчет плотности растворов был выполнен по процедуре, приведенной в [1], то таблицы плотностей растворов будут включать только растворы MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄ и NaHCO₃, а различием плотности растворов KBr и KCl пренебрегаем из-за малой концентрации бромидов. Кроме того можно считать, что для морской воды $a_w = 1$.

Расчет плотности морской воды проведен по уравнению (5) для $a_w = 1$, а основная величина 1.0237 и промежуточные результаты расчета представлены в табл. 4. В отличие от двух табл. 1 и 2 здесь также представлена вода. В четвертом столбце табл. 4 представлен состав числителя в уравнении (5). В пятом столбце представлены молярные объемы солей V_{0s} , приведенные в табл. 3 или ранее в [1]. В шестом столбце представлены величины, входящие в знаменатель уравнения (5). Здесь 1000 г воды соответствует объем 1001.8 мл, а суммарный объем равен 1011.1 мл. В седьмом

Таблица 3. Расчет плотностей водных растворов при 20°C

вес. % [2]	моль/л [2]	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d - d_c$	$(d - d_c)^2$
	MgCl ₂		$M = 95.211$		$V_{s0} = 19.87$ мл			
0	0	0.9982	0.0000	1001.8	1.000	0.9982		
0.5	0.053	1.0023	0.0592	1002.8	0.996	1.00219	9.90×10^{-5}	9.797×10^{-9}
1	0.106	1.0064	0.1186	1003.7	0.993	1.00618	2.08×10^{-4}	4.328×10^{-8}
2	0.213	1.0146	0.2401	1005.7	0.988	1.01420	3.69×10^{-4}	1.364×10^{-7}
3	0.322	1.0229	0.3634	1007.9	0.983	1.02235	5.07×10^{-4}	2.566×10^{-7}
4	0.433	1.0310	0.4897	1010.3	0.977	1.03062	4.17×10^{-4}	1.741×10^{-7}
5	0.546	1.0394	0.6190	1012.7	0.970	1.03901	4.13×10^{-4}	1.709×10^{-7}
6	0.66	1.0477	0.7505	1015.4	0.964	1.04744	2.67×10^{-4}	7.124×10^{-8}
7	0.776	1.0561	0.8851	1018.1	0.956	1.05598	1.15×10^{-4}	1.318×10^{-8}
8	0.894	1.0646	1.0229	1021.0	0.948	1.06461	-3.38×10^{-5}	1.146×10^{-9}
9	1.014	1.0731	1.1639	1024.0	0.939	1.07334	-2.75×10^{-4}	7.581×10^{-8}
10	1.136	1.0815	1.3075	1027.3	0.929	1.08215	-5.99×10^{-4}	3.590×10^{-7}
12	1.385	1.0988	1.6038	1034.2	0.906	1.09985	-1.03×10^{-3}	1.067×10^{-6}
14	1.641	1.1164	1.9146	1041.5	0.880	1.11757	-1.18×10^{-3}	1.394×10^{-6}
16	1.906	1.1342	2.2410	1049.7	0.848	1.13524	-1.08×10^{-3}	1.170×10^{-6}
18	2.178	1.1522	2.5826	1058.4	0.812	1.15237	-1.48×10^{-4}	2.203×10^{-8}
20	2.459	1.1707	2.9412	1067.7	0.769	1.16861	2.08×10^{-3}	4.333×10^{-6}
					δ	0.08%	$\Sigma(n = 16)$	9.298×10^{-6}
	CaCl ₂		$M = 110.99$		$V_{s0} = 22.43$ мл			
0.5	0.045	1.0023	0.0451	1002.7	0.995	1.00218	1.08×10^{-4}	1.164×10^{-8}
1	0.091	1.0065	0.0913	1003.6	0.992	1.00626	2.37×10^{-4}	5.637×10^{-8}
2	0.183	1.0148	0.1840	1005.6	0.987	1.01436	4.13×10^{-4}	1.705×10^{-7}
3	0.277	1.0232	0.2791	1007.6	0.983	1.02262	5.32×10^{-4}	2.833×10^{-7}
4	0.372	1.0315	0.3757	1009.8	0.978	1.03096	5.84×10^{-4}	3.406×10^{-7}
5	0.469	1.0400	0.4747	1012.2	0.973	1.03944	5.81×10^{-4}	3.371×10^{-7}
6	0.567	1.0486	0.5752	1014.5	0.968	1.04799	6.17×10^{-4}	3.810×10^{-7}
7	0.667	1.0572	0.6784	1017.1	0.963	1.05669	5.01×10^{-4}	2.509×10^{-7}
8	0.768	1.0659	0.7832	1019.7	0.957	1.06545	4.32×10^{-4}	1.866×10^{-7}
9	0.871	1.0747	0.8906	1022.5	0.951	1.07434	3.24×10^{-4}	1.050×10^{-7}
10	0.976	1.0834	1.0009	1025.5	0.944	1.08337	7.52×10^{-5}	5.661×10^{-9}
12	1.191	1.1014	1.2288	1031.8	0.929	1.10170	-2.91×10^{-4}	8.454×10^{-8}
14	1.412	1.1198	1.4662	1038.4	0.911	1.12027	-4.93×10^{-4}	2.430×10^{-7}
16	1.641	1.1385	1.7158	1045.6	0.891	1.13915	-6.07×10^{-4}	3.686×10^{-7}
18	1.878	1.1578	1.9781	1053.3	0.867	1.15817	-3.63×10^{-4}	1.317×10^{-7}
20	2.122	1.1775	2.2528	1061.6	0.839	1.17704	4.37×10^{-4}	1.907×10^{-7}
					δ	0.044%	$\Sigma(n = 16)$	3.147×10^{-6}
	Na ₂ SO ₄		$M = 142.04$		$V_{s0} = 18.49$ мл			
0.5	0.035	1.0027	0.0351	1002.3	0.998	1.00253	1.66×10^{-4}	2.745×10^{-8}
1	0.071	1.0073	0.0712	1002.8	0.996	1.00697	3.14×10^{-4}	9.869×10^{-8}
2	0.143	1.0164	0.1436	1004.0	0.994	1.01585	5.18×10^{-4}	2.688×10^{-7}
3	0.217	1.0256	0.2182	1005.3	0.991	1.02497	5.82×10^{-4}	3.390×10^{-7}
4	0.291	1.0348	0.2929	1006.5	0.989	1.03408	7.57×10^{-4}	5.733×10^{-7}

Таблица 3. Окончание

вес. % [2]	МОЛЬ/Л [2]	d , г/см ³	m , МОЛЬ/КГ	V , МЛ	a_w	d_c , г/см ³	$d - d_c$	$(d - d_c)^2$
5	0.367	1.0441	0.3700	1008.1	0.987	1.04343	6.85×10^{-4}	4.689×10^{-7}
6	0.445	1.0534	0.4494	1009.9	0.984	1.05304	3.59×10^{-4}	1.288×10^{-7}
7	0.524	1.0629	0.5301	1011.7	0.982	1.06277	1.17×10^{-4}	1.360×10^{-8}
8	0.604	1.0724	0.6122	1013.6	0.979	1.07262	-2.54×10^{-4}	6.434×10^{-8}
9	0.685	1.0818	0.6957	1015.7	0.976	1.08260	-7.55×10^{-4}	5.699×10^{-7}
10	0.768	1.0914	0.7818	1018.0	0.974	1.09285	-1.42×10^{-3}	2.003×10^{-6}
12	0.938	1.1109	0.9594	1022.8	0.968	1.11385	-2.95×10^{-3}	8.726×10^{-6}
14	1.114	1.1306	1.1457	1028.5	0.962	1.13567	-5.11×10^{-3}	2.612×10^{-5}
16	1.204	1.1505	1.2292	1020.9	0.959	1.14538	5.14×10^{-3}	2.643×10^{-5}
18	1.389	1.1709	1.4267	1027.1	0.953	1.16819	2.70×10^{-3}	7.306×10^{-6}
20	1.580	1.1915	1.6339	1034.1	0.946	1.19185	-3.95×10^{-4}	1.563×10^{-7}
					δ	0.21%	$\Sigma(n = 16)$	7.330×10^{-5}
NaHCO ₃		$M = 84.01$		$V_{s0} = 24.9$ МЛ				
0.5	0.06	1.0018	0.0602	1003.3	—	1.00175	4.11×10^{-5}	1.693×10^{-9}
1	0.12	1.0055	0.1206	1004.6	—	1.00530	1.86×10^{-4}	3.473×10^{-8}
1.5	0.18	1.0090	0.1811	1006.2	—	1.00885	1.31×10^{-4}	1.712×10^{-8}
2	0.241	1.0127	0.2428	1007.6	—	1.01246	2.17×10^{-4}	4.728×10^{-8}
2.5	0.302	1.0163	0.3048	1009.2	—	1.01606	2.03×10^{-4}	4.122×10^{-8}
3	0.364	1.0199	0.3679	1010.8	—	1.01973	1.28×10^{-4}	1.641×10^{-8}
3.5	0.426	1.0235	0.4313	1012.5	—	1.02340	5.26×10^{-5}	2.767×10^{-9}
4	0.489	1.0270	0.4960	1014.2	—	1.02713	-8.43×10^{-5}	7.106×10^{-9}
4.5	0.552	1.0306	0.5608	1016.0	—	1.03086	-2.22×10^{-4}	4.937×10^{-8}
5	0.616	1.0342	0.6270	1017.8	—	1.03466	-4.22×10^{-4}	1.784×10^{-7}
5.5	0.679	1.0378	0.6923	1019.6	—	1.03839	-5.63×10^{-4}	3.164×10^{-7}
6	0.714	1.0413	0.7276	1019.0	—	1.04040	9.20×10^{-4}	8.461×10^{-7}
					δ	0.036%	$\Sigma(n = 12)$	1.559×10^{-6}

Таблица 4. Расчет плотности морской воды при 20°C

	Компонент	m , МОЛЬ/КГ	mM	V_{0s} , МЛ	mV_{0s}	d , г/мл
1	H ₂ O	—	1000	—	1001.8	0.9982
2	NaCl	0.4105	23.994	17.42	7.1509	1.0149
3	MgCl ₂	0.0528	5.027	19.87	1.0491	1.0022
4	CaCl ₂	0.0103	1.143	21.5	0.2215	0.9991
5	KCl	0.0102	0.760	27.46	0.2801	0.9987
6	Na ₂ SO ₄	0.0282	4.006	18.49	0.5214	1.0017
7	NaHCO ₃	0.0021	0.176	24.9	0.0523	0.9983
8	Σ	0.5141	1035.1	—	1011.1	1.0237

столбце представлены результаты определения плотности морской воды, а также отдельных ее солей.

Полученная величина плотности морской воды 1.0237 г/см³ следует перевести в систему СИ — 1023.7 кг/м³ и она близка к величине 1023.6 кг/м³,

которая приводится для 25°C в [4] по данным [5, 6]. Для 0°C в [3] приводится значение 1.02813 или 1028.13 кг/м³. Процедура расчета плотности морской воды может быть применена для расчета плотности в различных моря с разным солевым составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено уравнение для расчета плотности многокомпонентных водных растворов электролитов и проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Установлено, что основной вклад в плотности растворов дают шесть солей: хлориды натрия, магния, кальция и калия, сульфат и бикарбонат натрия. Определены мольные объемы хлоридов магния и кальция и сульфата и бикарбоната натрия. На основании этих данных по мольным объемам и найденных ранее значений для хлоридов натрия и калия проведен расчет для плотности морской воды при 20°C. Полученное значение 1023.7 кг/м³ практически совпадает с имеющимся в литературе значением 1023.6 кг/м³, которая приводится для 25°C. Применяемая методика может быть использована для расчета плотности морской воды в других морях и с различным солевым составом.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>a</i>	термодинамическая активность
<i>c</i>	молярная концентрация, моль/л
<i>m</i>	моляльная концентрация, моль/кг
<i>d</i>	плотность раствора, г/см ³
<i>M</i>	молярная масса
<i>n</i>	число опытов
<i>V</i>	объем раствора, мл
δ	среднее квадратичное относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных, %

ИНДЕКСЫ ПОДСТРОЧНЫЕ

0	нулевое значение параметра
<i>c</i>	расчетные значения
<i>w</i>	вода
<i>i</i>	названия компонентов при их перечислении в формулах
<i>s</i>	соль (электролит)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулов Н.Н., Очкин А.В. Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 714.
2. CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. Ed. D.R. Lide. 2005.
3. Seawater. [Электронный ресурс]// Британская энциклопедия — Режим доступа: [//www.britannica.com](http://www.britannica.com). — (Дата обращения: 4.02.2022).
4. Seawater. [Электронный ресурс]// Википедия: свобод. энцикл. — Режим доступа: <https://en.wikipedia.org>. — (Дата обращения: 11.02.2022).
5. Nayar Kishor G., Sharqawy Mostafa H., Banchik Leonardo D., Lienhard V., John H. (July 2016). "Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence". Desalination. 390: 1–24. Цитир. по [4]. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.024>
6. "Thermophysical properties of seawater". Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology. Retrieved 24 February 2017.

УДК 544.582.2

ОЧИСТКА ОТ ТРИТИЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ РАБОЧИХ ПОМЕЩЕНИЙ ЯДЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2023 г. М. Б. Розенкевич^{а, *}, Н. Н. Кулов^б, Ю. С. Пак^а, А. Н. Букин^а,
В. С. Мосеева^а, С. А. Марунич^а

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

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

*e-mail: rozenkevich.m.b@muctr.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Рассматриваются методы удаления тритий содержащих соединений водорода из различных газовых потоков научных и промышленных объектов ядерной и термоядерной отраслей. Проведен анализ возможностей удаления из газового потока трития в виде водорода и сделано заключение о том, что эти методы могут применяться при малых потоках очищаемого газа. Для больших газовых потоков основными методами детритизации являются адсорбционный и фазовый изотопный обмен воды. Оба эти метода предусматривают предварительное каталитическое окисление тритий содержащих молекул до воды с последующим удалением из газа тритированной воды. Проведено сравнение основных технологических параметров этих методов и сделан вывод о больших преимуществах метода фазового изотопного обмена.

Ключевые слова: тритий, газовые потоки, методы удаления, водород, вода, адсорбция, фазовый изотопный обмен

DOI: 10.31857/S0040357123030156, **EDN:** RPMBVY

ВВЕДЕНИЕ

На ядерных объектах различного назначения технологические операции с тритий содержащими объектами должны проводиться в защитных боксах. Такие боксы, как правило, работают при давлении ниже атмосферного, что должно препятствовать попаданию трития в рабочее помещение. Инертная атмосфера в боксе создается за счет использования азота или аргона, при этом в зависимости от типа атмосферы концентрация кислорода в газе может варьироваться в широком диапазоне – от 0–100 ppm (аргоновый бокс) до 1 об. % (азотный бокс) [1]. Для обеспечения контроля концентрации трития в атмосфере бокса и ее поддержания на разрешенном уровне он снабжается системой детритизации (СДГ), через которую осуществляется циркуляция газа. Давление в боксе контролируется путем подачи в него свежего газа и одновременного удаления после системы детритизации части газа через другую систему очистки, обеспечивающую возможность его сброса в окружающую среду. Принципиальная схема многоступенчатой системы детритизации газовых потоков во всем тритий опасном объекте приведена на рис. 1.

Блок СДГ 1 предназначен для удаления трития из циркулирующего газового потока бокса. Для него характерны небольшие величины газового потока и степени детритизации. Степень детритизации газового потока, направляемого в блок СДГ 2, должна быть значительно выше, чтобы обеспечить его очистку до концентрации трития, разрешенной к сбросу в окружающую среду. Блок СДА, предназначенный для детритизации воздуха рабочего помещения, включается в работу в случае возникновения каких-либо нештатных ситуаций, сопровождающихся выбросом трития в помещение, рассчитан на детритизацию значительно больших потоков воздуха до уровня концентрации, разрешенной к сбросу.

В целом режим работы систем детритизации должен обеспечить выполнение норм, установленных Санитарными правилами и нормативами [2]. В соответствии с ними допустимая концентрация трития в воздухе рабочих помещений в виде молекул воды не должна превышать 0.44 МБк/м³, а в виде водорода – 4400 МБк/м³. Что касается воздуха и воды, сбрасываемых в окружающую среду, то для них нормативы следующие: воздух – 1900 Бк/м³ ([2], с. 53) вода – 7600 Бк/кг ([2], с. 60).

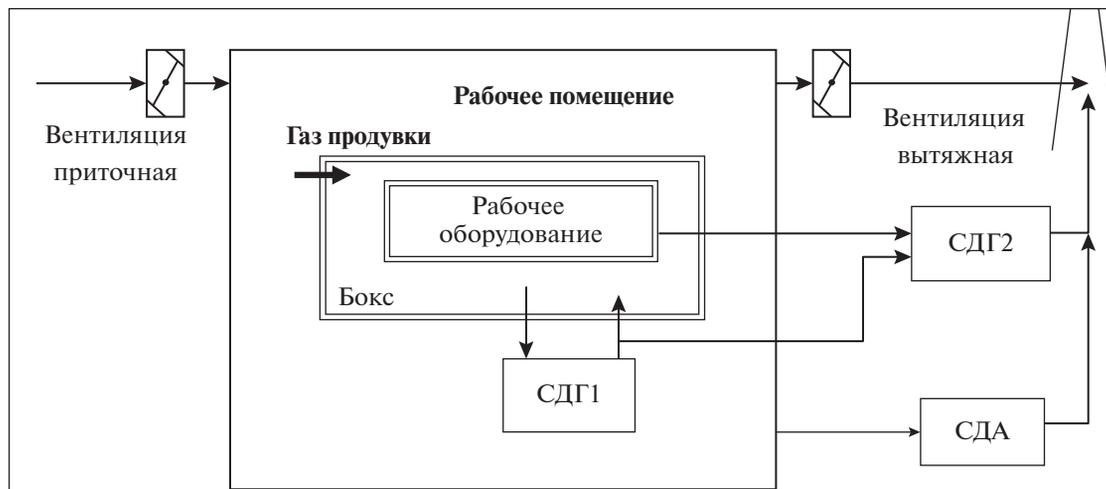


Рис. 1. Многоступенчатая система детритизации газовых потоков.

Для наглядности можно привести такой пример: если в невентилируемом рабочем помещении в открытом сосуде находится тритированная вода с величиной минимально значимой удельной активностью 1000 МБк/кг (определенной в [2]), то при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 50% концентрация трития в нем составит 9.4 МБк/м³, то есть в 21 раз выше допустимой для рабочего помещения и почти в 5000 раз выше разрешенной к сбросу в окружающую среду. Отсюда следует, что обеспечение тритиевой безопасности как в отношении к рабочим помещениям, так и к сбросам в окружающую среду, всегда является предметом особо внимания контролирующих органов.

УДАЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ТРИТИЯ В ВИДЕ ВОДОРОДА

Тритий в газовом потоке может быть в различных химических формах, наиболее вероятными из них являются водород, органические соединения и вода. Для удаления трития только в форме водорода из потоков инертных газов могут быть применены геттеры в виде гидридообразующих металлов или интерметаллидов (ИМС). Подроб-

ный обзор основных закономерностей их взаимодействия с водородом можно найти в [3]. В табл. 1 проведено сравнение свойств некоторых из них.

Из приведенных данных следует, что наиболее подходящими для удаления следовых количеств водорода из газового потока являются титан, уран и ИМС ZrCo. Для них характерны относительно высокая емкость по водороду и, главное, низкое давление гидридообразования при температурах, близких к комнатным. Однако, каждый из них имеет свои недостатки. Для титана недостатком является очень высокая температура десорбции водорода из гидрида, а также склонность к пассивации поверхности в присутствии кислорода и паров воды, что делает этот металл пригодным лишь для однократного использования с последующим захоронением. Недостатком урана является его высокая пирофорность при контакте с кислородом воздуха. Для ИМС ZrCo недостатком является реакция полного диспропорционирования при температуре десорбции (реакция 1)

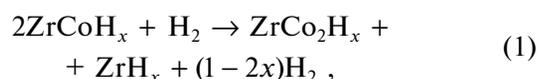


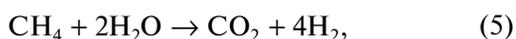
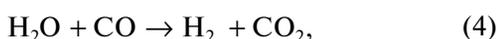
Таблица 1. Сравнение свойств Ti, U, Pd, ZrCo при их взаимодействии с водородом [4]

Металл или ИМС	Емкость по H ₂ , см ³ /г	Давление гидридообразования при 303 К, Па	Температура десорбции, К	Температура начала быстрого взаимодействия с воздухом, К
Ti	460	≈10 ⁻¹⁰	1200	—
U	150	≈10 ⁻⁴	670	303
Pd	60	3000	420	440
ZrCo	200	≈10 ⁻³	690	440

сопровождающаяся образованием гидрида циркония, связывающего водород практически необратимо [5].

Палладий, упомянутый в табл. 1, находит свое применение в случае, когда в газовых потоках тритий находится в разных химических формах. В этом случае с использованием каталитических реакторов все примеси предварительно переводятся в форму водорода, который далее выделяется из газового потока с использованием мембран на основе палладия. Такой метод детритизации газа разработан в Карлсруэ (Германия) [6], и Национальной лаборатории Лос-Аламос (США) [7].

Метод CAPRICE (CAlytic PuRifiCation Experiment) [6] основан на использовании известных в промышленности реакций паровой конверсии метана (реакция (5)) и реакция Будуара (реакция (3)):



В качестве катализатора процесса используется никель, который в ходе протекания процесса проникает в образующийся по реакции (6) углерод и это соединение само становится катализатором реакции (2) и способствует образованию монооксида углерода по реакции по реакции (3). Что касается реакции (6), то ее константа равновесия при высокой температуре мала и для увеличения выхода углерода в ней необходимо удалять из смеси водород, что и происходит с использованием мембраны из сплава палладия с серебром.

Установка в Карлсруэ использовала два каталитических реактора: один для разложения углеводородов (использовался метан как наиболее трудно окисляемый углеводород) и второй реактор, в котором проходила реакция разложения воды по реакции (4). В состав установки также входили два мембранных блока для выделения водорода.

Метод, разработанный в Лос-Аламосе был реализован в лаборатории в Саванна-Ривере для разложения до водорода тритированной воды. В установке PMR (Palladium Membrane Reactor [7]) использовался один каталитический реактор диаметром 90 мм и длиной 1.1 м, в котором проводили реакции (4) и (5). Палладиевая мембрана установлена вдоль слоя никелевого катализатора. Учтявая, что вследствие осаждения на нем углерода объем катализатор быстро растет, реактор должен иметь значительный свободный объем. Для эффективной работы реактора PMR требует-

ся непрерывный анализ и корректировка состава паро-газовой смеси на его входе.

Перечисленные методы удаления трития из газа в виде водорода имеют, однако, небольшую производительность. Например, круглосуточная работа реактора PMR в Саванна-Ривере позволяла перерабатывать 200 г воды, что эквивалентно 10 л/ч водорода. Это значит, что для очистки газовых потоков в сотни и тысячи м³ в час эти методы не применимы. Поэтому в настоящее время основным методом удаления трития из таких газовых потоков является каталитическое окисление органических соединений и водорода до воды с последующим удалением из газа тритированной воды.

УДАЛЕНИЕ ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ТРИТИЯ В ВИДЕ ВОДЫ

Процессу удаления тритированной воды из газовых потоков в общем случае предшествует каталитическое окисление в них тритированных молекул в виде водорода и органических соединений. Подробное рассмотрение вариантов каталитического окисления этих молекул не является предметом анализа в настоящей статье. Отметим, однако, некоторые публикации, в которых эти вопросы рассмотрены всесторонне и подробно [8–13]. В работах японских исследователей изучены эффективность использования для окисления водорода как гидрофобного катализатора, работающего при комнатной температуре [8], так и гидрофильного катализатора, работающего при температуре не ниже 500 К и способного к окислению не только водорода, но и метана [9]. В работах [10, 11] исследован процесс окисления водорода с использованием высокопористых блочно-ячеистых катализаторов, активным металлом в которых был либо палладий, либо платина. Работы [12, 13] посвящены рассмотрению проблемы окисления тритий содержащих соединений в каталитических реакторах в случае возникновения пожара и появления дымовых газов в очищаемом потоке.

Необходимо отметить, что перевод содержащегося в потоке газа трития из химической формы водорода в воду, безусловно, сопряжен с увеличением радиотоксичности газа. Как следует из приведенных во введении цифр, допустимая концентрация трития в виде воды в воздухе рабочих помещений в 10000 раз ниже допустимой концентрации в виде водорода, что, безусловно, повышает требования к герметичности всей последующей системы детритизации.

Простейшие способы удаления тритированной воды из газового потока были использованы при выводе из эксплуатации термоядерного реактора в Принстоне (США) [14]. В течение года че-

Таблица 2. Характеристики использованных систем детритизации газового потока [14]. Поток газа – по 6.5 м³/ч для каждой из систем, давление паров воды в нем – 0.996 кПа

Система	Барботер + холодильник	Холодильник + емкость	Адсорбер + емкость
Количество воды, $\tau = 0$, кг	114	0	0
Количество воды, $\tau = 12$ мес., кг	528	396	468
Концентрация трития в воде, $\tau = 12$ мес., Ки/кг	0.307	0.367	0.368
Доля собранного из газа в воде трития, $\tau = 12$ мес., Ки	0.92	0.87	≈ 1
Концентрация трития в газе, $\tau = 12$ мес., мКи/м ³	0.367	0.44	0.04
Степень детритизации газа	$\geq 150-8.2^*$	6.8	75

* Степень детритизации уменьшается по мере накопления в барботере трития.

рез каждую из трех независимых систем детритизации пропускали поток воздуха в 6.5 м³/ч с относительной влажностью 40% при температуре 294 К и концентрацией НТО 3 мКи/м³. Первая система состояла из барботера с начальным объемом природной воды около 114 л и холодильника-конденсатора, охлажденного до температуры 255 К. Во второй системе поток газа сразу направляли в холодильник-конденсатор ($T = 255$ К), а образующийся конденсат собирали в емкости. В третьей системе вместо холодильника-конденсатора использовали адсорбер с сорбентом, обеспечивающим точку росы осушаемого газа 230 К.

В табл. 2 приведены основные характеристики, полученные для всех трех использованных систем детритизации. Как видно, для использованных систем степень детритизации невелика, а концентрация трития в газовом потоке, прошедшем через систему детритизации, даже для наиболее эффективной системы очистки (адсорбер + емкость) в несколько раз превышает уровень концентрации, разрешенный для воздуха в рабочих помещениях (1.5 против 0.44 МБк/м³).

Анализ приведенных данных показывает также, что температурные параметры для газового потока на выходе холодильника и адсорбера выше заданных, что ведет к уменьшению степени детритизации по сравнению с расчетной: для системы 2 при температуре газа после холодильника -18°C степень детритизации должна быть 8.0, а для адсорбера при температуре -43°C – 140. Большая начальная степень детритизации, полученная для первой системы, связана с тем, что уже присутствующая в барботере на начальной стадии процесса природная вода подвергается фазовому обмену с парами воды в газе, снижая концентрацию трития в них. Однако накопление трития в воде барботера ведет к тому, что при длительной эксплуатации такой системы степень

детритизации будет приближаться к получаемой для второй системы.

Таким образом, в конечном итоге во всех трех системах степень детритизации газа определяется отношением парциального давления паров воды в очищаемом газе и газа на выходе системы. Отсюда следует, что для повышения степени детритизации необходимо использовать адсорбционные системы с минимально возможным равновесным давлением паров воды в процессе адсорбции.

Наиболее масштабным примером использования адсорбционной технологии для детритизации газового потока является система детритизации на тритиевом заводе термоядерного реактора JET производительностью 500 м³/ч, использованная после проведения экспериментов в реакторе с дейтерий-третиевой плазмой [15]. Три адсорбера системы заполнены каждый 450 кг цеолита типа 5А. Точка росы газового потока на выходе адсорбера – -60°C ($P_{\text{H}_2\text{O, вых}} = 1.08$ Па [16]). При подаче в адсорбер газового потока с температурой 20°C и относительной влажностью 100% на свежем цеолите степень детритизации газа (СД) соответствовала степени его осушки (СО):

$$\begin{aligned} \text{СД} = \text{СО} &= P_{\text{H}_2\text{O, исх.}} / P_{\text{H}_2\text{O, вых}} = \\ &= 2.34 / 0.00108 = 2167. \end{aligned}$$

Однако при повторном использовании адсорбента после его регенерации при температуре $300-350^\circ\text{C}$ степень осушки газа сохранялась на прежнем уровне, а степень детритизации значительно уменьшалась, в пределе – до значений 25–50. Причины этого заключаются в особенностях сорбции различных изотопологов воды на молекулярных ситах [17, 18]. Главными при этом являются два эффекта.

1. Эффект “памяти” цеолита, связанный с изотопным обменом воды с водой в решетке цеолита. Эта вода не удаляется при термической регенера-

ции даже при температурах около 700°C и при повторной адсорбции обменивается с парами воды в очищаемом газе. Например, для цеолита марки 5А после стандартной процедуры регенерации при $T = 320^{\circ}\text{C}$ остаток воды в цеолите составляет не менее 8.9%.

2. Эффект “волны” (roll-up effect), связанный с особенностями кинетики сорбции H_2O и НТО на цеолитах, в результате чего в ходе повторной сорбции легкая вода вытесняет тритированную и передний фронт сорбции обогащается тритированной водой.

Тем не менее, несмотря на серьезные недостатки, в том числе и ограниченная величина степени детритизации газа, адсорбционный метод получил достаточно широкое практическое использование. При этом, однако, следует учитывать, что еще одним недостатком этого метода являются проблемы в обеспечении достаточного уровня надежности. Это связано с высокой вероятностью отказов вентилях на газовых коммуникациях, которые приходится переключать для смены режима работы аппарата с адсорбционного на десорбционный, особенно если через них приходится пропускать газ при высокой температуре [19].

Принимая во внимание вышеизложенное, отметим, что ряд реализуемых сегодня проектов, связанных в первую очередь с созданием термоядерных установок и организацией топливного цикла для них, требуют использования максимально безопасных методов, позволяющих обеспечить степени детритизации газовых потоков больше 10^5 – 10^6 . В последнее десятилетие такой метод был разработан. В его основе лежит простой процесс фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и ее парами в газовой фазе:



в которой тяжелый изотоп концентрируется в жидкой фазе с коэффициентом разделения, например, при температуре 298 К, равным $\alpha = 1.09$ [20]. Технология ФИО воды в виде процесса ректификации широко используется в практике разделения изотопов водорода при решении самых разных задач, в том числе и для детритизации воды [21]. На рис. 2 приведена принципиальная схема этого процесса применительно к удалению пара тритированной воды из газового потока.

Газовый поток G , содержащий пары тритированной воды, поступает в противоточную колонну, орошаемую природной водой (поток L). В колонне происходит реакция (7), в результате которой пары тритированной воды переходят в жидкую фазу. При этом на элементе высоты колонны, называемом высотой, эквивалентной теоретиче-

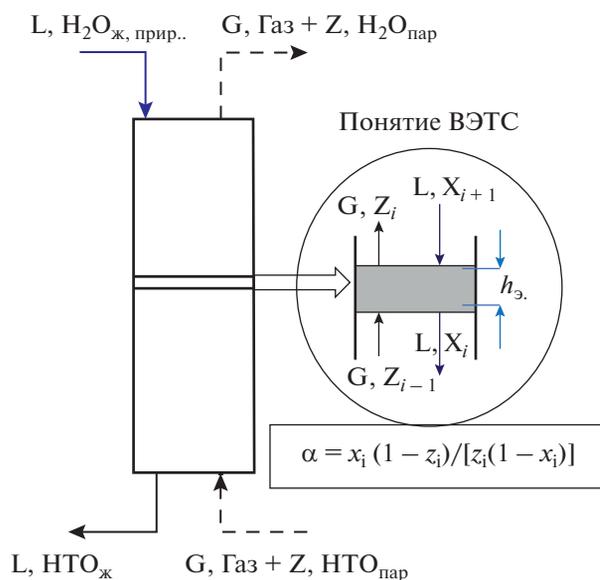


Рис. 2. Схема процесса удаления паров тритированной воды из газового потока методом фазового изотопного обмена воды. X_i, Z_i – концентрации трития в жидкой воде и ее паре в газе.

ской ступени (ВЭТС, $h_{\text{э}}$), устанавливается равновесие в соответствии со значением α . Этот равновесный процесс повторяется столько раз, сколько теоретических ступеней содержит колонна. Таким образом, концентрация трития увеличивается в потоке воды сверху вниз, а в потоке газа уменьшается снизу вверх. Учитывая, что в природной воде тритий практически отсутствует, концентрация трития в паре воды на выходе колонны может быть сколь угодно малой. Отсюда следует, что метод ФИО воды позволяет достичь любой степени детритизации газового потока, величина которой определяется только высотой колонны. Основная задача в разработке этого метода заключалась в том, чтобы при большом потоке очищаемого газа и, следовательно, диаметре колонны, и минимальном потоке орошающей воды (плотности орошения насадки) обеспечить максимальную эффективность массопереноса воды между паро-газовой и жидкой фазами. Например, при температуре 273 К в 500 м^3 газа со 100% относительной влажностью содержится 9.5 кг воды. При очистке потока газа в $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ из материального баланса процесса следует, что на орошение колонны следует подавать поток природной воды, равный 9.5 кг/ч (а в предельном случае даже в α раз меньший). При линейной скорости газового потока в расчете на полное сечение колонны 1.2 м/с площадь сечения колонны должна быть 0.116 м^2 . Это значит, что при таком сечении плотность орошения водой насадки составит около $82 \text{ л}/\text{м}^2 \text{ ч}$. Известно, что в процессе ректификации воды в зависимости от типа заполняю-

Таблица 3. Сравнение эффективности детритизации воздуха в колонне ФИО, заполненной насадкой Sulzer, изготовленной из нержавеющей стали и черной меди (по данным [24], $T = 303$ К, диаметр колонны 62 мм)

№ пп.	Поток воздуха, G , м ³ /ч	Поток пара воды, Z , г/ч	Поток орошающей воды, L , г/ч	$\lambda = Z/L$	h_3 , см
Материал насадки – нержавеющая сталь					
1	6	210	1130	0.18	133
2	12	420	1400	0.30	124
Материал насадки – черная медь					
3	6	210	260	0.81	7.0
4	12	420	450	0.93	7.6

Таблица 4. Зависимость значения h_3 от величины газового потока, подаваемого в колонну ФИО [26]

Поток воздуха, G , нм ³ /ч	5	7	12	16	20
Поток паров воды, Z , г/ч	130	180	310	415	520
h_3 , см	4.6	5.9	7.9	8.5	9.6

шей колонну насадки плотность орошения колонны лежит в диапазоне 2500–12000 л/м² ч [22, 23]. Таким образом, при детритизации газа методом ФИО плотность орошения насадки не превышает нескольких процентов от рекомендуемой для ректификации. Это означает, что для эффективной очистки газового потока от паров тритированной воды в колонне ФИО определяющее значение имеет способность насадки к образованию равномерной пленки воды на ее поверхности при таких малых потоках орошающей воды.

В табл. 3 по экспериментальным данным, полученным в работе [24], проведено сравнение величин h_3 в процессе детритизации содержащего пары воды воздуха в колонне диаметром 62 мм, заполненной регулярной насадкой фирмы Sulzer, изготовленной из нержавеющей стали и черной меди. Из приведенных данных видно, что эффективность процесса массообмена в процессе детритизации газа методом ФИО при использовании насадки, изготовленной из черной меди намного выше, чем на насадке, изготовленной из нержавеющей стали, что, очевидно, связано со свойством медной насадки к образованию сплошной тонкой пленки воды на ее поверхности.

Высокая эффективность процесса детритизации методом ФИО вызвала в последующем необходимость проведения серии работ по исследованию влияния различных параметров на характеристики процесса при использовании регулярной медной насадки Sulzer в России [24–27] и Японии [28, 29]. Кроме того, применительно к детритизации относительно небольших газовых потоков (до 50–100 нм³/ч) в России была проведено исследование по определению эффективности этого процесса с использованием мелкой спирально-призматической насадки, изготовленной также из черной

меди [30]. В настоящей статье приводится краткий обзор полученных в этих работах результатов.

В табл. 4 приведена зависимость высоты, эквивалентной теоретической ступени от величины потока, подаваемого в колонну ФИО. Эксперименты проведены с использованием колонны ФИО диаметром 62 мм и высотой 1 м при ее температуре 298 К и потоке орошающей воды, соответствующего величине $\lambda = 1.00–1.05$. Колонна была заполнена регулярной насадкой, изготовленной из черной меди.

Как видно из таблицы, увеличение потока воздуха в 4 раза приводит к росту значения h_3 в 2.1 раза. В колонне с высотой насадки $H = 1$ м это означает, что число теоретических ступеней разделения (ЧТСР), равное отношению высоты слоя насадки H к значению h_3 , изменяется от 21.7 до 10.4. Как показано в [24, 26], при детритизации газового потока со 100% насыщением парами воды при температуре эксперимента зависимость величины степени детритизации СД от параметров процесса определяется следующим уравнением:

$$СД = [\lambda/(\alpha - \lambda)] [(\alpha/\lambda)^{ЧТСР+1} - 1]. \quad (8)$$

Из этого уравнения следует, что при указанном изменении ЧТСР степень детритизации газа изменится от значения 65 при $G = 5$ нм³/ч до 18.5 при $G = 20$ нм³/ч. Таким образом, данные таблицы 4 и уравнение (8) позволяют определить требуемую высоту колонны ФИО при заданных величинах G и СД. Дополнительно заметим, что при использовании в той же колонне ФИО медной спирально-призматической насадки при потоке $G = 5$ нм³/ч получена величина СД = 1800 [30]. Это является следствием того, что значения h_3 для

этой насадки в 2–3 раза меньше, чем для регулярной. Одновременно, однако, заметим, что значение гидравлического сопротивления мелкой насадки примерно на порядок величины выше, чем для регулярной. Следствием этого является рекомендация использовать мелкую насадку при очистке потоков, не превышающих $100 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

На рис. 3 приведена зависимость h_3 от отношения потоков λ . Характер полученной зависимости на первый взгляд неожиданный. Перенос тритированной воды в колонне ФИО происходит из паро-газовой фазы в жидкую и можно было бы предположить, что увеличение потока жидкости (уменьшение величины λ) должно приводить к повышению эффективности процесса, а приведенная зависимость свидетельствует об обратном.

С нашей точки зрения этот факт свидетельствует о том, что при минимальном потоке воды ($1 < \lambda < \alpha$) поверхность насадки Sulzer, состоящая из тонкой проволочной сетки, полностью покрыта волнистой тонкой пленкой воды. Увеличение потока воды в этом случае приводит к увеличению толщины этой пленки, и ее волновая структура пропадает. В конечном итоге это ведет к уменьшению поверхности контакта между парогазовой и жидкой фазами и, как следствие, увеличению h_3 .

В табл. 5 приведена зависимость степени детритизации воздуха, полученная на одной и той же колонне ФИО, но при разной температуре проведения процесса детритизации. Использована колонна диаметром 62 мм с высотой разделительной части 1 м, заполненная насадкой из черненой меди. Поток насыщенного парами воды до относительной влажности 100% при рабочей температуре колонны воздуха составлял $12 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

Из таблицы следует, что уменьшение рабочей температуры колонны ФИО при детритизации насыщенного до 100% относительной влажности воздуха приводит к значительному увеличению его степени детритизации. При этом значения h_3 , определенные с экспериментальной погрешностью, колеблются в диапазоне $\pm 20\%$. Из приведенного выше уравнения (8) следует, что основной причиной роста СД является температурная зависимость коэффициента разделения α , который значительно увеличивается при снижении рабочей температуры.

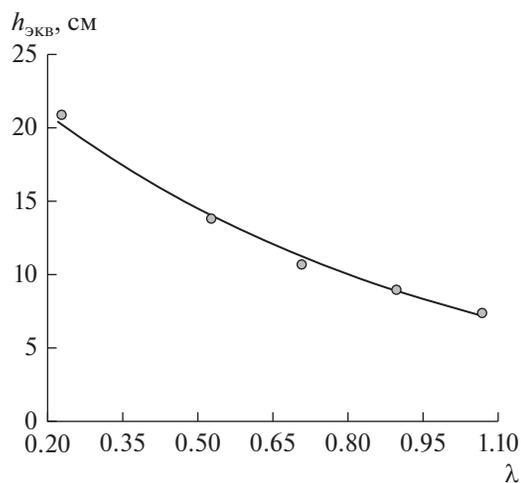


Рис. 3. Зависимость h_3 от отношения потоков пара в газе и орошающей колонну воды. Колонна диаметром 62 мм, поток воздуха $12 \text{ нм}^3/\text{ч}$, температура колонны 298 К.

Полученный результат имеет принципиальное значение с практической точки зрения. В зависимости от происхождения, подлежащий детритизации газовый поток может иметь разную относительную влажность, вплоть до долей процента (атмосфера рабочего бокса). При попадании в колонну ФИО, орошаемую природной водой, в ходе противоточного движения к выходу из колонны газ будет насыщаться парами воды. Если при этом колонна будет работать в адиабатическом режиме, за счет теплоты испарения воды ее температура будет понижаться до тех пор, пока не станет равновесной. К примеру, при подаче в колонну с начальной температурой 25°C $100 \text{ нм}^3/\text{ч}$ воздуха с относительной влажностью при этой температуре 30% равновесная температура колонны станет равной 14.5°C [16] и именно с этой температурой и относительной влажностью 100% газовый поток выйдет из колонны. Данные табл. 5 позволяют предположить, что при детритизации газа с любой относительной влажностью в адиабатический режим работы колонны может быть предпочтительней, чем изотермический.

В табл. 6 приведены результаты экспериментального сравнения двух режимов работы колонны ФИО при детритизации $12 \text{ нм}^3/\text{ч}$ воздуха с на-

Таблица 5. Эффективность процесса детритизации воздуха при разной температуре работы колонны ФИО

№ пп.	$T_{\text{кол}}, ^\circ\text{C}$	α	$L, \text{ г/ч}$	$Z, \text{ г/ч}$	λ	$h_3, \text{ см}$	СД
1	7.9	1.118	112	102	0.915	5.6	166
2	12.4	1.111	140	139	0.993	4.9	77
3	18.5	1.101	201	207	1.030	6.1	30
4	25.0	1.092	300	311	1.037	7.9	19

Таблица 6. Экспериментальное сравнение адиабатического и изотермического режимов работы колонны ФИО при детритизации $12 \text{ нм}^3/\text{ч}$ воздуха

Высота колонным	Режим работы	Температура колонны, °С		Отн. влажность газа, %	Поток воды $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ч}$		λ	СД
		низ	верх		верх	низ		
4.8	Изотермический	19.1	19.2	100	62	56	1.06	1830
	Адиабатический	19.5	13.0	40	76	54	0.41	2.9×10^5
1.9	Изотермический	19.0	19.2	100	75	73	0.89	2330
	Адиабатический	21.1	15.1	58	78	58	0.71	1.5×10^4

Таблица 7. Сравнение основных показателей отитки газовых потоков от паров тритированной воды методами адсорбции и фазового изотопного обмена

	Адсорбция	ФИО
Режим работы	Циклический (адсорбция-десорбция)	Непрерывный
Достижимая степень детритизации	Ограничена отношением парциальных давлений паров воды в газе на входе и выходе адсорбера	При орошении колонны природной водой определяется только ее высотой
Аппаратурное оформление	Сложное (несколько переключающихся аппаратов)	Простое (колонна, заполненная насадкой)
Затраты энергии	Регенерация сорбента ведется при $T = 350^\circ\text{C}$, $E_{\text{дес}} = f(\text{RH}^*, G)$	Процесс ведется в адиабатических условиях $E_{\text{ФИО}} = 0.03-0.05E_{\text{дес}}$
Объем аппаратуры	Два или три параллельных аппарата, $V_{\text{ад}} = 1$	Одна колонна, $V_{\text{ФИО}} = 0.25-0.3V_{\text{ад}}$
Объем р/а отходов	При десорбции – $Z_{\text{НТО, gas}}$ При захоронении – 1 кг цеолита на 140–170 г НТО	Вода в количестве \leq количества паров в очищаемом газе

Вода * - RH – относительная влажность газа.

чальной температурой около 20°C , но разной относительной влажностью, в колонне диаметром 62 мм, с высотой разделительного слоя 1.9 и 4.8 м.

Из приведенных данных очевидны преимущества адиабатического режима работы колонны. Это означает что при детритизации газового потока с комнатной температурой при любой его относительной влажности колонна не должна иметь никакой системы обогрева. Дополнительно следует обратить внимание на то, что уже колонна с высотой насадки около 2 м обеспечивает степень детритизации газового потока в 6–7 раз выше, чем при осушке на цеолите с точкой росы -60°C [15], а на колонне с высотой насадки 4.8 м достигнута степень детритизации около 2.9×10^5 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение считаем целесообразным провести сравнение основных показателей адсорбционного метода и методы фазового изотопного об-

мена применительно к удалению из газовых потоков паров тритированной воды (табл. 7).

Сравнение показывает значительные преимущества метода ФИО по сравнению с адсорбционной детритизацией газового потока. Эти преимущества становятся особенно значимыми при проведении детритизации больших (сотни и тысячи м^3 в час) газовых потоков. Дополнительно заметим, что метод ФИО использует минимальное количество устройств для регулирования потоков газа и орошающей воды, не требует использования большого количества запорной арматуры, и, в связи с этим, в большей степени отвечает требованиям безопасности при эксплуатации.

Отметим, что в качестве вторичных радиоактивных отходов при адсорбции образуется вода, сорбированная на твердой фазе, и, если сорбент не предполагается повторно использовать, в этом виде может быть захоронена. В методе ФИО в качестве отхода образуется жидкая вода в количестве, практически равном количеству пара в очи-

щаемом газе. С нашей точки зрения наиболее рациональным методом обращения с этими отходами является их накопление с последующим сокращением количества отходов в сотни раз за счет концентрирования трития, например, методом химического изотопного обмена в системе вода-водород, как это было предложено в [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corcoran V.J. et al.* New containment box for tritium operations // *Fusion Technology*. 1995. V. 28. № 3. P. 1321–1326
2. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523–09 НОРМЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НРБ–99/2009. М.: Роспотребнадзор. 2009. 73 с.
3. *Перевезенцев А.Н. и др.* “Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике” // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1988. Т. 19. С. 1386–1439.
4. *Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б.* Технология трития для термоядерного реактора. 2019Б Долгосрочный, ИД “Интеллект”, 336 с.
5. *Perevezentsev A.N. et al.* Safety Aspects of Tritium Storage in Metal Hydride Form // *Fusion Technology*. 1995. V. 28. P. 1404–1409.
6. *Glugla M., Penzhorn R.-D.* Development of fusion fuel cycle technology at the Tritium Laboratory Karlsruhe: the experiment CAPRICE // *Fusion Engineering and Design*. 1995. V. 28. P. 348–356.
7. *Session K.* Processing tritiated water at the Savanna River Site: a production-scale demonstration of a palladium membrane reactor // *Fusion Science and Technology*. 2005. V. 48. P. 91–96.
8. *Iwai Ya. et al.* Experimental evaluation of tritium oxidation efficiency in the room temperature recombiner // *Fusion Engineering and Design*. 2018. V. 136. P. 120–124.
9. *Yu. Edao et al.* Tritium oxidation test by platinum-alumina catalyst under moisture and hydrocarbons atmosphere // *Fusion Engineering and Design*. 2018. V. 136. P. 319–323.
10. *Гаспарян М.Д. и др.* Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным платиновым активным слоем // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2014. № 7–8. С. 49–54.
11. *Гаспарян М.Д. и др.* Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов с нанесенным палладиевым активным слоем в процессе окисления водорода // *Стекло и керамика*. 2014. № 11. С. 22–25.
12. *Ivanova A.S. et al.* Safety of Air Detritiation System Operation // *Fusion Science and Technology*. 2019. V. 75. P. 24–35.
13. *Edao Yu. et al.* Effect of hydrocarbons on the efficiency of catalytic reactor of detritiation system in an event of fire // *J. Nuclear Science and Technology*. 2016. V. 53. P. 1831–1838.
14. *Willms R.S. et al.* Mathematical comparison of three tritium system effluent HTO cleanup systems // *Fusion Science and Technology*. 2002. V. 41. P. 974–980.
15. *Sabathier F. et al.* Assessment of the performance of the JET Enhauste Detritiation System // *Fusion Engineering and Design*. 2001. V. 54. P. 547–553.
16. 2005 ASHRAE Handbook Fundamentals (SI). Chapter 6. Psychrometrics. P. 6.1–6.17.
17. *Malara C. et al.* Evaluation and matagation of tritium memory in detritiation driers // *J. Nuclear Materials*. 1999. V. 273. P. 203–212.
18. *Allsop P.J. et al.* The effects of residual tritium on air-detritiation dryer performance // *Fusion Technology*. 1992. V. 21. P. 599–603.
19. *Stork D. et al.* Systems for the safe operation of the JET tokamak with tritium // *Fusion Engineering and Design*. 1999. V. 47. P. 131–172.
20. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М., ИздАТ, 2000, 344 с.
21. *Magomedbekov E.P. et al.* Current State of Research in the Field of Deutiation of Technological Water Flows: A Review // *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. P. 1111–1125.
22. *Магомедбеков Э.П. и др.* Массообменные характеристики спирально-призматической насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теоретические основы химической технологии*. 2016. Т. 50. С. 502–507.
23. *Магомедбеков Э.П. и др.* Массообменные характеристики регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // *Теоретические основы химической технологии*. 2016. Т. 50. С. 408–413.
24. *Perevezentsev A.N. et al.* Wet Scrubber Column for Air Detritiation // *Fusion Science and Technology*. 2009. V. 56. P. 1455–1461.
25. *Perevezentsev A.N. et al.* Wet scrubber technology for tritium confinement at ITER // *Fusion Engineering and Design*. 2010. V. 85. P. 1206–1210.
26. *Rozenkevich M.B. et al.* Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // *Fusion Science and Technology*. 2016. V. 70. P. 435–447.
27. *Perevezentsev A.N. et al.* Phase Isotope Exchange of Water as a Gas Detritiation Method // *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*. 2013. V. 47. P. 47–54.
28. *Hayashi T. et al.* R&D of atmosphere detritiation system for ITER in JAEA // *Fusion Engineering and Design*. 2010. V. 85 P. 1386–1390.
29. *Iwai Ya. et al.* Basic concept of JA DEMO fuel cycle // *Fusion Engineering and Design*. 2021. V. 166. 112261
30. *Марунич С.А. et al.* Эффективность массообмена в процессе фазового изотопного обмена воды с целью детритизации воздуха на регулярной и спирально-призматической насадке // *Химическая технология*. 2010. № 12. С. 761–764
31. *Розенкевич М.Б., Магомедбеков Э.П.* Пути решения газовых выбросов трития // *Безопасность окружающей среды*. 2009. № 1. С. 90–93.

УДК 665.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФОСФАТНОГО РУДНОГО СЫРЬЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБЖИГА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ПЛОТНОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ МАССЕ

© 2023 г. В. П. Мешалкин^а, В. А. Орехов^б, М. И. Дли^б, В. И. Бобков^б, *

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

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

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 23.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

В данной работе предлагается физическая и математическая модели химико-энерготехнологического процесса обжига дисперсного рудного фосфатного материала в движущейся плотной многослойной массе на конвейере обжиговой машины с перекрестной подачей газа теплоносителя. На основе построенных моделей, разработана компьютерная модель, на которой проводились вычислительные эксперименты по исследованию влияния теплофизических характеристик рудного сырья, на эффективность обжига. Установлена степень влияния коэффициента теплопроводности рудных фосфатных материалов на энергоэффективность и завершенность термически активируемых эндотермических реакций диссоциации карбонатов. Научно обоснован и подтвержден в вычислительных экспериментах способ активного воздействия на эффективность химико-энерготехнологического процесс обжига, основанный на использовании многослойной полифракционной засыпки рудного дисперсного сырья на колосниковую решетку – конвейер обжиговой машины. Установлено, что изменение температуры газа теплоносителя в плотном слое и на выходе из него, эффективность обжига и неравномерность декарбонизации по высоте плотного слоя термически обрабатываемого рудного сырья, существенно зависят от теплофизических характеристик. По результатам вычислительных экспериментов обнаружено, что применение полифракционной засыпки рудного фосфатного сырья на конвейер обжиговой машины в регламентных условиях обжига приводит к снижению температуры отходящих газов, и увеличивает среднюю по слою степень декарбонизации сырья. Выявлено, что применение полифракционной засыпки, изменяет зависимость температуры газа теплоносителя от координаты высоты слоя.

DOI: 10.31857/S0040357123030119, EDN: RPHMLZ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что теплопроводность зерен дисперсного рудного материала нагреваемого (охлаждаемого) в плотном слое с перекрестной подачей газообразного теплоносителя оказывает влияние на процесс теплообмена [1, 2]. Снижение теплопроводности, при прочих равных условиях, способствует ухудшению тепловосприятия этой многослойной массы [3, 4]. Основываясь на проведенном авторами ранее анализе взаимопределяющего характера теплообмена и кинетики термической деструкции карбонатов, можно предполагать, что термическое сопротивление зерен рудного материала оказывает двойное действие на процесс обжига: во-первых, влияет на условия теплообмена в плотной многослойной массе и, во-вторых, изменяет условия протекания гетеро-

генного превращения в зернах рудного материала [5, 6]. Для количественного анализа зависимости эффективности химико-энерготехнологического процесса обжига в плотной многослойной массе от теплофизических характеристик рудного сырья в настоящем исследовании проведены вычислительные эксперименты с использованием разработанной авторами математической модели [7, 8].

ФИЗИЧЕСКАЯ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ ТЕПЛООБМЕНА В ПЛОТНОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ МАССЕ РУДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Для проведения вычислительных экспериментов химико-энерготехнологического процесса обжига была предложена следующая физическая

модель. Реальный плотный слой рудного сырья толщиной H заменен системой плоских горизонтальных ячеек в количестве k , имеющих толщину ΔY . В состав ячейки входят пластины толщиной $2X$ в количестве m , представляющие собой модель зерен реагирующего слоя. Количество пластин в ячейке определяется порозностью ε , моделируемого слоя: $m = \frac{\Delta Y}{2X}(1 - \varepsilon)$, а толщина пластин $2X$ задается в соответствии с размером зерен реального слоя рудного сырья на конвейере обжиговой машины [9, 10].

Предполагается, что размеры элементарных ячеек и пластин могут задаваться различными по высоте слоя. При этом обязательным является

$$\text{условие: } H = \sum_{i=1}^k \Delta Y_i.$$

Теплообмен между пластинами ячейки и перекрестно подаваемым газом-теплоносителем осуществляется с использованием граничных условий третьего рода [11, 12].

Предполагается также, что в пределах элементарной ячейки температура газа-теплоносителя остается постоянной и изменяется только по высоте плотного слоя, то есть при переходе от предыдущей ячейки к последующей [13]. Перенос тепла в результате теплопроводности слоя считается пренебрежимо малым [14].

Принятая физическая модель слоя, с учетом допущений, позволяет использовать для решения внутренних задач теплообмена и кинетики химико-энерготехнологических процессов декарбонизирующего обжига элементарного рудного зерна математическую модель вида:

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

При этом начальные условия принимают вид:

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

граничные условия принимают вид:

$$\lambda(T) \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=X} = K_F (T_r - T)_{x=X}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (3)$$

Здесь: α – степень превращения, а именно 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 . $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} +$

$+\text{CO}_2 - Q_1^0$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2^0$, где $Q_1^0 = 1.21 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2^0 = 1.78 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 , C_1^0, C_2^0 – начальные концентрации карбонатов магния и кальция соответственно, кг/м³, E_1, E_2 – энергии активации диссоциации карбонатов, Дж/моль, k_{01}, k_{02} – предэкспоненциальные множители. Вид функций $f_1(\alpha_1), f_2(\alpha_2)$, также считается известным. x – координата по толщине пластины с полутолщиной $X, x \in [-X; X], R$ – универсальная газовая постоянная, T – температура, λ – удельная теплопроводность, ρ – плотность. В настоящей работе предполагается известной зависимость объемной теплоемкости от температуры и степеней превращения, она имеет вид:

$$\rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2) = \rho C_p(T)^o + \left[\rho C_p(T)^c - \rho C_p(T)^o \right] (1 - \alpha_\Sigma), \quad (4)$$

где $\alpha_\Sigma = 0.5(\alpha_1 + \alpha_2)$ – суммарная степень превращения, $\rho C_p(T)^c, \rho C_p(T)^o$ – температурные зависимости объемной теплоемкости необожженного ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$) и нацело обожженного ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$) рудного материала, соответственно. Выбор линейного вида функции (4) основывается на свойстве аддитивности теплоемкости смеси [15].

Условия нагрева плотного слоя рудного фосфатного сырья в обжиговой машине могут быть воспроизведены заданием переменных во времени температур газа-теплоносителя на входе в слой $(T_g)_{y=0} = T_r(\tau)$ и скорости газа-теплоносителя на полное сечение аппарата $\omega_g = \omega_g(\tau)$.

Для расчета распределения температуры газа-теплоносителя по высоте слоя использовалась зависимость

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{dT_g}{dy} = Q, \quad (5)$$

где: Q – количество теплоты, воспринимаемое слоем материала; включает в себя тепловые потоки, расходуемые на нагрев материала и покрытие эндотермических эффектов гетерогенных превращений при диссоциации карбонатов. Это значение определяется из решения внутренней задачи теплообмена пластины, толщиной $2X$:

$$Q = \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{d\tau} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} \right) dx.$$

В конечных разностях уравнение (5) имеет вид:

$$\omega_g(\tau)\rho_g(T)C_{pg}(T)\frac{(T_{g\ i} - T_{g\ i-1})}{\Delta Y_i} = Q_i, \quad (6)$$

где Q_i определяется с учетом принятой физической модели

$$Q_i = \frac{\Delta Y_i}{2X}(1 - \varepsilon) \times 90^\circ \times \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{dT} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} \right) dx.$$

Выражение (6) используется для определения температур газа-теплоносителя в слое:

$$T_{g\ i} = T_{g\ i-1} + \frac{Q_i \Delta Y_i}{\omega_g(\tau)\rho_g(T)C_{pg}(T)}.$$

Для конвективной теплоотдачи считалась справедливой критериальная зависимость общего вида $Nu = a Re^b$. Таким образом, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи определялась температурной зависимостью теплопроводности $\lambda_g(T)$ и кинематической вязкости $\eta_g(T)$ газа-теплоносителя.

В вычислительных экспериментах использовались следующие зависимости:

$$\begin{cases} Nu = 0.108 Re, & \text{при } Re < 200 \\ Nu = 0.61 Re^{0.67}, & \text{при } Re \geq 200 \end{cases}$$

Для проведения вычислительных экспериментов по полученной математической модели, была разработана компьютерная модель, исходными данными для которой являются:

– параметры физической модели: $\Delta Y_i = f_1(y)$, $2X_i = f_2(y)$, высота слоя H , порозность слоя, поправочный множитель, учитывающий эффективную поверхность реального плотного слоя рудного сырья [16];

– температурные зависимости теплофизических характеристик сырого и обожженного рудного материала, теплофизические характеристики газа-теплоносителя;

– параметры кинетических уравнений – энергии активации, предэкспоненты, показатели степеней реакций диссоциации карбонатов и процесса сушки, концентрации реагирующих компонентов и влаги [17];

– условия обжига рудных материалов – зависимости расхода и температуры греющих газов от времени [18].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анализа нами использовался условный режим обжига, где параметром являлась темпера-

турная зависимость коэффициента теплопроводности.

В первом варианте (*a*) задавалась линейная температурная зависимость следующего вида: $\lambda_a = 5 - 3.2 \times 10^{-3}T$, Вт/(м К).

Во втором варианте (*b*) задавалась температурная зависимость, в которой значение λ_b составляло 0.7 от первого, во всем диапазоне температур: $\lambda_b = 0.7(5 - 3.2 \times 10^{-3}T)$, Вт/(м К).

В третьем варианте (*c*) коэффициент теплопроводности задавался постоянным, не зависящим от температуры, численно равным среднему значению λ_a в рабочем диапазоне температур 300–1475 К: $\lambda_c = 2.2$, Вт/(м К).

На рис. 1 приведены: температура газа-теплоносителя на входе в плотный слой заданная в вычислительном эксперименте, результаты расчетов температур газа-теплоносителя на выходе из слоя – кривые *2a*, *2b*, *2c* и средних по слою степени декарбонизации – *3a*, *3b*, *3c*, соответствующие вариантам расчетов.

На рис. 2 приведены распределения температур рудного материала – кривые *4a*, *4b*, *4c*, температуры газа-теплоносителя – кривые *5a*, *5b*, *5c*, степени декарбонизации – кривые *6a*, *6b*, *6c* по высоте плотного слоя засыпки соответствующие моменту времени $\tau = 2200$ с от начала процесса обжига.

Проведенные вычислительные эксперименты свидетельствуют о значительном влиянии коэффициента теплопроводности рудного фосфатного сырья на химико-энерготехнологический процесс обжига в движущейся плотной многослойной массе на конвейере обжиговой машины [19]. В принятых условиях обжига снижение теплопроводности сырья на 30% привело к повышению температуры отходящего газа-теплоносителя на 80 К, что составляет 32% от температурного перепада в слое, и снижению степени превращения на 8%. Характерно, что средняя температура материала в слое изменилась незначительно, на 8–10 К. Использование в расчетах постоянного значения коэффициента теплопроводности λ_c также изменяет результаты расчета температуры отходящего газа-теплоносителя, которая снизилась на 110 К [20]. Степень декарбонизации обжигаемого фосфатного рудного сырья возросла на 9%. Резко возросла неравномерность прокалики по высоте многослойной массы $\alpha = 0.9$ в верхних горизонтах и $\alpha = 0.25$ в нижних.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕПЛООБМЕНА И ПРОКАЛКИ В МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛИФРАКЦИОННОЙ ЗАСЫПКЕ РУДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

В ряде исследований [21–23] отмечается, что снижение фракционных размеров рудного сырья,

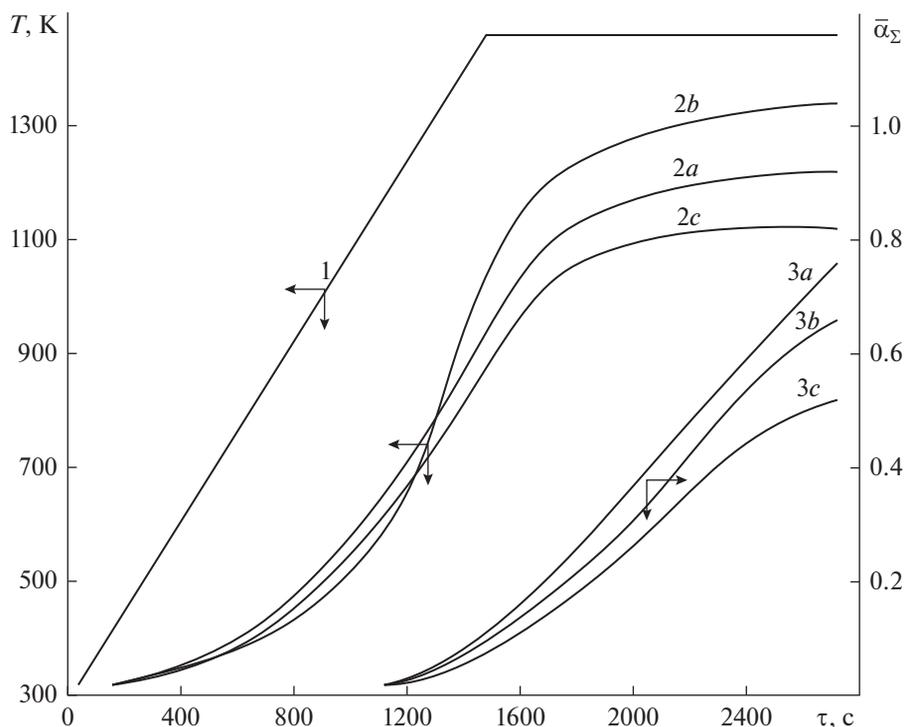


Рис. 1. Влияние коэффициента теплопроводности на обжиг рудного фосфатного сырья: 1 – температура газа-теплоносителя на входе в слой, 2 – температура отходящих газов, 3 – средняя по слою степень декарбонизации.

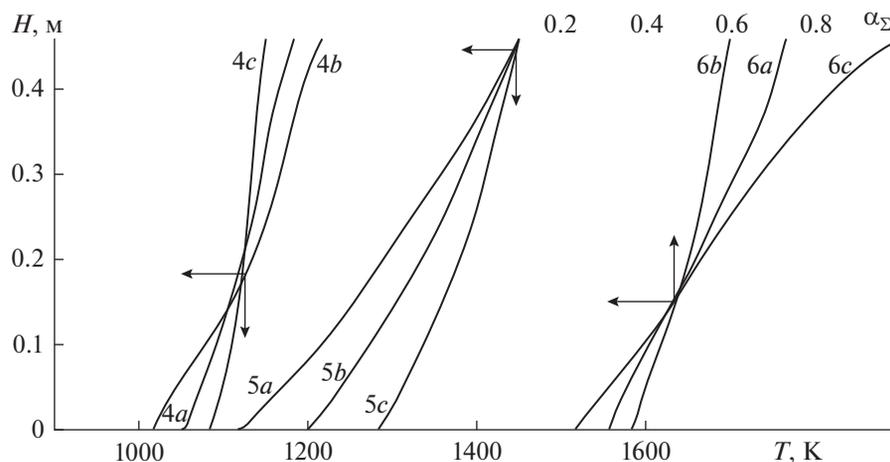


Рис. 2. Распределение температур рудного материала, газа-теплоносителя и степень декарбонизации по высоте слоя в сечении времени $\tau = 2200$ с от начала процесса обжига: 4 – средняя по объему зерна температура материала, 5 – температура газа теплоносителя, 6 – степень декарбонизации.

обжигаемого в плотном слое, благоприятно сказывается на эффективности процесса обжига. Это очевидно связано с интенсификацией теплообмена и снижении тормозящего влияния термического сопротивления крупных фракций на кинетику прокалики.

Вместе с тем, переход на обжиг мелких фракций связан с необходимостью установки дробилки

высокой производительности. Дополнительное измельчение рудного сырья приведет к повышению удельных расходов электроэнергии на подготовку сырья и образованию некондиционной мелочи [24].

В данном разделе рассматривается вариант обжига многослойной массы рудного сырья различного фракционного состава. Предполагается, что

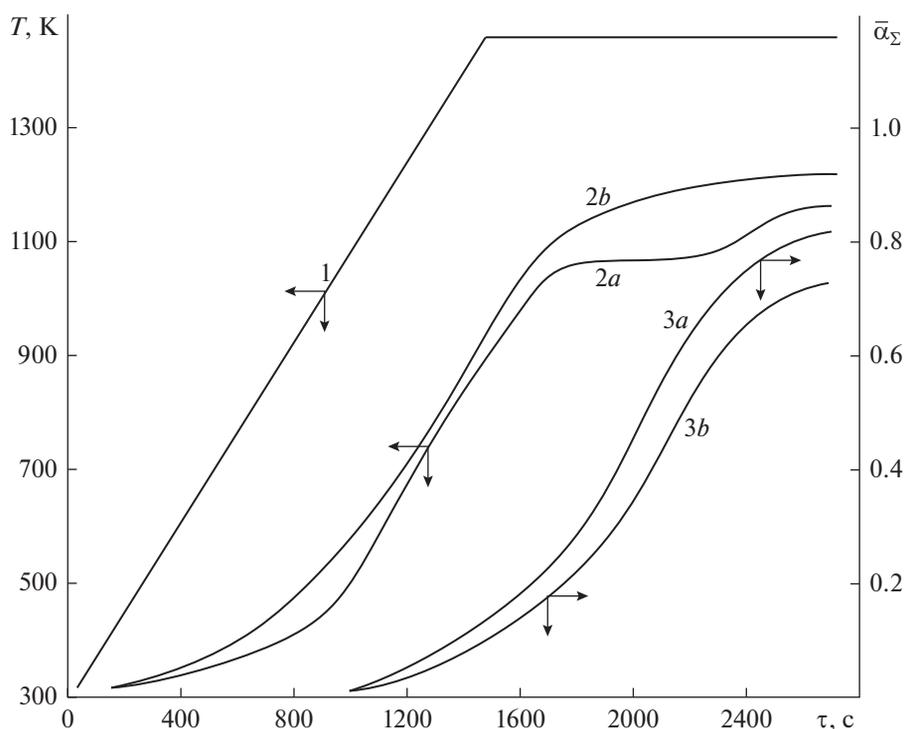


Рис. 3. Влияние коэффициента теплопроводности на обжиг рудного фосфатного сырья в полифракционной засыпке: 1 – температура газа-теплоносителя на входе в слой; 2a и 2b – температуры отходящих газов полифракционной и монофракционной засыпке, 3a и 3b – средние по слою степень декарбонизации для случаев полифракционной и монофракционной засыпок.

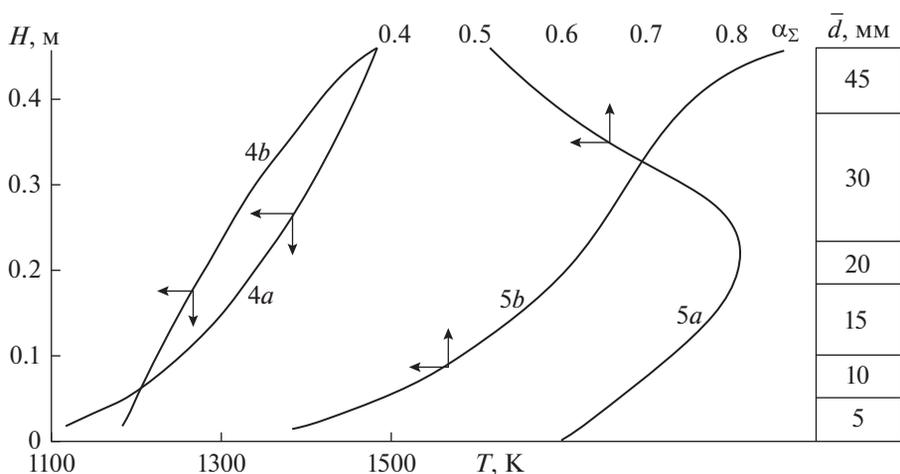


Рис. 4. Распределение температуры газов и степени превращения по высоте слоя: 4a и 4b – температуры газов в полифракционной и монофракционной засыпке, 5a и 5b – степень декарбонизации в полифракционной и монофракционной засыпке.

расположение крупных фракций в верхних горизонтах плотного слоя, то есть в области более высоких температур, будет способствовать повышению средней по высоте слоя степени реагирования реакции термической диссоциации карбонатов.

Для проведения вычислительных экспериментов моделировалась многослойная засыпка плотного слоя рудного материала путем “рассева” по-

лифракционного рудного сырья, на шесть монофракций: 45, 30, 20, 15, 10, 5 мм, составляющих близкие по размеру фракциям рудного фосфатного сырья, поступающего из карьеров на горно-обогатительные комбинаты. Монослои сырья располагались в многослойной массе по мере увеличения размера зерен снизу вверх. Схема многослойной полифракционной засыпки приведена на рис. 4.

Для сравнения проведен расчет в плотном слое полифракционной засыпки с использованием средневзвешенного размера зерен при прочих равных условиях [25]. Результаты расчета представлены на рис. 3 в виде графиков зависимости температур газа теплоносителя на входе в слой – кривая 1, отходящих газов на выходе из слоя, соответствующих двум вариантам расчетов – кривые 2*a*, 2*b* и средней по высоте слоя степени декарбонизации – кривые 3*a*, 3*b*.

На рис. 4 приведены распределения температур газов – кривые 4*a*, 4*b* и степени декарбонизации рудного сырья по высоте слоя – кривые 5*a*, 5*b*.

Сопоставление результатов вычислительных экспериментов показывает, что использование полифракционной засыпки в принятых условиях обжига приводит к снижению температуры отходящих газов на 40–70 К, при этом средняя по слою степень декарбонизации к концу обжига в полифракционной засыпке выше на 10%. Характерно, что при использовании полифракционной засыпки, видоизменяется распределение температур газа по высоте слоя. В средние слои реагирующего рудного материала поступает газ с более высоким теплосодержанием. Интересен и тот факт, что в средних горизонтах степень превращения выше на 25–30%, чем в верхних.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют сделать следующие основные выводы:

– различия в теплофизических характеристиках термически обрабатываемых рудных материалов даже в небольших пределах приводят к значительным изменениям в ходе химико-энерготехнологического процесса обжига – изменению температур газа теплоносителя в плотном слое и на выходе из него, эффективности обжига и неравномерности прокали по высоте многослойной массы рудного сырья;

– в равной степени искажаются результаты расчетов технологического процесса обжига рудного фосфатного сырья при использовании ошибочных теплофизических характеристик;

– пренебрежение температурной зависимостью коэффициента теплопроводности также приводит к существенным искажениям практически всех результатов расчета.

В вычислительных экспериментах обнаружено, что в равных условиях обжиг рассеянного по фракциям рудного сырья более эффективен, так как способствует снижению температур газа-теплоносителя на колосниковой решетке и повышению степени декарбонизации фосфатного сырья.

Предварительное грохочение рудного сырья и раздельная засыпка монофракций практически исключает возможность образования в слое зон предпочтительного прососа газов и, следовательно,

но, улучшаются условия эксплуатации колосниковой решетки.

Установлено, что монофракционный плотный слой для рудного фосфатного сырья имеет более чем в два раза меньшее аэродинамическое сопротивление, чем полифракционная многослойная засыпка. Следовательно, можно ожидать, что термически активируемый химико-энерготехнологический процесс обжига в полифракционной засыпке на колосниковой решетке обжиговой конвейерной машины будет способствовать снижению расхода электроэнергии на тяго-дутьевые установки.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено 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
ε	порозность плотного слоя
T	температура, К
x	координата
C_p	удельная теплоемкость, Дж/(кг К)
C_i^0	начальная концентрация карбонатов
Q	количество теплоты, Дж
Q_i^0	тепловой эффект декарбонизации, Дж/моль
X	полутолщина пластины, м
H	высота плотного слоя, м
G	количество прореагировавшего вещества, моль
E	энергия активации, Дж/моль
Re	критерий Рейнольдса
Nu	критерий Нуссельта
k_0	предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента в смеси карбонатов
g	для газа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть I // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.

2. 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.
3. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., et al. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendeleev Communications*. 2021. V. 31(5). P. 593–604.
4. 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.
5. Bobkov V.A., Dli M.I., Rubin Y.B. Influence of the conditions of internal heat exchange on the process of thermal decomposition of carbonates in iron ore raw materials // *CIS Iron and Steel Review*. 2022. V. 24. P. 4–8.
6. Орехов В.А., Бобков В.И. Особенности исследования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге // *Тепловые процессы в технике*. 2022. Т. 14. № 12. С. 555–562.
7. Zhu X., Ji Y. A digital twin-driven method for online quality control in process industry // *International J. Advanced Manufacturing Technology*. 2022. V. 119(5–6). P. 3045–3064
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $Lu_2O_3-2HfO_2$ // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. № 1. С. 84–88.
13. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С., Иванов В.К. Теплоемкость и термическое расширение М-ортотантала тербия // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499. № 1. С. 63–65.
14. 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.
15. 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.
16. 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. V. 14(6). P. 1740. <https://doi.org/10.3390/en14061740>
17. Буткарев А.А., Вербыло 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.
18. 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. V. 376. P. 126–135.
19. Nayak D., Ray N., Dash N., et al. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // *Powder Technology*. 2021. V. 380. P. 408–420.
20. Belyakov N.V., Nikolina N.V. Plant protection technologies: From advanced to innovative // *J. Physics: Conference Series*. 2021. V. 1942(1). P. 012072.
21. Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K., Setenovykh M.A. Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles // *Russian Physics J*. 2021. V. 63(9). P. 1590–1595.
22. 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>.
23. 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.
24. 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. V. 13(16). P. 4162. <https://doi.org/10.3390/en13164162>
25. 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.

УДК 561.42

КИНЕТИКА УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКА ОКСИДА МЕТАЛЛА ДЛЯ РАЗНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СОЧЕТАНИЙ ОБЛАСТИ КАВИТАЦИИ И АКУСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ЭККАРТА

© 2023 г. О. М. Градов^а, *, И. В. Зиновьева^а, Ю. А. Заходяева^а, А. А. Вошкин^а

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

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

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 26.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Рассмотрены особенности воздействия акустического течения и кавитации, создаваемых бегущей ультразвуковой волной, которые могут быть использованы для эффективного растворения порошка оксида металла. На основе упрощенной схемы, учитывающей, тем не менее, все существенные особенности исследуемой реальности, получены точные выражения для всех параметров стационарного вихревого движения и кавитации, полностью обеспечивающих требования надлежащего регулирования хода реакции. Выведены уравнения, описывающие кинетику растворения для двух типичных режимов: развитой кавитации и докавитационного состояния. Найдены выражения для времени полного завершения процесса. На примере этих двух наиболее типичных видов реакции сформулированы условия, выполнение которых позволяет полностью удовлетворить решению поставленных перед технологией задач. Представлены способы наиболее оптимального применения схемы ультразвукового растворения и отмечены те особенности ее формирования, которые дают возможность осуществлять регулирование процесса. Выполненные расчеты дают возможность выбрать и точно реализовать ту схему акустической стимуляции растворения, которая наиболее полно соответствует ожидаемым выходным результатам и другим особенностям обработки.

Ключевые слова: акустическое течение, ультразвуковая кавитация, растворение, оксиды металлов

DOI: 10.31857/S0040357123030065, EDN: RLPKGQ

ВВЕДЕНИЕ

Во многих технологических производствах получили широкое применение процессы растворения (или выщелачивания) тех или иных компонентов в соответствующем растворителе [1–3]. В настоящее время общее признание получили способности ультразвука (УЗ) многократно сокращать время растворения соединений в растворителях [4–8]. В ряде работ предложены схемы и проанализировано влияние ультразвука на ускоренное извлечение органических и неорганических веществ из различных сред [9–14]. С другой стороны, ультразвуковое воздействие позволяет улучшить характеристики процесса выщелачивания металлов из твердых материалов [1, 15–17]. Так, например, в работе [18] представлены эффективные способы оптимизации времени и температуры экстракции Mo, V и Ni из кислых растворов выщелачивания отработанных катализаторов серной и лимонной кислотой. В то же время применение УЗ воздействия для простого перемешивания в процессе экстракции позволило повысить скорость и степень извлечения (свыше

95%) для всех извлекаемых компонентов. В исследовании [19] по выщелачиванию железа из отходов, накапливающихся при производстве фотоэлектрических модулей, была выявлена способность ультразвука существенно интенсифицировать извлечение металла, сократив время выщелачивания на 37.5%, вследствие разрушения твердой фазы на более мелкие части, что приводит к увеличению контакта твердой и жидкой фаз. Способность ультразвука интенсифицировать огромное количество процессов, реакций, разнообразных взаимодействий в жидкости обусловлена органически присущим ему свойством создавать быстро осциллирующие микропотоки и стационарные акустические течения, что, как правило, существенно изменяет характеристики того явления, которое является объектом внешнего воздействия [20–23].

В настоящей работе детально рассмотрен процесс УЗ растворения порошка оксида металла в растворителе на примере реалистичной схемы взаимодействия, использующей коллимированный пучок УЗ излучения для поддержания и регу-

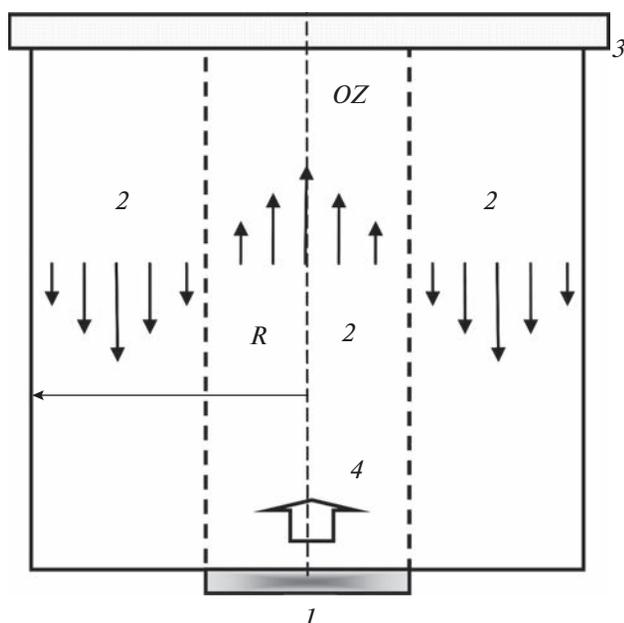


Рис. 1. Схема движения жидкости в акустическом течении Экарта в плоскости, проходящей через ось цилиндрического объема: 1 – излучатель ультразвука; 2 – направление движения акустического течения; 3 – поглотитель ультразвука; 4 – направление распространения УЗ излучения.

лирования применяемых реакций. Представленная методика расчета выходных характеристик и рабочих параметров может послужить основой при проектировании и эксплуатации также и других подобных систем, имеющих в своей основе управляемое УЗ воздействие на кинетику растворения. Возможное подключение режима развитой кавитации создает дополнительные существенные возможности для обработки частиц, ускоряя их растворение, как это показано в [24]. Эти и другие свойства ультразвука могут эффективно реализоваться и значительно интенсифицировать работу всей системы УЗ выщелачивания при полном соблюдении всех необходимых режимов и поддержании значений параметров, диапазон изменения которых определяется из детального анализа физико-химической сущности рассматриваемых процессов с учетом индивидуальных особенностей каждой схемы реализации данной технологии. При этом для целей выщелачивания компонентов успешное и полезное внедрение возможно и даже целесообразно практически для всех нелинейных акустических эффектов, включая, как кавитацию и акустическое течение, так и уединенные импульсы, частотную и амплитудную модуляцию, нелинейное взаимодействие волн и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчет связи параметров процесса растворения с характеристиками УЗ

Устройство, использующее бегущую УЗ волну для интенсификации процесса растворения порошка оксида металла, должно содержать ряд обязательных элементов и в простейшем виде представлено схематически на рис. 1. К нижней поверхности рабочего объема цилиндрической формы с радиусом R крепится излучатель УЗ волны 1, которая, согласно [25], создает акустическое течение 2 и становится бегущей при наличии поглотителя 3. Объем заполняется жидкостью, содержащей растворитель, в которой равномерно распределены частицы соединения металла. Воздействуя на звуковые колебания, вязкость жидкости приводит к возникновению стационарных вихревых течений при наличии твердых препятствий или ограничивающих стенок. Эти акустические течения проявляются во втором приближении по амплитуде волны, т.е. относятся к нелинейным явлениям. Они существуют только при наличии вязкости, хотя скорость движения в них и может в определенных условиях иметь слабую зависимость от этого параметра.

Состояние движущейся жидкости описывается следующей хорошо известной [26] системой гидродинамических уравнений

$$\rho(\partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v}\nabla\mathbf{v}) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (1)$$

$$\partial_t \rho + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (2)$$

$$p = A_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - A_1. \quad (3)$$

Здесь функции $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, $\rho(\mathbf{r}, t)$ и $p(\mathbf{r}, t)$ представляют собой распределение скорости, плотности и давления жидкости по пространственным координатам, описываемым радиус-вектором \mathbf{r} , а также изменение их во времени t в условиях, когда константы A_0 , A_1 и γ , входящие в уравнение состояния Тэта (3), слабо зависят от температуры среды. Индексом “0” снабжены равновесные значения параметров в отсутствие движения (случай $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0$), когда возмущения плотности $\rho'(\mathbf{r}, t)$ и давления $p'(\mathbf{r}, t)$ равны нулю.

Для получения уравнений нелинейной акустики полная система (1)–(3) записывается в виде разложения по малому параметру $M_a = \rho' / \rho_0$, где ρ' – возмущение плотности, M_a – акустическое число Маха. Малым предполагается и влияние вязкости η , описываемое последним членом уравнения (1). В звуковой волне изменение состояния среды близко к адиабатическому, т.е. происходит без изменения величины энтропии S , и в этом приближении уравнение состояния жидкости позволяет использовать разложение

$$p' = \rho' \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_s \rho'^2 = c_0^2 \rho' + \left(\frac{\partial c^2}{\partial \rho} \right)_s \rho'^2; \quad c_0^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \rho_0} \quad (4)$$

Здесь $\rho = \rho_0 + \rho' + \rho''$; $p = p_0 + p' + p''$, ρ_0 – равновесные значения давления и плотности среды, где p_0 – гидростатическое давление (для воды $\gamma = 7$, $A_1 = \sim 300$ МПа), ρ'' и p'' – стационарные возмущения плотности и давления, связанные с акустическим течением; $A_0 - A_1 = p_0$. Поэтому в случае жидкостей из (3) следует

$$c_0^2 = A_0 \frac{\gamma}{\rho_0}; \quad \left(\frac{\partial c^2}{\partial \rho} \right)_s = \frac{c_0^2 (\gamma - 1)}{\rho_0} \quad (5)$$

Учет нелинейности в выражении (5) для давления позволяет более корректно вычислить коэффициенты в выражениях для компонента скорости акустического течения [22], хотя и не оказывает заметного влияния на характер их зависимостей от параметров задачи.

Определение параметров стационарного потока для целей описания поведения кинетики растворения оксида металла под воздействием ультразвука

Колебательная скорость, связанная с бегущей от излучателя ($z = 0$) УЗ волной, направлена вдоль оси z и в цилиндрических координатах r, φ, z имеет в линейном приближении следующий вид

$$v'_z = U(r) e^{-\delta z} \sin(\omega t - kz), \quad (6)$$

где $\delta = 2\eta\omega^2/3c_0^3\rho_0$ – линейный пространственный декремент поглощения звука, k – волновое число.

Значение амплитуды $U(r)$ в плоскости $z = 0$ определяется граничным условием передачи внешнего УЗ воздействия в рабочий объем и связано с амплитудой акустического давления P_a в этом месте соотношением $U(r = 0) = P_a/c_0\rho_0$, которое вытекает из (1) в линейном приближении [25]. Функция $U(r)$ дает распределение колебательной скорости по фронту волны. Подставляя (6) в (1)–(5), можно найти решение для стационарного потока. В работе [25] это решение найдено при следующих условиях: 1) действительно в пространстве, где есть только z – компонента стационарного потока; 2) звук распространяется в цилиндрической трубе, причем торец, противоположный источнику звука в плоскости $z = L_V$, закрыт поглотителем так, что в трубе распространяется бегущая волна; 3) в выражении (6) можно считать $\exp(-\delta L_V) \sim 1$. Интегральный поток массы жидкости через все сечение трубы равен нулю.

При этих условиях скорость стационарного акустического течения v''_z имеет вид

$$v''_z = \frac{k^2}{3c_0} \left\{ \int_r^R ds s U^2(s) \ln \frac{R}{s} + \ln \frac{R}{r} \int_0^r ds s U^2(s) + \frac{r^2 - R^2}{R^4} \int_0^R ds U^2(s) (sR^2 - s^3) \right\} \quad (7)$$

При равномерном распределении колебательной скорости пучка УЗ волн по его сечению с радиусом r_0 , когда функция $U(r)$ определяется следующими соотношениями

$$U(r) = U_0, \quad r < r_0; \\ U(r) = U_0, \quad r_0 < r \leq R, \quad (8)$$

для скорости стационарного акустического течения v''_z из (7) можно записать

$$v''_z = \begin{cases} U_a \left\{ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta^2}{\mu^2} \right) - \left(1 - \frac{\mu^2}{2} \right) (1 - \beta^2) - \ln \mu \right\}, \\ \quad 0 \leq \beta \leq \mu; \quad \beta = r/R; \quad \mu = r_0/R; \\ -U_a \left\{ \left(1 - \frac{\mu^2}{2} \right) (1 - \beta^2) - \ln \beta \right\}, \\ \quad \mu \leq \beta \leq 1; \quad U_a = \frac{(kr_0)^2}{3c_0} U_0^2. \end{cases} \quad (9)$$

Такое распределение скорости потока показано на рис. 1. В УЗ пучке поток направлен от источника звука, а вблизи стенки рабочего объема – к источнику. Скорость потока максимальна на оси звукового пучка и зависит от R/r_0 . При $R/r_0 = 1$ скорость, согласно (9), обращается в ноль. Из (9) следует, что скорость потока пропорциональна интенсивности звука, квадрату частоты и соотношению радиуса пучка к длине волны.

Описание характеристик области УЗ кавитации, необходимых для оценки параметров кинетики растворения оксида металла в объеме с акустическим течением Экарта

В любой жидкости обычно образуются небольшие пузырьки, заполненные нерастворенными газами и ее паром. Это явление образования пузырьков называется кавитацией. В условиях равновесия пузырек сохраняет устойчивость, давление в жидкости уравнивается газовым давлением изнутри. Но когда жидкость в процессе движения попадает из области низкого давления в область более высокого, внутреннее давление в пузырьке, который пришел из области с низким его значением, становится меньше нового, высокого давления в жидкости. Тогда последняя устремляется к центру, захлопывая пузырек. В процессе захлопывания пузырька, как и при

фокусировке ударной волны, происходит концентрирование энергии. Скорость захлопывания и давление нарастают по мере уменьшения радиуса пузырька и в стадии фокусировки достигают весьма больших значений. После схлопывания в центральной области образуется пик давления и от центра распространяется ударная волна. Поэтому, когда кавитация протекает вблизи твердых поверхностей, ударная волна может привести к повреждениям поверхности материала [24, 26].

Применение кавитационной УЗ эрозии для растворения крупных частиц соединений металлов показало [24] существенную интенсификацию процесса за счет измельчения объекта в порошок и соответствующего увеличения поверхности взаимодействия фаз. Кроме разрушительного воздействия область кавитации обладает и другими возможностями влиять на процесс растворения. Если акустическое давление P_a превышает некоторое пороговое значение P_{th} , то в конце стадии сжатия жидкости под воздействием ультразвука происходит схлопывание кавитационных пузырьков, приводящее к образованию ударных волн, имеющих на фронте существенный перепад давления [24, 26]. Это может приводить не только к изъятию с поверхности соединения металла частичек в виде порошка [24], но и к ускорению молекул растворителя в жидкости, обеспечивая его усиленное перемешивание. Полученные в [24] выражения позволяют рассчитывать силовое воздействие, оказываемое отдельной схлопывающейся кавитационной полостью, на плоскую поверхность твердого тела. В предельном случае $P_m \gg p_0$ ($P_m = \max(P_a)$) формула для перепада давления P_M на фронте волны имеет вид

$$P_M = \frac{P_m}{81} \left(\frac{P_m}{p_0} \right)^3. \quad (10)$$

Движение возникающей сферической ударной волны в жидкости определяется при этом всего двумя параметрами: плотностью жидкости ρ_0 и энергией E , сосредоточенной первоначально в пузырьке и выделяющейся при распространении ее фронта. Величина такой энергии, как показано в [24], определяется формулой через значение R_0 его равновесного радиуса в отсутствие ультразвука

$$E = \frac{4\pi R_0^3}{9} P_m. \quad (11)$$

Процесс распространения волны можно описать, исходя из соображений размерности. Используемые параметры вместе с двумя независимыми переменными — временем t и координатой $L(t)$ от центра пузырька — позволяют составить всего одну независимую безразмерную комбинацию

$$L(t) \left(\frac{\rho_0}{Et^2} \right)^{1/5}. \quad (12)$$

Ее существование указывает на автомодельность процесса. Поэтому можно утверждать, что положение фронта ударной волны в каждый момент времени должно соответствовать одному и тому же постоянному значению, обозначенному символом β , рассматриваемой безразмерной комбинации. Это дает закон перемещения ударной волны со временем от центра пузырька $L(t)$

$$L(t) = \beta \left(\frac{Et^2}{\rho_0} \right)^{1/5}. \quad (13)$$

Зная расстояние L_0 от центра пузырька до поверхности мишени в начальный момент времени, по формуле (13) можно определить время, за которое фронт ударной волны достигнет намеченной цели.

Необходимо отметить, что формулы (11)–(13) содержат всю детальную информацию, необходимую для вычисления параметров процессов, характеризующих растворение оксида металла в жидкости под воздействием ультразвука.

Описание кинетики процесса растворения оксидов металлов в жидкости под воздействием ультразвука

Растворение оксидов металлов — это комплексный и, в общем случае, многостадийный процесс. Например, растворение твердого тела протекает в три стадии: сначала подвод растворителя к поверхности твердого тела, затем разрушение кристаллической решетки и выход ионов в тонкий слой насыщенного раствора у самой поверхности твердой фазы, а третья стадия — перенос частиц из этого слоя в глубину раствора. Каждая стадия развивается со своей скоростью. Скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии, в простейшем случае — это диффузия ионов из насыщенного раствора. Если кинетика процесса определяется диффузией, то имеет место диффузная кинетика.

В общем случае концентрация вещества у поверхности растворения зависит от соотношения скоростей всех трех стадий и находится в диапазоне между концентрацией насыщения C_s и концентрацией в основном объеме растворителя C_1 . В большинстве реальных случаев скорости подвода растворителя и собственно межфазного перехода значительно превышают скорость диффузионного отвода вещества в основной объем жидкости, концентрация вещества у поверхности растворения равна при этом концентрации насыщения, а изменение массы M твердого вещества определяется известным кинетическим уравнением [23]

$$-d_{\tau}M = \beta_c F(C_S - C_1), \quad (14)$$

где τ – время; β_c – коэффициент массоотдачи растворенного вещества; F – поверхность растворения.

В случае, если параметры процесса определяются внешним воздействием, например, ультразвуком, можно говорить об УЗ растворении. При этом скорость реакции может определяться различными эффектами, связанными с его взаимодействием с жидкостью, в частности, с акустическим течением, осцилляторными потоками, кавитационными пульсациями и т.д. Упрощенный расчет кинетики растворения порошка оксида металла, можно выполнить на примере процесса с одинаковыми порошинками сферической формы радиуса R_p , равномерно распределенными по рабочему объему с плотностью N_p в растворителе, плотность молекул которого N_r однородна в пространстве. Сам процесс растворения состоит в том, что, когда молекула растворителя сближается с частицей в узле кристаллической структуры оксида металла, то она изолирует последнюю от электромагнитного взаимодействия с другими узлами решетки, и эта частица может свободно перейти в жидкость со скоростью потоков, существующих в ней. Это приводит к разрушению решетки и постепенному переходу ее частиц в раствор.

Количество частиц $\Delta N(t)$, перешедших в раствор в любой выбранный момент времени, равно, очевидно, числу молекул растворителя, способных взаимодействовать с узлами кристаллической решетки, т.е. их скоплению, содержащемуся в слое радиуса $r_p(t)$ вблизи поверхности оксида металла и толщиной l , равной расстоянию между узлами решетки, которую для упрощения можно считать кубической

$$\Delta N(t) = 4\pi r_p^2(t) l n_r(t), \quad (15)$$

где $n_r(\mathbf{r}, t)$ – плотность растворителя в момент времени t в точке с радиус-вектором \mathbf{r} . Предполагается, что среднее расстояние между молекулами растворителя в жидкости $L_r(t)$ значительно превышает расстояние между узлами кубической кристаллической решетки. Без поступления свежего раствора она уменьшается со временем по мере того, как идет процесс растворения. Расстояние $L_r(t)$ между молекулами растворителя в рабочем объеме определяется количеством этих частиц в нем и тем обстоятельством, что их число уменьшается со временем из-за взаимодействия с соединением металла. Поэтому их плотность n_r связана с первоначальным постоянным в пространстве значением n_{r0} соотношением

$$n_r(\mathbf{r}, t) V = V n_{r0} - N(\mathbf{r}, t) N_p, \quad (16)$$

где $N(\mathbf{r}, t)$ – количество молекул оксида металла, перешедших в раствор в заданной точке пространства \mathbf{r} и в выбранный момент времени t из одиночной частицы оксида металла.

Если в какой-то момент времени произошло взаимодействие молекул растворителя с узлами решетки, то продукты реакции и новые молекулы растворителя будут перемещаться со скоростью тех потоков, которые доминируют в рабочем объеме. Это может быть связано с внешним воздействием или же диффузионной скоростью u_d . Конечно, взаимодействие происходит непрерывно во времени. Но для упрощения расчетов можно предположить, что оно происходит одномоментно через интервалы времени Δt , которые определяются временем прохождения со скоростью u_S тех молекул растворителя, которые находились на расстоянии L_r от частицы оксида металла в предыдущий момент реакции, т.е. $\Delta t = L_r/u_S$. Поэтому соотношение (15) можно записать в виде

$$\Delta N(t) = -4\pi r_p^2(t) l u_S N_r(t) \Delta t / L_r. \quad (17)$$

Если характерное время растворения частицы оксида металла значительно превышает значение Δt , то из (17) следует уравнение, описывающее кинетику этой реакции

$$d_t N = -4\pi r_p^2(t) l u_S n_r(t) / L_r(t). \quad (18)$$

В пределе, когда объем или концентрация растворителя значительно превосходит количество растворяемого материала ($N_{r0} \gg N$), уравнение (18) может быть переписано в форме, совпадающей с феноменологическим соотношением, полученным в начальный период систематического изучения кинетики растворения [23].

В окончательном варианте уравнение (18) можно представить в следующем компактном виде для $y = 1 - n$, $n = N/N_{r0}$, $N_{r0} = 4\pi(R_p/l)^3/3$ – количество молекул в частице оксида металла

$$d_t y = y^{2/3} (q + y)^{4/3} A_0(r), \quad (19)$$

$$A_0(r) = (36\pi)^{1/3} V_p n_p^{1/3} u_S.$$

Здесь $q = n_{r0}/(n_p N_{r0}) - 1$, $n_p = N_p/V$, $V = 4\pi R^2 L_v$, $V_p = 4\pi R_p^3/3$.

Если в начальный момент времени $t = 0$ выполняется $n = 0$, т.е. $y(t = 0) = 1$, а для $t = \tau$ имеет место $n = 1$, т.е. $y(t = \tau) = 0$, то из (19) можно получить значение промежутка времени τ , в течение которого в заданной точке пространства частицы оксида металла полностью растворятся в рассматриваемом месте рабочего объема

$$\tau = \frac{I_q}{A_0(\mathbf{r})}; \quad I_q = \int_0^1 \frac{y^{-2/3} dy}{(q + y)^{4/3}} \equiv 3 \int_0^1 \frac{dy}{(q + y^3)^{4/3}}. \quad (20)$$

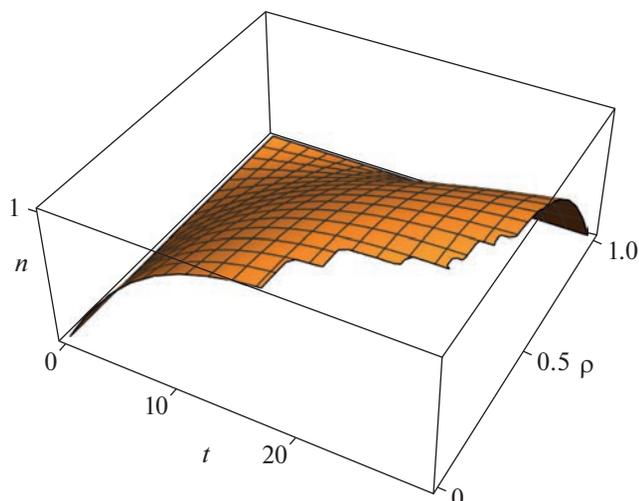


Рис. 2. Распределение концентрации растворимого оксида металла по радиусу рабочего объема и ее зависимость от времени в области, занятой пучком УЗ волн.

Таким образом, уравнение (20) позволяет проследить во времени за изменением концентрации растворимого оксида металла в любой области пространства, предназначенного для реализации этого процесса. На примере докавитационного и кавитационного режимов можно рассмотреть особенности кинетики этой реакции в условиях существования акустического течения Эккарта.

Растворение оксида металла в растворителе с акустическим течением в режиме бегущей УЗ волны без кавитации

Вся зависимость от пространственных координат, содержащаяся в уравнениях (16), (18), (19), заключена в распределении по рабочему объему величины скорости подвода и отвода молекул растворителя к узлам кристаллической структуры оксида металла. В случае, когда кавитация отсутствует, а скорость потока определяет акустическое течение Эккарта, в уравнениях (18), (19) следует использовать выражение $u_s = v_z'' + u_d$ и соотношения (8), (9). На рис. 2 представлено пространственное распределение и поведение во времени $n(t, \rho)$ для некоторых типичных значений параметров задачи (раздел 2) от радиального аргумента $\rho = r/r_0$, диапазон изменения величины которого соответствует области, занятой пучком УЗ волн (рис. 1), т.е. $0 < \rho < 1$. Аналогичным образом можно рассчитать и поведение этого параметра в области значений радиальной координаты, лежащих в пределах $1 < \rho < R/r_0$. Здесь акустическое течение движется в противоположную сторону, но качественно картина сохраняет все те

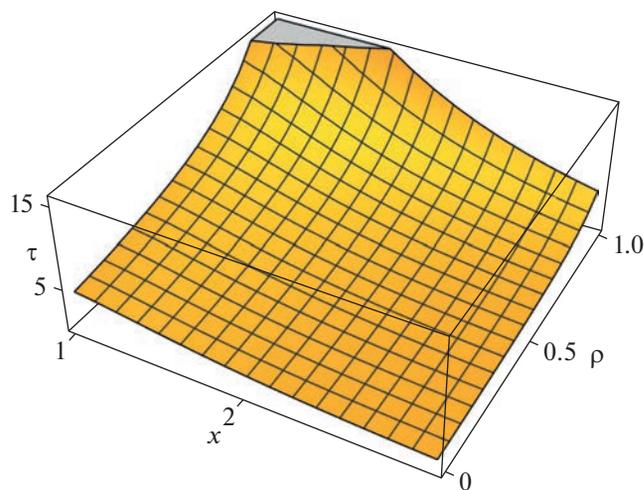


Рис. 3. Зависимость времени τ_d полного растворения порошка оксида металла в разных точках радиуса рабочего объема и его связь с начальными значениями параметров задачи в области, занятой пучком УЗ волн.

особенности, которые представлены на рис. 2 для соответствующей части схемы УЗ растворения.

Решение уравнения (19) для промежутка времени τ , в течение которого в заданной точке пространства частица оксида металла полностью растворится в рассматриваемом месте рабочего объема, представлено на рис. 3 для тех же значений параметров, которые были использованы при получении рис. 2. Из этих рисунков видно, что в области замедления потоков растворение идет гораздо медленнее, чем в других местах рабочего объема.

Кроме того, скорость растворения, как это следует из (18), прямо пропорциональна величине акустического давления. При этом для времени растворения, в соответствии с (19), имеет место обратная зависимость. На динамику изменения во времени этих основных параметров реакции имеет существенное влияние начальный радиус R_p частиц оксида металла, представленный на рис. 3 в безразмерном виде через посредство аргумента $x = (n_p N_{00}/n_{r0})^{1/3} \equiv R_p/R_q$, где R_q является функцией только начальных параметров задачи. Видно, что усредненное по радиусу рабочего объема время растворения увеличивается с ростом R_p и уменьшается с увеличением скорости потока при $\rho = 0$.

Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что при выводе уравнений (18), (19) было использовано предположение о том, что плотность n_p частиц оксида металла в растворителе не меняется до конца реакции. На самом деле растворение протекает с разной скоростью в разных областях рабочего объема, поэтому в конце

процесса не все частицы оксида металла одинаковы по размеру и исчезают они не одновременно, а на протяжении некоторого отрезка времени. Однако в это время частицы очень невелики, поступление растворяемых частиц в раствор мало и нарушение указанного предположения слабо меняет соответствие результатов теории с реальностью на этом этапе.

Кинетика растворения частиц оксида металла в растворителе при комбинированном воздействии кавитации и акустического течения Эккарта

В условиях, когда величина акустического давления P_a , превышает некоторое пороговое значение P_{th} , в области вблизи УЗ излучателя начинает развиваться кавитация. Размер этой области определяется масштабом этого превышения и пространственным декрементом затухания δ . Находящиеся в ней молекулы растворителя находятся под воздействием ударных волн, генерируемых схлопывающимися пузырьками [24], и приобретают скорость, позволяющую им приближаться к узлам кристаллической решетки и также удаляться, определяя тем самым скорость растворения.

Для определения этой скорости u_s можно использовать уравнение (1), опустив в нем нелинейные и диссипативные слагаемые, которые несущественны в узком слое толщиной L_r вблизи частицы, рассматриваемого в соответствии с предположением относительно величины элементарного отрезка длины, сделанного при выводе уравнений (12), (13), описывающих кинетику УЗ растворения в рассматриваемой схеме реализации реакции. Принимая во внимание сферичность пространственной структуры ударных волн кавитации, необходимо рассмотреть их воздействие на молекулу растворителя вдоль их радиуса L

$$\rho_0 \partial_t u_s = - \partial_L p. \quad (21)$$

Заменяя в (21) дифференцирование по времени на дифференцирование по координате L с использованием формулы (12), можно приближенно заменить $L \sim L_r$ в этом слое

$$\partial_t = \partial_L L \partial_L = (2L/5t) \partial_L \approx (2L_r/5t_r) \partial_L, \quad (22)$$

где t_r — определяется по формуле (12) через L_r . Дело в том, что L_r является тем минимальным расстоянием от поверхности частицы оксида металла, когда внутри этого слоя гипотетически может не оказаться ни одной молекулы растворителя, кроме вступивших уже во взаимодействие с узлами решетки. Поэтому только те кавитационные пузырьки, которые находятся вне этого слоя, т.е. на расстоянии большем, чем L_r от частицы оксида металла, могут своим ударным воздействием по-

влиять на скорость движения молекулы растворителя. Таким образом, в очередном элементарном акте рассматриваемой дискретной модели растворения могут принять участие те кавитационные пузырьки, ударные волны от которых, воздействующие на молекулы растворителя, могут достичь поверхности частицы оксида металла за время t_r . Подставляя выражение для t_r в (22) и используя (13), из (21), можно получить для u_s следующее выражение

$$u_s = \frac{5}{108} \sqrt{\frac{P_m}{3\pi R_0^3 n_r \rho_0}} \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^3 \beta^{-5/2}. \quad (23)$$

С помощью (23) уравнение (17), описывающее кинетику реакции в общем случае, может быть записано в виде

$$d_t N = - \frac{5}{27} \sqrt{\frac{\pi P_0}{3R_0^3 \rho_0 \beta^5}} r_p^2(t) n_r^{5/6} l \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{7/2}. \quad (24)$$

В безразмерном представлении с использованием обозначений, принятых в уравнении (18), соотношение (24) может быть переписано в следующей форме

$$d_t y = (q + y)^{5/6} y^{2/3} A_0(\mathbf{r});$$

$$A_0(\mathbf{r}) = \frac{4}{5} \sqrt{\frac{\pi P_0 R_p^3 l^3 n_p^{5/3}}{3R_0^3 \rho_0 \beta^5}} \left(\frac{P_m}{3P_0}\right)^{7/2}. \quad (25)$$

Уравнение (25) описывает кинетику растворения в условиях развитой УЗ кавитации, когда величина УЗ воздействия превышает пороговое значение. Сравнение с уравнением (18), относящимся к ситуации, когда определяющим фактором является акустическое течение Эккарта, показывает, что в обоих случаях зависимость от амплитуды акустического давления одинакова (квадратичная). Отличия связаны с разными численными выражениями в степенной зависимости и несопадением коэффициентов, зависящих от начальных условий и характеристик схемы растворения.

На рис. 4 представлена зависимость плотности растворенного вещества в жидкости от времени и радиуса частицы оксида металла в безразмерных координатах, использованных при получении рис. 3.

Из рис. 4 видно, что количество растворенного вещества растет в каждый момент времени с увеличением радиуса частицы оксида металла по вполне понятной причине роста поверхности взаимодействия в условиях, когда концентрация частиц остается неизменной. В процессе растворения поверхность частицы оксида металла уменьшается, количество поступающего в жидкость растворяемого вещества в единицу времени сокращается и скорость реакции падает.

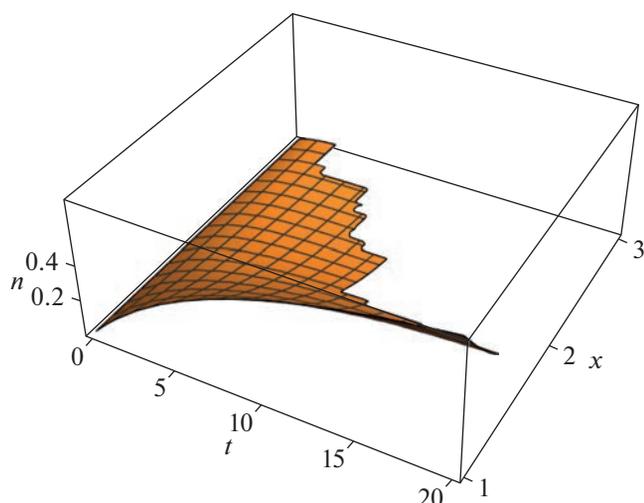


Рис. 4. Зависимость плотности растворенного вещества в жидкости от времени и радиуса частицы оксида металла в безразмерных координатах в области кавитации, созданной пучком УЗ волн.

Из уравнения (25) можно определить время τ полного растворения подобно тому, как это было сделано при получении выражения (19) для амплитуд УЗ воздействия ниже порогового значения, при превышении которого развивается кавитация

$$\tau = \frac{I_q \vartheta^{-7/2}}{A_0(\mathbf{r})}; \quad I_q = 3 \int_0^1 \frac{dy}{(q + y^3)^{5/6}}, \quad \vartheta = \frac{P_m}{P_{th}}; \quad (26)$$

$$A_0(\mathbf{r}) = \frac{4}{5} \sqrt{\frac{\pi P_0 R_p^3 I_p^3 n_p^{5/3}}{3 R_0^3 \rho_0 \beta^5}} \left(\frac{P_{th}}{3 P_0} \right)^{7/2}.$$

Вариацией начальными параметрами и структурными характеристиками схемы растворения, которые входят в (26), можно проследить влияние тех или иных факторов на кинетику реакции. На рис. 5 показано увеличение времени растворения вдоль оси цилиндрического рабочего объема вследствие диссипативного уменьшения амплитуды УЗ волны и его падение при увеличении последней. Степенная зависимость выходных данных от амплитуды УЗ волны указывают на весьма высокую чувствительность параметров реакции к регулированию внешним воздействием.

Неоднородность вдоль радиуса цилиндра рабочей камеры целиком определяется свойствами УЗ излучателя и, как правило, практически отсутствует за исключением узкого слоя на границе кавитационной области. Как видно из сравнения (12) и (25), режим растворения с использованием акустического течения отличается от кавитационного величиной степени и слагаемых, содержащих начальные условия и параметры схемы реакции, зависимость от интенсивности ультразвука. Кроме того, в режиме использования кавитации

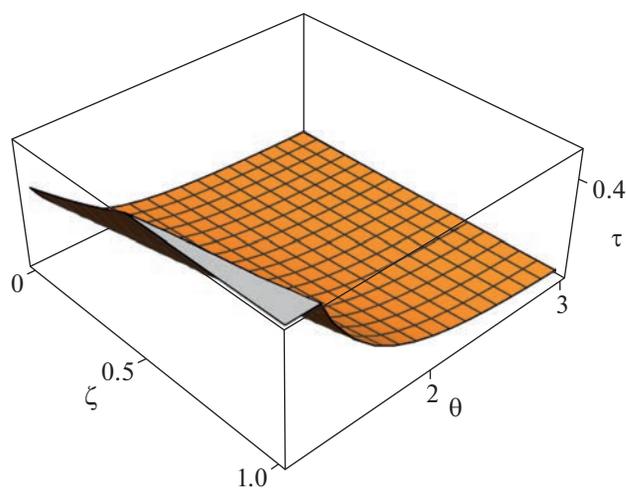


Рис. 5. Изменение времени τ_c полного растворения порошка оксида металла в разных точках оси рабочего объема и его связь с амплитудой акустического давления в области, занятой пучком УЗ волн ($\zeta = \delta z$).

существуют такие характеристики процесса, которых нет в другом режиме. Это пороговое значение интенсивности внешнего УЗ излучения, при превышении которого возникает кавитация, размер радиуса равновесного состояния пузырька, концентрация зародышей кавитации и т.д.

Размер области кавитации определяется величиной пространственного декремента δ , пороговым значением акустического давления P_{th} , при превышении которого амплитудой P_m внешнего УЗ излучения парогазовые пузырьки начинают схлопываться, создавая характерную картину явления. Протяженность L_c этой области вдоль оси рабочего объема определяется из формулы (6) следующим выражением

$$L_c = \frac{1}{\delta} \ln \frac{P_m}{P_{th}}.$$

Соответствующим образом можно установить границы этой области и по радиальной координате, используя известное распределение интенсивности ультразвука по сечению излучателя.

Определенный интерес представляет сравнение кинетики растворения под воздействием кавитации, с одной стороны, а с другой стороны, со случаем, когда процесс реализуется в докавитационном режиме с решающим влиянием акустического течения. На рис. 6 приведены зависимости поступления молекул в жидкость от радиуса частиц оксида металла и времени для рассматриваемых режимов растворения в условиях с одинаковыми параметрами, но разными значениями внешнего акустического давления. Необходимо отметить примерно одинаковую динамику поступления в жидкость растворяемого вещества,

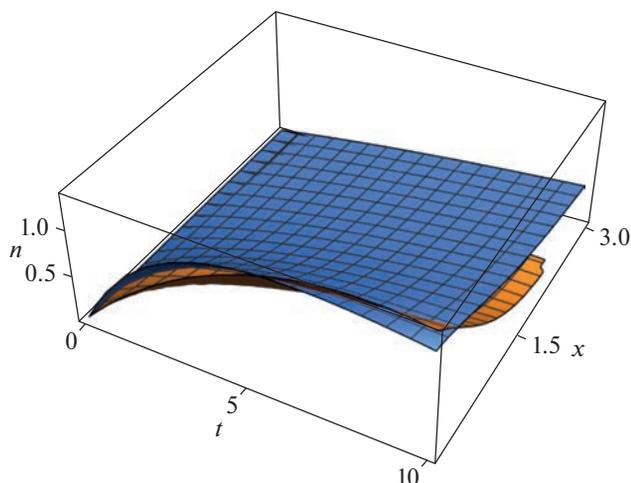


Рис. 6. Сравнительная динамика во времени растворения порошка оксида металла в режиме кавитации (верхняя поверхность) и под воздействием акустического течения, а также зависимость от размера частиц оксида металла для одинаковых параметров задачи.

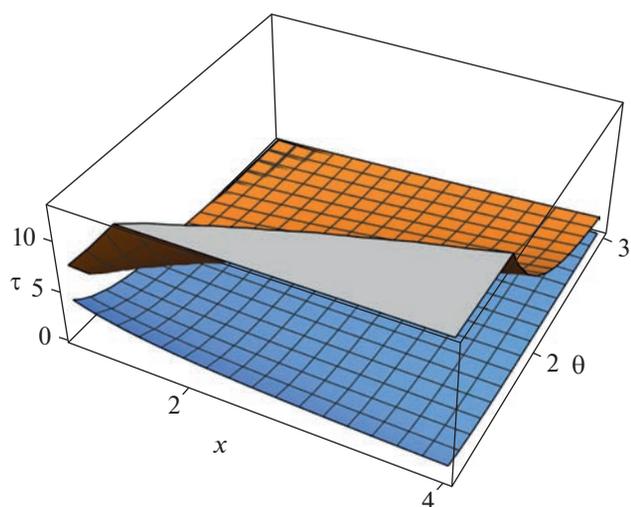


Рис. 7. Зависимость времени растворения порошка оксида металла в режиме кавитации от радиуса частиц и величины акустического давления в условиях наличия связи размера частиц оксида металла с их концентрацией и при ее отсутствии

тогда как зависимость от радиуса частиц оксида металла оказывается более сильной в режиме использования акустического течения.

Представленные выше расчеты по определению зависимости кинетики растворения от размера частиц растворяемого вещества не предполагают связь этого параметра с концентрацией порошка. В то же время изучение такой зависимости представляется важным также в условиях, когда на разные по величине частички дробится один и тот же

объем материала, т.е. величина $n_p R_p^3 = M_c = \text{const}$. Для кавитационного режима эти два подхода рассмотрены при определении зависимости времени растворения от радиуса частиц оксида металла и от акустического давления в условиях одинаковых значений остальных параметров задачи. На рис. 7 верхняя поверхность связана с дроблением одного и того же образца материала на частицы разного размера, а нижняя показывает зависимость кинетики растворения от радиуса частиц оксида металла при неизменном значении их концентрации в жидкости.

Поведение верхней поверхности с ростом размера частиц можно объяснить следующим образом. Полная площадь поверхности частиц в единице объема жидкости S_0 может быть записана в виде $S_0 = 4\pi n_p R_p^2 = 4\pi M_c / R_p$. Таким образом, с ростом радиуса полная поверхность взаимодействия фаз при растворении уменьшается в этом случае, что означает рост продолжительности реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ультразвука для воздействия на кинетику растворения оксида металла в жидкости рассмотрено в настоящей работе для двух рабочих режимов, использующих кавитацию и стационарное акустическое течение, на примере простой схемы сравнительно редко используемого на практике применения в устройстве бегущей волны (метод Эккарта). Возможно, отсутствие большей популярности в практической реализации связано с кажущимся бесполезным расходом энергии УЗ, когда существенная ее часть непосредственно подлежит безвозвратному поглощению. На самом деле, в этой схеме используется УЗ энергия в том же долевым размере, что и в других схемах, например, в условиях создания пространственной стоячей волны УЗ колебаний (метод Рэлея). В то же время простота схемы Эккарта может оказаться решающим фактором при ее выборе для ряда важных химических технологий.

Представленные в настоящей работе описания особенностей воздействия кавитации на кинетику растворения порошка оксида металла в жидкости и применения для этой цели стационарного акустического течения позволяет сравнить преимущества и недостатки общих режимов, осознанно использовать тот или другой режим или же применить схему регулируемой эксплуатации обоих методов одновременно. Разная зависимость свойств каждого из режимов от параметров задачи позволяет регулировать, в целом ряде случаев, ход реакции в любой из этих областей независимо друг от друга при одновременном использовании.

Следует отметить, что способ описания кинетики УЗ растворения порошка оксида металлов жидкости на примере акустического течения Экарта вполне применим также для других схем использования ультразвука с целью интенсификации процесса, поскольку оперирует общими для любого УЗ воздействия понятиями микропоточков, колебательных свойств и нелинейности. Поэтому представленный подход к построению теории УЗ растворения порошков практически не нуждается в серьезной переработке при применении к самым разным практическим схемам реализации этой технологии.

Еще одно свойство кавитации, связанное с эрозионным воздействием на вещество, подробно проанализировано применительно к процессам растворения твердых объектов в работе [20] и проявляется в тех условиях, для которых параметры УЗ силовой обработки превосходят соответствующие значения, характеризующие прочностные свойства объекта воздействия. Кроме того, использование сильно измельченного порошка также делает неактуальным дальнейшее дробление его частичек ударными волнами от схлопывающихся кавитационных пузырьков. В то же время существует широкий диапазон условий, когда одновременным применением эрозионного УЗ воздействия совместно с рассмотренными в настоящей работе режимами УЗ растворения порошка оксида металла в жидкости можно существенно интенсифицировать реакции этой химической УЗ технологии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Narayana K.L., Swamy K.M., Rao K.S., Murty J.S.* Leaching of Metals from Ores with Ultrasound // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 1997. V. 16(4). P. 239.
2. *Lei C., Aldous I., Hartley J.M., Thompson D.L., Scott S., Hanson R., Anderson P.A., Kendrick E., Sommerville R., Ryder K.S., Abbott A.P.* Lithium ion battery recycling using high-intensity ultrasonication // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4710.
3. *Sandilya D.K., Kannan A.* Intensification of the Dissolution of a Sparingly Soluble Solid from a Spinning Disk in the Presence of Power Ultrasound // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 50(23). P. 13083.
4. *Sandilya D.K., Kannan A.* Intensification of the Dissolution of a Sparingly Soluble Solid from a Spinning Disk in the Presence of Power Ultrasound // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 50(23). P. 13083.
5. *Xin W., Srinivasakannan C., Xin-hui D., Jin-hui P., Dajin Y., Shao-hua J.* Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound // *Sep. Purif. Tech.* 2013. V. 115. P. 66.
6. *Avvaru B., Roy S.B., Chowdhury S., Hareendran K.N., Pandit A.B.* Enhancement of the Leaching Rate of Uranium in the Presence of Ultrasound // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45(22). P. 7639.
7. *Li X., Zhang J., Yang D.* Determination of Antiscalcing Efficiency and Dissolution Capacity for Calcium Carbonate with Ultrasonic Irradiation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51(27). P. 9266.
8. *Gui Q., Khan M.I., Wang S., Zhang L.* The ultrasound leaching kinetics of gold in the thiosulfate leaching process catalysed by cobalt ammonia // *Hydrometallurgy.* 2020. V. 196. P. 105426.
9. *Gradov O.M., Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A.* Estimating the parameters of ultrasonically induced mass transfer and flow of liquids in the pseudomembrane method // *Chem. Eng. Process.* 2017. V. 118. P. 54.
10. *Градov O.M., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вощкин А.А.* Кинетика растворения порошка LiCoO_2 в глубоком эвтектическом растворителе хлорид холина–сульфосалициловая кислота под воздействием ультразвука // *Теор. осн. хим. техн.* 2022. Т. 56. № 6. С. 705–711.
11. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Breakup of immiscible liquids at the interface using high-power acoustic pulses // *Chem. Eng. Process.* 2018. V. 131. P. 125.
12. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A.* Some Features of the Ultrasonic Liquid Extraction of Metal Ions // *Molecules.* 2019. V. 24(19). P. 3549.
13. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A.* Ultrasonic Intensification of Mass Transfer in Organic Acid Extraction. *Processes.* 2021. V. 9(1). P. 15.
14. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Dynamics of Mass Transfer through the Interface between Immiscible Liquids under the Resonance Effect of Ultrasound // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 1148.
15. *John J.J., De Houwer V., Van Mechelen D., Van Gerven T.* Effect of ultrasound on leaching of lead from landfilled metallurgical residues // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2020. V. 69. Article 105239.
16. *Xiao J., Yuan J., Tian Z., Yang K., Yao Z., Yu B., Zhang L.* Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2018. V. 40. P. 21–29.
17. *Lei C., Aldous I., Hartley J.M., Thompson D.L., Scott S., Hanson R., Anderson P.A., Kendrick E., Sommerville R., Ryder K.S., Abbott A.P.* Lithium ion battery recycling using high-intensity ultrasonication // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 4710.
18. *Marafi M., Stanislaus A.* Waste Catalyst Utilization: Extraction of Valuable Metals from Spent Hydroprocessing Catalysts by Ultrasonic-Assisted Leaching with Acids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50(16). P. 9495.
19. *Kong J., Xing P., Wei D., Jin X., Zhuang Y.* Ultrasound-Assisted Leaching of Iron from Silicon Diamond-Wire Saw Cutting Waste // *JOM.* 2021. V. 73. P. 791.

20. *Swamy K., Narayana K.L.* Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2001. V. 8(4). P. 341–346.
21. *Lupacchini M., Mascitti A., Giachi G., Tonucci L., d'Alessandro N., Martinez J., Colacino E.* Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions // *Tetrahedron*. 2017. V. 73(6). P. 609–653.
22. *Grénman H., Murzina E., Rönholm M., Eränen K., Mikkola J.-P., Lahtinen M., Salmi T., Murzin D.Y.* Enhancement of solid dissolution by ultrasound // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007. V. 46(9). P. 862–869.
23. *Kannan A., Pathan S.K.* Enhancement of Solid Dissolution Process // *Chem. Eng. J.* 2004. V. 102. P. 45.
24. *Gradov O.M., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Vosshkin A.A.* Modelling of the erosive dissolution of metal oxides in a deep eutectic solvent – choline chloride/sulfosalicylic acid-assisted by ultrasonic cavitation // *Metals*. 2021. V. 11. Article 1964.
25. *Eckart C.* Vortices and streams caused by sound waves // *Phys. Rev.* 1948. V. 73. № 1. P. 68.
26. *Flynn H.G.* Physics of acoustic cavitations in liquids, in: *Physical Acoustics*; W.P. Mason: New York. 1964. 1B. 57.
27. *Schukarew A.* Reaktion geschwindigkeiten zwischen Metallen und Haloiden. *Z. Phys. Chem.-Bd.* 8. 1891. P. 76–81.

УДК 534-13

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДОВ ТИТАНА НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОНЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. В. П. Мешалкин^{a, b}, О. Б. Бутусов^{a, b, *}, А. Г. Колмаков^c,
М. А. Севостьянов^c, Т. Б. Чистякова^d

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

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

^cИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

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

*e-mail: butusov-1@mail.ru

Поступила в редакцию 08.10.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Статья посвящена проблеме создания экологически безопасных материалов за счет использования нового поколения композитов на основе биоразлагаемых биосовместимых полимерных матриц с возможностью длительного контролируемого адресного высвобождения питательных и биопротекторных веществ. Разработаны методика и алгоритм использования фрактального анализа для оценки биологических свойств бионеорганического композиционного материала хитозан-оксид титана, который применяется в сельском хозяйстве для получения высокоэффективных комплексных удобрений. Разработанный алгоритм отличается от аналогов использованием скелетонов для расчета фрактальной размерности микрофотоизображений. Исследованы фрактальные и механические свойства органо-неорганических пленок бионеорганического композиционного материала хитозан-оксид титана. Полученные результаты имеют важное значение для оценки таких характеристик бионеорганических композиционных материалов, как биodeградируемость, биосовместимость, экологическая безопасность, которые имеют важное значение для защиты окружающей среды. Установлено существование зависимости между величиной коэффициентов асимметрии и эксцесса фрактальной размерности микрофотоизображений пленок хитозана и процентом содержания в них оксида титана. Результаты исследования механических свойств пленок композита хитозан-оксид титана позволяют сделать вывод о влиянии примесей оксида титана на прочность пленок.

Ключевые слова: бионеорганический композиционный материал хитозан-оксид титана, оптическая микроскопия, фрактальная размерность, механическая прочность, защита растений от вредных бактерий

DOI: 10.31857/S0040357123030120, EDN: RPHOUW

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования являются биodeградируемые бионеорганические композиционные материалы (БИН) хитозан-оксид титана (ХОТ) в виде хитозановых пленок (ХП) с биодобавками оксидов титана, которые в настоящее время активно используются в сельском хозяйстве для защиты сельскохозяйственных культур от вредных бактерий и в качестве дополнительного источника микроэлементов.

Предметом исследования является изучение влияния процентного содержания оксидов титана на:

— механические свойства (пластичность, прочность) ХП;

— микрооптические свойства (фрактальная размерность микрофотоизображений (МФИ)) ХП.

Методы исследований: оптическая микроскопия; механические испытания; фрактальная размерность МФИ.

Практическая значимость исследований заключается в возможности применения ХП в сельском хозяйстве, как эффективное средство доставки наночастиц диоксида титана для защиты растений от вредных бактерий.

Инструментом исследования являются экспериментальные методы измерения механических

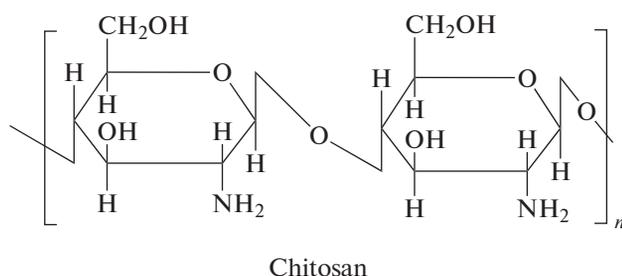


Рис. 1. Структурная формула хитозана.

показателей, таких как пластичность и прочность, а также вычислительные методы изучения микрооптических свойств ХП с помощью оценок фрактальной размерности МФИ микроскопа АЛЪТАМИ с использованием разработанного алгоритма расчета фрактальной размерности. Экспериментальные измерения механических свойств проводились с использованием разрывной машины Instor 3382.¹

Следует отметить, что в последнее время для изучения свойств материалов широко применяются методы фрактального анализа [1–3]. В работе [4] на основе фрактального анализа разработаны новые методы исследования свойств нанокompозитных материалов. В [5] разработана и детально описана фрактально-кластерная модель полимерных материалов. С помощью разработанных алгоритмов фрактально-кластерного анализа в работе [5] исследовано влияние фрактальных свойств полимеров на их механические и физико-химические свойства. Исследования, выполненные в [5], показали, что существует корреляционная взаимосвязь между длиной микротрещины полимера и фрактальной размерностью ее границы.

Одним из активно развивающихся в настоящее время направлений практического использования полимерных пленок является разработка биоразлагаемых пленок для защиты сельскохозяйственных культур. Особое место в практической разработке пленок отводится БИН композиционным материалам [6].

Следует отметить, что в процессе разложения синтетических полимеров выделяются вредные вещества. Часть из образующихся отходов используется повторно, но не основная. Для оценки качества синтезируемых биodeградируемых материалов [6, 7] перспективным является использование аппарата фрактального анализа [1–5], результаты которого применительно к БИН хитозан-оксидам титана изучались в данной работе.

¹ В экспериментальных исследованиях принимала участие А.Г. Александрова.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИН ХИТОЗАН-ОКСИДОВ ТИТАНА

На основе матриц хитозана созданы образцы бионеорганических полимеров с возможностью длительного контролируемого адресного высвобождения питательных и биopотекторных веществ (к примеру, ввод в качестве прекурсора диоксида титана) для применения в агрокомплексе без ущерба для окружающей среды. Использование описанных выше композиционных материалов повысит эффективность сельского хозяйства и уменьшит отрицательное воздействие на окружающую среду.

На рис. 1 представлена химическая формула хитозана, который представляет собой *N*-деацетилированное производное хитина [6, 7].

Преимуществом хитозана являются его нерастворимость в воде и органических растворителях, вяжущие свойства получаемых на его основе растворов путем растворения в кислотах, способность образовывать пленки, гранулы, волокна, биологическая совместимость с живыми тканями и отсутствие токсичности [6–9].

Диоксид титана существует в трех модификациях: анатаз, брукит, рутил [9]. Диоксид титана в форме анатаза представляет собой пирамидальные кристаллы, где элементарная ячейка имеет тетрагональную форму; в форме рутила – кристаллы игольчатой формы, где ячейка тетрагональной формы; в форме брукита – кристаллы имеют очень сложную структуру, где ячейки орторомбической формы [9].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальное исследование механических свойств

Для определения механических свойств пленок применялась разрывная машина INSTRON 3382 совместно с программным обеспечением Bluehill 2.0, которая дает результаты в виде значений данных таких, как время проведения опыта, напряжение, деформация при растяжении, нагрузка, удлинение, удлинение при растяжении, а также выдача автоматически построенных графиков.

2.2. Микроскопические исследования

На сегодняшний день существует множество методов исследования наноструктур такие, как оже-спектроскопия, фурье-спектроскопия, методы мессбауэровской, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, рамановская спектроскопия и ряд других, которые применяются для получения микрофотоизображений (МФИ) текстуры наноматериалов.

Таблица 1. Микроскопы, используемые для получения микрофотоизображений

Название	СЭМ	ПЭМ	ММ	АСМ
Характеристика	Позволяет возможность отображать габаритные, сложные по форме образцы	Позволяет использовать разрешение до 0.2 нм, детекторы для получения добавочных характеристик исследуемого материала	Позволяет осуществлять исследования в отраженном свете методами светлого поля и полимеризации в проходящем свете по методу поляризации	Позволяет делать трехмерные изображения. В воздухе, в жидкости

Для получения микрофотоизображений текстуры часто используют атомно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), металлографический микроскоп (ММ) и метод рентгеновской компьютерной томографии (КРТ) (см. табл. 1).

Для исследования поверхности полученных пленок был использован оптический микроскоп АЛЬТАМИ. Образцы рассматривались на разрешениях $\times 10$, $\times 20$ и $\times 40$ на свет и просвет. Микроскоп оснащен средствами программного анализа, предназначенными для интегрального составления целостной картины, что существенно улучшает качество фотографий для дальнейшей работы с ними.

2.3. Исследование фрактальных свойств материалов

2.3.1. Алгоритм Минковского–Хаусдорфа. Фрактальные свойства МФИ относятся к классу геометрических объектов, которые называются случайными фракталами [10]. Фрактальные объекты характеризуются свойством самоподобия. Например, трещина является фракталом, форма которого приблизительно повторяется при изменении масштаба изображения. Для описания фракталов используется численная характеристика, которая называется фрактальной размерностью (ФР). Для расчета ФР используется формула Минковского–Хаусдорфа [10–14]

$$d = - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\lg(N(\Delta t))}{\lg(\Delta t)}, \quad (1)$$

где Δt – размер квадрата покрытия; $N(\Delta t)$ – количество квадратов, покрывающих фрактальный объект. Для вычисления предела (1) последовательность $\left\{ \frac{\lg_2 N(a_k)}{\lg_2 a_k} \right\}$ необходимо изобразить в виде точек на графике в координатах $y = f(x)$, где $y = \lg_2 N(a)$, $x = \lg_2 a$. Далее следует вычислить фрактальную размерность как тангенс угла наклона графика по формуле линейной регрессии.

2.3.2. Box counting алгоритм. Box counting алгоритм (BC-алгоритм) является итеративным алгоритмом, в котором от итерации к итерации уменьшается в заданное число раз размер квадратной сетки [10–14]. На первом этапе работы алгоритма осуществляется бинаризация изображения с целью выделения на нем изучаемых кластерных элементов в виде бинарных объектов. При этом для выделения объектов задается порог бинаризации. На следующем этапе изображение равномерно покрывается квадратной сеткой заданного начального размера. Далее вычисляется число квадратов, покрывающих объект. На каждой последующей итерации шаг расчетной сетки уменьшается в заданное число раз, после чего расчеты повторяются [10–14]. Результаты расчетов можно представить в виде графиков, что проиллюстрировано на рис. 2.

В данной работе МФИ были предварительно преобразованы с помощью градиентного фильтра, позволяющего перейти от объектов на изображении к их скелетонам, которые наилучшим образом передают фрактальную структуру изображения.

Разработанный в данной статье BC-алгоритм предназначен для сегментации черно-белых изображений и включает следующие этапы:

Этап 1. Преобразование цветного трехканального изображения в черно-белое одноканальное.

Шаг 1.1. Выбор весовых коэффициентов.

Шаг 1.2. Преобразование исходного трехканального изображения с помощью среднего взвешенного в одноканальное изображение.

Шаг 1.3. Нормализация одноканального среднего взвешенного изображения.

Этап 2. Выделение границ объектов на изображении с помощью градиентного фильтра.

Шаг 2.1. Численные эксперименты по выбору вида градиентного фильтра.

Шаг 2.2. Преобразование изображения с помощью выбранного градиентного фильтра.

Этап 3. Бинаризация градиентного изображения.

Шаг 3.1. Выбор порога бинаризации.

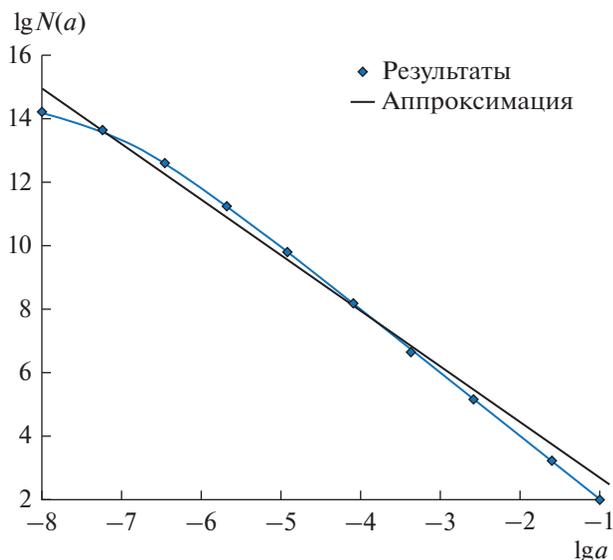


Рис. 2. График зависимости $y = f(x)$, где $y = \lg_2 N(a)$, $x = \lg_2 a$ для определения фрактальной размерности. Угловой коэффициент графика дает оценку фрактальной размерности объекта.

Шаг 3.2. Бинаризация изображения на выбранном пороге бинаризации.

Шаг 3.3. Связывание пикселей бинарного изображения в линейные объекты.

Шаг 3.4. Кодирование скелетонных объектов и формирование скелетонной структуры.

Этап 4. Вычисление фрактальной размерности методом “box-counting”.

Шаг 4.1. Цикл по размерам ячеек расчетной сетки (a_i).

Шаг 4.1.1. Наложение на изображение квадратной расчетной сетки.

Шаг 4.1.2. Подсчет числа квадратов, содержащих скелетонные объекты $N(a_i)$.

Шаг 4.1.3. Возврат к началу цикла

Шаг 4.2. Построение графика

$$y_i = f(x_i), \quad y_i = \lg_2 N(a_i), \quad x_i = \lg_2 a_i.$$

Шаг 4.3. Вычисление коэффициентов линейной регрессии и расчет фрактальной размерности.

Этап 5. Визуализация и вывод изображения фрактальной размерности на экран [4].

2.3.3. Алгоритм вычисления фрактальной размерности по спектру мощности. Вычисление ФР по спектру мощности, основано на преобразованиях Фурье [10–14]. Для черно-белых изображений формула для спектра мощности имеет следующий вид:

$$P(k_1, k_2) = \frac{C}{|k_1^2 + k_2^2|^{d/2}}, \quad (2)$$

где d – показатель самоподобия, k_1, k_2 – волновые числа спектра мощности.

Фрактальная размерность связана с показателем самоподобия следующим соотношением:

$$D = 4 - \frac{d}{2}. \quad (3)$$

Диапазон значений ФР для изображения, как правило, лежит в интервале: $2 < D < 3$. Данное соотношение выражает тот факт, что изломанность яркостного поля изображения превышает размерность гладкой поверхности, однако при этом ФР двумерного изображения все же остается меньше размерности трехмерных объектов.

Для практических расчетов фрактальной размерности по формулам (2)–(3) был использован метод скользящего окна и алгоритм дискретного преобразования Фурье. При этом следует подчеркнуть, что размер скользящего окна должен быть достаточным для использования дискретного преобразования Фурье, а также должен быть равен степени числа два. Окончательный выбор размера окна определяется выходом на устойчивое (слабо зависящее) от размеров окна распределение ФР.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ФРАКТАЛЬНОГО И МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ

3.1. Фрактальный анализ

В данном разделе проведен анализ МФИ БИН композитов хитозан-титан, полученных на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ. Образцы рассматривались при увеличениях $\times 10$, $\times 20$ и $\times 40$ разрешениях на свет и просвет, при этом МФИ были получены с помощью программы ALTAMI STUDIO. Примеры полученных МФИ представлены на рис. 3.

Средний размер частиц оксида титана составляет ~ 0.037 мкм. Для расчета полей фрактальной размерности использовалась компьютерная программа ВС-алгоритма [4]. Распределения плотности вероятности ФР по матрице МФИ сохранялись в базах данных (БД) в виде двумерных массивов. По этим данным рассчитывались точечные статистические характеристики распределения ФР по изображению.

Массивы ФР использовались для расчета точечных статистических характеристик распределения двумерных плотностей вероятности ФР. На рис. 4 представлены графики зависимости статистических характеристик фрактальной размерности от концентрации добавляемого в хитозан количества оксида титана, рассчитанные с помощью ВС-алгоритма [4]. В качестве статисти-

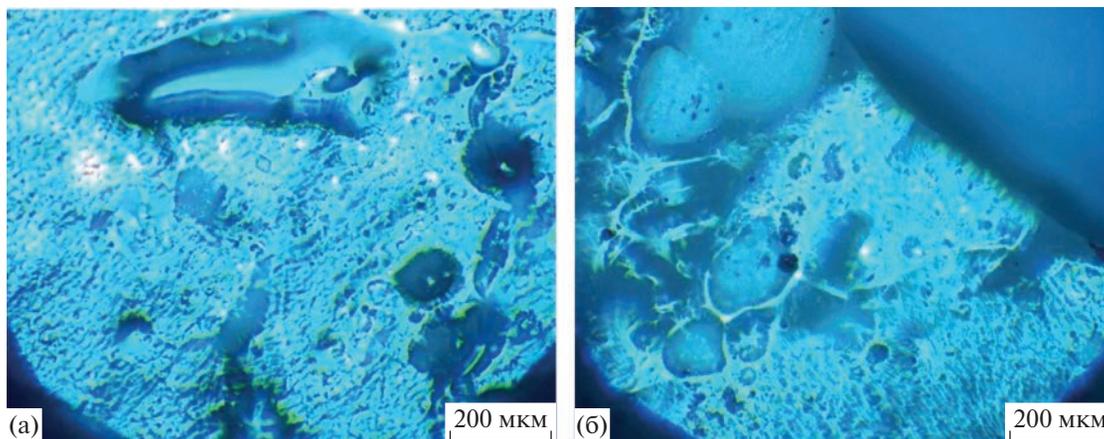


Рис. 3. Образец Хитозан (3.2 г) с концентрацией TiO_2 : а – 0.1 г и б – 1.25 г при увеличении $\times 10$.

ческих показателей выбраны показатели, наиболее полно характеризующие функцию плотности распределения вероятностей ФР: среднее арифметическое, среднее квадратическое отклонение (СКО), коэффициенты автокорреляции, асимметрии и эксцесса, а также мода статистического распределения.

Самоподобие фрактальной геометрии позволяет изучать закономерности поведения дискретных структур на малых масштабах, с помощью исследований структуры на более крупных масштабах. Эти свойства самоподобия широко применяются в различных научно-технических областях, например в гидродинамике.

Как следует из рис. 4 зависимость большинства статистических показателей ФР от величины добавок оксидов титана в структуру образцов хитозана имеет невыраженный характер. Исключения составляют коэффициент эксцесса и коэффициент асимметрии, характеризующие заостренность формы гистограммы и ее асимметрию. Из рис. 4 также следует существенное увеличение коэффициента эксцесса и абсолютного значения коэффициента асимметрии при увеличении количества добавок TiO_2 . Таким образом, в качестве критерия влияния добавок TiO_2 на величину фрактальной размерности МФИ пленок хитозана наиболее рационально использовать коэффициенты асимметрии и эксцесса, которые значительно возрастают при больших значениях добавок TiO_2 .

Также следует отметить, что в основном фрактальный характер образцов обусловлен фрактальностью кристаллической матрицы хитозана, на которую добавки оксидов титана оказывают лишь небольшое влияние.

Графики гистограммы фрактальной размерности для добавки 0.1 г TiO_2 в хитозан (3.2 г) представлена на рис. 5. Как следует из рис. 5, гистограмма

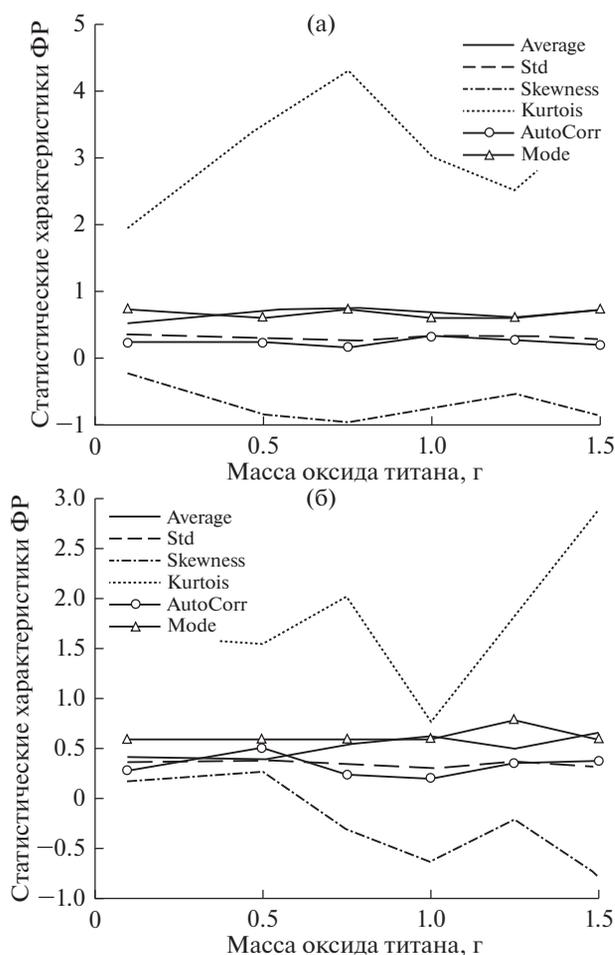


Рис. 4. Графики статистических характеристик фрактальной размерности от концентрации добавляемого количества оксида титана в: а – хитозан (1.8 г); б – хитозан (3.2 г); использованы следующие обозначения: Average – среднее арифметическое; Std – среднее квадратическое отклонение; Skewness – коэффициент асимметрии; Kurtosis – коэффициент эксцесса; AutoCorr – коэффициент автокорреляции; Mode – мода.

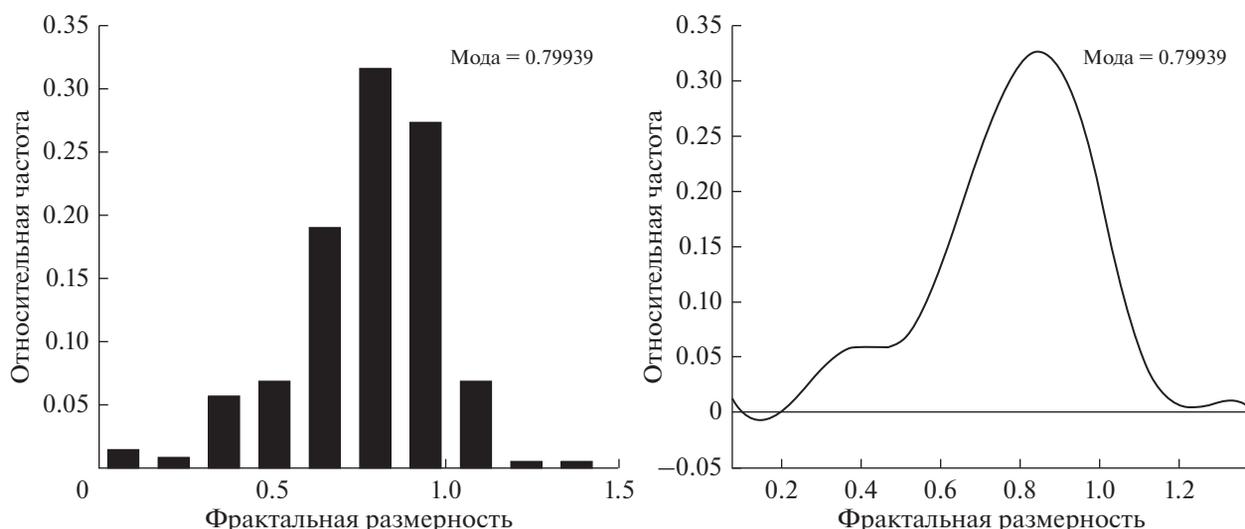


Рис. 5. Графики гистограммы фрактальной размерности для добавки 0.1 г TiO₂ в хитозан (3.2 г).

ФР имеет выраженный заостренный характер, что коррелируется с большой величиной коэффициента эксцесса для добавки 0.1 г TiO₂ (см. рис. 4б). При этом коэффициент асимметрии имеет небольшую положительную величину.

3.2. Результаты расчета механических показателей

В результате механических исследований установлено существование статистической зависимости между показателями прочности образцов хитозана от количества добавленных в образцы оксидов. Изготовленные образцы после первичного анализа с помощью микроскопа, были под-

вергнуты механическим испытаниям. Данные испытания проводились на разрывной машине Instor 3382 совместно с программным обеспечением Bluehill 2.0, которая дает результаты в виде значений данных таких, как время проведения опыта, напряжение, деформация при растяжении, нагрузка, удлинение при растяжении, а также автоматическое построение графиков.

Показано, что предел прочности падает в зависимости от увеличения добавок оксида титана в хитозан. При этом пластичность образцов возрастает, причем нагрузка, требуемая для разрыва образца, уменьшается при добавлении оксида титана. Следует также отметить, что такие механические показатели, как прочность, пластичность и нагрузка растут пропорционально добавлению оксида титана в хитозан.

На рис. 6 представлены результаты измерения прочности хитозана в зависимости от количества добавленных оксидов и график линейной регрессии с угловым коэффициентом $k \approx 0.07$ МПа/г (коэффициент детерминации равен 0.6947).

Большой угловой коэффициент линейной регрессии свидетельствует о заметном влиянии добавок оксида титана на прочность пленок хитозана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Результаты расчета ФР показали, что такие статистические показатели, как среднее арифметическое, стандартное отклонение, автокорреляция и мода мало зависят от величины добавок оксидов титана в пленки хитозана. При этом показатели формы распределения ФР, такие как

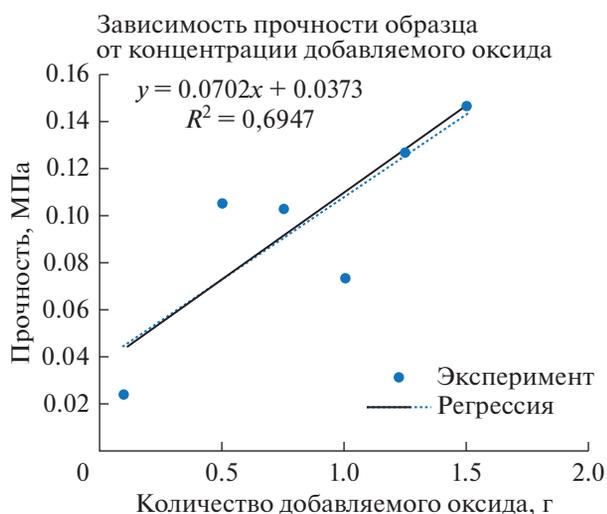


Рис. 6. Линейная регрессия зависимости прочности хитозана от концентрации добавляемого оксида.

коэффициенты асимметрии и эксцесса, возрастают почти в два раза с увеличением добавок оксидов титана от 0.1 до 1.5 г.

2. На основе анализа статистических характеристик распределения ФР МФИ образцов сделан вывод о том, что в основном фрактальность образцов обусловлена фрактальностью кристаллической матрицы хитозана. При этом добавки оксидов имеют лишь небольшое влияние на распределение ФР.

3. Показано, что как следует из графиков коэффициентов асимметрии и эксцесса, существует критическая точка вблизи 0.75 г добавки оксида титана, в которой наблюдается скачкообразное уменьшение коэффициента эксцесса и изменение знака коэффициента асимметрии (см. рис.4), что указывает на перестройку формы функции площадного распределения фрактальной размерности.

4. В результате экспериментальных исследований установлено, что образцы на основе хитозана с добавлением оксида титана менее прочные чем с добавлением оксида кремния. При этом образцы, изготовленные на основе хитозана, более пластичные. Например, относительное удлинение пленки хитозана (3.2 г) с добавкой оксида титана составляет 126.00–197.00%

ОБОЗНАЧЕНИЯ

БИН	бионеорганические композиционные материалы
ХОТ	хитозан-оксид титана
ХП	хитозановые пленки
МФИ	микрофотоизображения
xN	коэффициент увеличения микроскопа
ФР	фрактальная размерность
БД	базах данных
Average	среднее арифметическое
Std	среднее квадратическое отклонение
Skewness	коэффициент асимметрии
Kurtosis	коэффициент эксцесса
AutoCorr	коэффициент автокорреляции
Mode	мода статистического распределения
k	угловой коэффициент линейной регрессии, МПа/г
Δt	размер квадрата сетки покрытия, пиксели
$N(\Delta t)$	количество квадратов, покрывающих фрактальный объект
$\left\{ \frac{\lg_2 N(a_k)}{\lg_2 a_k} \right\}$	фрактальная числовая последовательность

$N(a_i)$	числа квадратов, содержащих скелетонные объекты
a_i	размер квадратной ячейки расчетной сетки, пиксели
d	показатель самоподобия
D	фрактальная размерность
k_1, k_2	волновые числа спектра мощности, m^{-1}
$P(k_1, k_2)$	спектр мощности

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029 “Разработка комплекса технологий переработки отходов 3–5 классов опасности с получением полезных продуктов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valeriy P. Meshalkin, Vincenzo G. Dovi, Vladimir I. Bobkov et al.* State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendeleev Communications*. 2021. V. 31. P. 593–604.
2. *Meshalkin V.P., Butusov O.B., Reverberi Andrea, Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A., Garabadzhiu A.V., Alexandrova A.G.* Multifractal Analysis of the Mechanical Properties of the Texture of Biopolymer-Inorganic Composites of Chitosan-Silicon Dioxide. *Energies* 2022. V. 15. Iss. 19. 7147–7163. <https://doi.org/10.3390/en15197147>
3. *Павлов А.Н., Анищенко В.С.* Мультифрактальный анализ сложных сигналов // *Успехи физических наук*. 2007. Т. 177. № 8. С. 859–876.
4. *Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б.* Компьютерный метод анализа текстуры нанокмполитов на основе расчета изолиний фрактальных размерностей // *Теоретические основы химической технологии*. 2010. Т. 44. № 6. С. 620–625.
5. *Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G.* Fractal Mechanics of Polymers: Chemistry and Physics of Complex Polymeric Materials. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2015. 372 p.
6. *Колоколова А.Ю., Тарасюк В.Т., Курбанова М.Н., Ильин А.А.* Изучение антимикробных свойств модифицированных полимерных материалов // *Вестник ВГУ* 2019. Серия: Химия. Биология. Фармация. № 1. С. 12–19.
7. *Озерин А.Н., Павлова-Веревкина О.Б., Зеленский А.Н., Аконова Т.А., Озерина Л.А., Сурин Н.М., Кечекьян А.С.* Нанокмполиты на основе модифицированного хитозана и оксида титана // *Высокомолекулярные соединения*. 2006. Серия А. Т. 48. № 6. С 983–989.
8. *Токова И.С., Суворова А.И., Окунева А.И., Шишкин Е.И.* Получение и структура органо-неорганических гибридных пленок хитозан-оксид кремния // *Высокомолекулярные соединения*. 2010. Сер. Б. Т. 52. № 9. С. 1702–1709.

9. Янагисава К., Овенстон Дж. Кристаллизация анатаза из аморфного диоксида титана гидротермальным методом: влияние исходного материала и температуры // J. Phys. Chem. B. 1999. Т. 103. С. 7781–7787.
10. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. М.: Пост маркет, 2000. 352 с.
11. Stojić T., Reljin I., Reljin B. Adaptation of multifractal analysis to segmentation of microcalcifications in digital mammograms // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2006. V. 367. P. 494–508.
12. Mukundan R., Hemsley A. Tissue Image Classification Using Multi-Fractal Spectra // International J Multimedia Data Engineering and Management (IJMDEM). 2010. V. 1. P. 62–75.
13. Reljin I.S., Reljin B.D. Fractal geometry and multifractals in analyzing and processing medical data and images // Archive of Oncology. 2002. V. 10. P. 283–293.
14. Кантюков Р.А. Мультифрактальный анализ изображений турбулентных газовых потоков в газопроводах // Прикладная информатика. 2016. Т. 11. № 4(64). С. 42–56.

УДК 66.094.3.097.66.081.6

ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ЭТАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. В. Н. Бабак^а, *, Л. П. Диденко^а, Л. А. Семенцова^а, Ю. П. Квурт^а^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

*E-mail: tabor47@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Предложена модель парового риформинга чистого этана в мембранном каталитическом реакторе, рабочими элементами которого являются цилиндрические камеры, между которыми помещена водородселективная палладиевая фольга. Верхняя камера вакуумируется, а в нижней находится никелевый катализатор. При равномерной подаче сырья (C_2H_6 и H_2O) по периметру нижней камеры задача сводится к нахождению средних потоков C_2H_6 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 в результате решения системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Исследования проводили в интервале температур $700 \leq T \leq 1000$ К при допустимых отношениях входных потоков водяной пар/этан более четырех. Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых выход водорода равен 100%. Доказано, что при этих условиях и фиксированной температуре максимальный поток водорода через мембрану наблюдается при минимально допустимых значениях отношений входных потоков пара и этана, равных четырем. Сравнение расчетов с экспериментом подтвердило предположение о существовании двух участков в нижней камере (короткого начального и основного).

Ключевые слова: каталитический реактор, паровой риформинг, палладиевая фольга

DOI: 10.31857/S0040357123030016, **EDN:** RLNNDC

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика является перспективной и быстро развивающейся отраслью энергетики, основанной на использовании экологически чистого энергоносителя – водорода [1]. В связи с этим потребность в водороде постоянно возрастает. Важным практическим применением водорода является использование в топливных элементах, обеспечивающих наиболее эффективный и экологически чистый способ получения электроэнергии [2]. В настоящее время H_2 в основном получают из природного сырья (природный газ, тяжелые попутные нефтяные газы) [3, 4]. Основным крупномасштабным промышленным способом производства H_2 является паровая конверсия природного газа.

Помимо CH_4 , для получения H_2 может быть использовано такое ценное сырье, как C_{2+} углеводороды. В природном газе, помимо метана, содержатся 3–7 об. % C_{2+} углеводородов. Особенно велико их содержание в попутных нефтяных газах. Гомологи метана более активны в реакции паровой конверсии, и при этом в расчете на моль алкана можно получить больше H_2 , чем из метана.

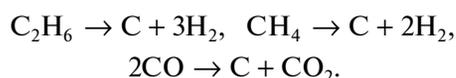
Однако по сравнению с метаном из C_{2+} углеводородов с более высокой скоростью образуются углеродные отложения (УО), которые могут дезактивировать некоторые катализаторы. В промышленном процессе паровой конверсии природного газа для предотвращения образования УО из гомологов метана используют стадию предриформинга, в которой происходит их паровая конверсия при температурах менее 700 К с образованием смеси CH_4 , H_2 и оксидов углерода [5]. Использование стадии предриформинга увеличивает капитало- и энергозатраты процесса.

Другой путь предотвращения отравления катализаторов – это использование устойчивых к дезактивации катализаторов. Высокую активность и устойчивость имеют Pt, Rh, Ru, нанесенные на оксидные носители [6]. Такие катализаторы дороги, и более эффективно использовать их в качестве добавок к никелевым, т.е. более дешевым катализаторам. Например, для снижения выхода УО вместо Ni/Al_2O_3 использовали в качестве носителя CeO_2 , допированный Cd ($Ni/Cd-CeO_2$) [7].

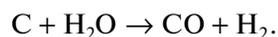
В работе [3] измеряли скорости паровой конверсии метана, этана, *n*-бутана на Pd и Pt, нанесенных на CeO_2 , в температурном интервале 620–

770 К. Оба катализатора имели сходную каталитическую активность, которая возрастает при увеличении количества атомов углерода. Введение 14% CeO_2 в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ повышало устойчивость катализаторов к дезактивации углеродными отложениями при паровой конверсии этана и пропана при 1173 К [8]. Хорошей устойчивостью к образованию УО обладают катализаторы на носителе из диоксида циркония [9]. В работе [10] выполнено сравнительное исследование паровой конверсии метана, этана и этилена на Rh, Pd и Pt, нанесенных на стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ). Установлено, что в паровой конверсии этана наиболее активен Rh/YSZ, а самая низкая тенденция к образованию УО наблюдается на Pt/YSZ. Исследование паровой конверсии этана при температурах 1073–1171 К на цериевом катализаторе показало, что введение в катализатор 0.15% Cd также увеличивает активность катализатора в основной реакции и снижает образование УО [11].

Высокие температуры паровой конверсии благоприятны для образования УО, которое может происходить по реакциям:



Для снижения этого процесса увеличивают соотношение пар/сырье. В этом случае избыток пара переводит углерод в газообразные продукты:



Несмотря на большое разнообразие активных и устойчивых к образованию УО катализаторов, а также поиск новых гетерогенных каталитических систем [12], в промышленных процессах чаще всего используются катализаторы на основе никеля и меди, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , ZnO_2 , Cr_2O_3), что обусловлено доступностью и низкой ценой.

Паровую конверсию (риформинг) чаще всего проводят в мембранных каталитических реакторах (трубы, каналы) различных конструкций [13, 14].

Совмещение каталитических и мембранных процессов было впервые предложено академиком В.Я. Грязновым [15].

Основу современных селективных по отношению к водороду мембран составляют палладиевые сплавы с Pt, Y, Ru, Sn, Cu, образующие с Pd твердые растворы, для увеличения механической прочности и водородопроницаемости [16–20].

В данной работе мы использовали фольговые мембраны, получаемые методом холодного проката с промежуточным отжигом в инертной среде [21]. Толщина таких мембран более 10 мкм.

В трубчатых аппаратах с проницаемыми стенками из-за ограниченной пропускной способно-

сти фольги (даже при толщине ~10 мкм) высота установок должна быть достаточно большой (~5–10 м). Это усложняет расчет, так как требуется решение уравнений переноса газовой смеси и теплопередачи для пористой среды [14].

В лабораторных условиях широко используются реакторы малых размеров (менее 1 м по высоте), в которых легко поддерживать постоянную температуру и давление [22–24].

В ФИЦ ПХФ и МХ РАН разработан многофункциональный мембранный модуль (ММ), рабочей частью которого являются две цилиндрические камеры, разделенные фольговой перегородкой. С помощью ММ был исследован паровой риформинг чистых метана и пропана на никелевых катализаторах [25, 26].

В настоящей работе проведено исследование конверсии этана, который наряду с пропаном и метаном является основным компонентом, присутствующим в заметном количестве в природном газе и сопутствующих нефтяных газах. Зная известную из литературы кинетику взаимодействия этих газов с водяным паром, нетрудно смоделировать в дальнейшем процессы парового риформинга природного сырья в мембранном модуле в широкой области изменения температур при произвольных отношениях пар/сырье.

ОПИСАНИЕ МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве водородселективной мембраны использовали фольгу толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, предоставленную сотрудниками лаборатории 12 Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, МОСКВА) [21]. Заготовки под фольгу получали плавкой в электродуговой печи в инертной атмосфере. Фольгу заданной толщины получали холодным прокатом с промежуточными вакуумными отжигами. Мембрана из фольги имела форму диска диаметром 56 мм (эффективная площадь поверхности 15.2 см²). Для поддержания механической прочности ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали. Мембранный реактор включал отделение подвода сырья (ретентат) и отвода H_2 (пермеат), между которыми помещали мембрану (рис. 1). Схема экспериментальной установки представлена в [27]. В отделении ретентата поддерживали атмосферное давление. Движущую силу для отвода H_2 из реакционной смеси через мембрану создавали с помощью вакуумирования отделения пермеата. Для этого использовали безмасляный диафрагменный (мембранный) вакуумный насос MZ 2C NT (Германия).

Конверсию сырья (α , %), селективность образования продуктов паровой конверсии этана

($S_{\text{прод}}$, %) и отвод H_2 через мембрану (φ , %) рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}} - V^{\text{рет}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}}, \quad (1)$$

$$S_{\text{прод}} = \frac{X_{\text{прод}}^{\text{рет}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}} + X_{\text{H}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}}^{\text{рет}} + X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}} + X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}}, \quad (2)$$

$$\varphi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}}, \quad (3)$$

где $X_{\text{CO}}^{\text{рет}}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{рет}}$, $X_{\text{CH}_4}^{\text{рет}}$ – объемные концентрации CO , CO_2 , CH_4 на выходе из отделения ретентата;

$V^{\text{вх}}$ – расход газового потока на входе в реактор, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{вх}}$ – объемная концентрация C_2H_6 в газовом потоке на входе в реактор, об. %;

$X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация C_2H_6 в продуктах реакции на выходе из отделения ретентата, об. %;

$V^{\text{перм}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}$ – объемная концентрация H_2 на выходе из отделения пермеата, об. %;

$V^{\text{рет}}$ – скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, $\text{см}^3/\text{мин}$;

$X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}$ – объемная концентрация H_2 на выходе из отделения в ретентата, об. %.

В качестве сырья использовали этан 99.95%. В отделение ретентата помещали 2 см^3 (3.35 г) промышленного никелевого катализатора марки НИАП–03–01 (производитель ООО “НИАП–КАТАЛИЗАТОР”, г. Новомосковск), содержащего 11.2 мас. % Ni в пересчете на NiO. Сырье смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость “сухих” газов, содержащих CO_2 , H_2 , CH_4 и CO , на выходе из реактора измеряли, используя пенный расходомер, и подавали в хроматограф. Состав продуктов анализировали в режиме реального времени с использованием хроматографа “Кристалл–5000” с ПИД и детектором по теплопроводности. Содержание H_2 в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X ($2 \text{ мм} \times 2 \text{ м}$, 50°C , газ-носитель – аргон). Содержание CH_4 , CO_2 и CO определяли на колонке с активированным углем ($2 \text{ мм} \times 2 \text{ м}$,

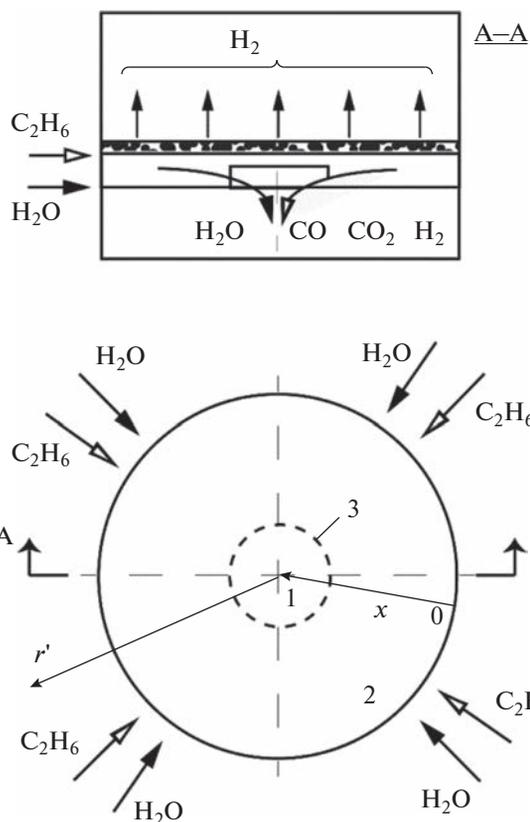


Рис. 1. Схематическое изображение мембранного реактора: 1 – верхняя камера; 2 – нижняя камера; 3 – мембрана; r' – радиальная координата; x – безразмерные координаты.

100°C , газ-носитель – гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода газа РРГ–12 (“Элточприбор”, г. Зеленоград). Реактор помещали внутрь металлического кожуха. Нагрев кожуха осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и в печи использовали хромель-алюмелевые термопары.

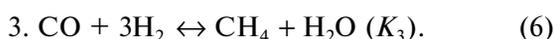
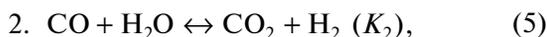
Катализатор обрабатывали непосредственно в реакторе смесью (60% H_2 –40% Ar) – пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты показали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность). Время реакции 90 мин.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНА

Постановка задачи. Рассмотрим движение потоков сырья (этан–водяной пар) и образующихся продуктов в ММ, представленном схематическим на рис. 1. Смесью C_2H_6 и H_2O (отношение потоков

m) подается по периметру цилиндрической нижней камеры. Компоненты реакционной смеси (C_2H_6 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2) отводятся через центральное отверстие ($r'_0 \cong 1$ мм).

В исследуемой системе могут протекать следующие реакции:



При равномерной подаче сырья концентрации изменяются только в радиальном направлении r' . Пренебрегая диффузией в уравнениях переноса и интегрируя их по z' от нуля до h , для расчета интегральных мольных потоков \dot{N}_i (моль/с) получим уравнения [25]:

$$\frac{\partial \dot{N}_i}{\partial r'} = (2\pi r')h\rho_{кат}\varphi_i - (2\pi r')I_{iS}, \quad (7)$$

$$\dot{N}' = \varepsilon u' c'_i,$$

где $\dot{N}_i = 2\pi r' \int_0^h \dot{N}'_i dz'$ и $I_{iS} = \varepsilon v'_S - D \left. \frac{\partial c'_i}{\partial z'} \right|_S$ (моль/м²с) – интегральный поток и поток на границе мембраны для i -го компонента; ε – порозность; u' , v' – скорости (м/с); c'_i – концентрации (моль/м³); D – коэффициент диффузии (м²/с).

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

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

Уравнения для расчетов интегральных потоков принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} (-\dot{N}_i) = w_{кат}\varphi_i - s_{эфф}I_{iS}, \quad (8)$$

где $x = 2y - y^2$ – безразмерная координата, $I_{iS} = 0$ для всех частиц кроме H_2 . Для потока H_2 через мембрану запишем закон Сиверкса при условии вакуумирования верхней камеры:

$$I_{S,H_2} = \frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \sqrt{p_{H_2}}, \quad (9)$$

где p_{H_2} – давление водорода в нижней камере, Па; δ – толщина мембраны, м.

Функции источников φ_i (см. (8)) для компонентов смеси представим в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_{C_2H_6} &= -b_1, \quad \varphi_{CH_4} = b_3, \\ \varphi_{H_2O} &= b_3 - b_2 - 2b_1, \quad \varphi_{CO_2} = b_2, \\ \varphi_{CO} &= -b_2 + 2b_1 - b_3, \\ \varphi_{H_2} &= 5b_1 + b_2 - 3b_3 \end{aligned} \quad (10)$$

где для никелевого катализатора [28–30]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{\tilde{k}_1 w_{кат} p_{H_2} (p_{C_2H_6} p_{H_2O}^2 - p_{CO}^2 p_{H_2}^5 / K_1)}{k p_{H_2O}^3 (1 + p_{H_2} / (p_{H_2O} k))}, \\ b_2 &= \frac{\tilde{k}_2 (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_2)}{p_{H_2O} [1 + k_{CO} p_E + k_{H_2} p_{H_2} + k_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}]^2}, \\ b_3 &= \frac{\tilde{k}_3 (p_{H_2}^3 p_{CO} K_3 - p_{CH_4} p_{H_2O})}{p_{H_2}^{2.5} [1 + k_{CO} p_{CO} + k_{H_2} p_{H_2} + k_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}]^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Кинетические и равновесные константы \tilde{k}_1 , \tilde{k}_2 , \tilde{k}_3 и K_2 , K_3 , а также коэффициенты Лэнгмюра для CO , H_2 , H_2O известны [28]:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_1 &= 7.14 \times 10^3 \exp[-4584/T], \text{ моль/ат кг}_{кат} \text{ с}, \\ \tilde{k}_2 &= 0.54 \times 10^6 \exp[-8074.3/T], \text{ моль/ат кг}_{кат} \text{ с}, \\ \tilde{k}_3 &= 1.17 \times 10^{15} \exp[-28867/T], \text{ мольат}^{1/2}/\text{кг}_{кат} \text{ с}, \\ K_3 &= 1.27 \times 10^{-13} \exp[220\,000/RT], \text{ ат}^{-2}, \\ K_2 &= 1.41 \times 10^{-2} \exp[37\,720/RT], \quad (12) \\ k_{CO} &= 8.23 \times 10^{-5} \exp[70\,650/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{CH_4} &= 6.65 \times 10^{-4} \exp[-38\,280/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{H_2} &= 6.12 \times 10^{-9} \exp[82\,900/RT], \text{ ат}^{-1}, \\ k_{H_2O} &= 1.77 \times 10^5 \exp[-89\,680/RT], \text{ ат}^{-1}. \end{aligned}$$

Реакции (1)–(3) в общем случае предполагаются равновесными.

Для нахождения потоков частиц получаем систему из шести обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{C_2H_6}}{dx} &= -b_1 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \quad \frac{dn_{CH_4}}{dx} = b_3 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{H_2O}}{dx} &= (-b_2 - 2b_1 + b_3) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{CO}}{dx} &= (-b_3 + 2b_1 - b_2) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{CO_2}}{dx} &= b_2 \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right), \\ \frac{dn_{H_2}}{dx} &= (5b_1 + b_2 - 3b_3) \left(\frac{w_{кат}}{\dot{N}_{BX}} \right) - \left(\frac{S}{\dot{N}_{BX}} \right) I_{S,H_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_{BX}$ – безразмерные потоки компонентов.

Начальные условия на входе ($x = 0$) равны:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6} &= 1, \quad n_{H_2O} = m, \\ n_{CH_4} &= n_{CO} = n_{CO_2} = n_{H_2} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ – поток этана на входе.

Безразмерные потоки n_{CO} и n_{CO_2} можно выразить через потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$, n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 4(1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) - (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - 2n_{\text{CH}_4}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (m - n_{\text{H}_2\text{O}}) - 2(1 - n_{\text{C}_3\text{H}_8}) + n_{\text{CH}_4}. \end{aligned} \quad (15)$$

Суммарный безразмерный поток смеси n_{Σ} равен:

$$n_{\Sigma} = \sum_i n_i = 1 + (1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}. \quad (16)$$

В результате система (13) сводится к четырем уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dx} &= -\alpha_1 F_1, & \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} &= \alpha_3 F_3, \\ \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= -\alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 - 2\alpha_1 F_1, \\ 3 \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dx} + 2 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} + \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} &= \\ &= -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Последнее уравнение этой системы можно получить, если выразить функции $b_i (w_{\text{кат}}/N_{\text{ВХ}})$ из первых трех уравнений (13) и подставить их в шестое.

Выше введены безразмерные функции F_i ($i = 1-3$):

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{X_{\text{H}_2} (X_{\text{C}_2\text{H}_6} X_{\text{H}_2\text{O}}^2 - X_{\text{CO}}^2 X_{\text{H}_2}^5 p_{\text{АТ}}^4 / K_1)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^3 (1 + \dots)} = \\ &= \frac{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma}} n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - n_{\text{CO}}^2 n_{\text{H}_2}^5 p_{\text{АТ}}^4 / n_{\Sigma}^4 K_1 \right)}{n_{\Sigma}^3 n_{\text{H}_2\text{O}}^3 (1 + \dots)}, \\ F_2 &= \frac{X_{\text{H}_2} (X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2} X_{\text{CO}_2} / K_2)}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 [1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{n_{\text{H}_2} (n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}_2} / K_2)}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\Sigma}^2 [1 + \dots]^2}, \\ F_3 &= \frac{[X_{\text{H}_2}^3 X_{\text{CO}} (p_{\text{АТ}}^2 K_3) - X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 X_{\text{H}_2}^{1/2} [1 + \dots]^2} = \\ &= \frac{\sqrt{n_{\Sigma}} [n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}} (p_{\text{АТ}}^2 K_3) / n_{\Sigma}^2 - n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}}]}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2}} [1 + \dots]^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Скобки в знаменателях функций F_1 , F_2 и F_3 и безразмерные параметры α_i ($i = 1-3$) и β равны:

$$(1 + \dots) = (1 + n_{\text{H}_2}/k n_{\text{H}_2\text{O}}),$$

$$[1 + \dots] = 1 + \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) +$$

$$+ p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CO}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\Sigma}} \right) +$$

$$+ p_{\text{АТ}} \left(\frac{k_{\text{CH}_4}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\Sigma}} \right), \quad (19)$$

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{k}_1}{k} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tilde{k}_2}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) p_{\text{АТ}},$$

$$\alpha_3 = \frac{\tilde{k}_3}{k_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{w_{\text{кат}}}{N_{\text{ВХ}}} \right) \frac{1}{p_{\text{АТ}}^{1/2}},$$

$$\beta = s_{\text{эфф}} \left[\frac{Q_0 \exp(-E/RT)}{\delta} \right] \sqrt{\frac{p_{\text{АТ}} \times 10^5}{N_{\text{ВХ}}}}.$$

Выше мольные доли частиц газовой смеси X_i ($i = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$) были выражены через потоки n_i :

$$X_i = n_i/n_{\Sigma}, \quad n_{\Sigma} = \sum_i n_i. \quad (20)$$

Константа равновесия K_1 для реакции 1 находится стандартным образом:

$$\ln K_1 = \frac{1}{R} \left(\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right),$$

где ΔS и ΔH – значения энтропии и энтальпии реакции этана с водой.

В результате вычислений получаем:

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= \frac{1}{R} \{ 441.84 + 135.87 \ln(T/298) - \\ &- 199(T - 298) \times 10^{-3} \} - \frac{1}{RT} \times \\ &\times \{ 347267 + 135.87(T - 298) - \\ &- 100(T^2 - 298^2) \times 10^{-3} \}. \end{aligned} \quad (21)$$

Предполагая газовые смеси идеальными, нетрудно показать, что мольный поток этана на входе $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ и объемная скорость G связаны соотношением:

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\text{ВХ}} &= \frac{p}{RT} \dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6} = \\ &= [p_{\text{АТ}} G / 450(m + 1)] \times 10^{-5}, \text{ моль/с}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$G = \dot{V}_{\Sigma} / V_{\text{кат}}, [1/\text{ч}]; \quad \dot{V}_{\Sigma} = (1 + m) \dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6},$$

где $T = 298$ К, $p = 10^5 p_{\text{АТ}}$ Па, \dot{V}_{Σ} и $\dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ – скорости подачи сырья (смесь C_2H_6 и H_2O) и этана, $V_{\text{кат}}$ – объем засыпки катализатора.

По порядку величины потоки этана на входе равны $\dot{N}_{\text{ВХ}} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ [моль/с]. Как видно из си-

Таблица 1. Кинетические и равновесные константы и безразмерные параметры при различных температурах

T, K	673	723	773	823	873	973	1073
$\alpha_1 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}, \text{ моль/с}$	0.06	0.079	0.098	0.141	0.194	0.334	0.517
$\alpha_2 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}, \text{ моль/с}$	20.46	5.28	1.61	0.58	0.22	0.047	0.013
$\alpha_3 \dot{N}_{\text{ВХ}}/p_{\text{АТ}}^{1/2}, \text{ моль/с}$	1.95×10^{-3}	3.78×10^{-3}	7.13×10^{-3}	1.35×10^{-2}	2.27×10^{-2}	5.3×10^{-2}	0.083
$(\beta \dot{N}_{\text{ВХ}})/p_{\text{АТ}}^{1/2}, \text{ моль/с}$	0.8×10^{-4}	10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
$(\alpha_1/\alpha_3)p_{\text{АТ}}^{3/2}$	30.77	20.79	13.74	10.44	8.56	6.34	6.25
$(\alpha_2/\alpha_3)p_{\text{АТ}}^{3/2}$	1.05×10^4	1.4×10^3	2.26×10^2	43	9.69	2	0.4
$(\beta/\alpha_3)/p_{\text{АТ}}$	0.041	0.026	0.016	0.96×10^{-2}	0.66×10^{-2}	0.34×10^{-2}	0.002
$K_3, \text{ ат}^{-2}$	1.7×10^4	10^3	10^2	12.5	2	0.085	0.0066
K_2	12	7.7	5	4	2.5	1.5	0.97
$K_1, \text{ ат}^6$	2×10^{-3}	9.1	318	2×10^4	2.7×10^6	10^8	10^{10}

стемы (17), распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ внутри нижней камеры зависит от кинетических параметров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и безразмерной проницаемости мембраны β . В табл. 1 приведены некоторые параметры, необходимые для дальнейшего изложения при различных температурах для мембранного модуля ($w_{\text{кат}} = 3.5 \text{ г}, s = 15.2 \text{ см}^2, \delta = 30 \text{ мкм}, h = 3.5 \text{ мм}$). В общем случае системы типа (17) решаются численно. Однако, как следует из табл. 1, при допустимых значениях потока этана на входе (22) в рассматриваемой области изменения T для мембранного модуля кинетические параметры α_i ($i = 1-3$) удовлетворяют неравенствам $\alpha_i \gg 1$. Последнее означает, что потоки n_i испытывают заметное изменение в узкой области x на входе газовой смеси в нижнюю камеру ($x \cong 1/\min(\alpha_i) \ll 1$). Это дает возможность свести общую проблему (17) к двум, связанным между собой задачам – решениям на начальном (коротком) участке ($x < x_{\text{нач}} \ll 1$) и основном ($x_{\text{нач}} < x \leq 1$).

Численное решение на начальном участке. Из табл. 1 видно, что минимальное значение $\min_{i=1-3}(\alpha_i)$ равно α_3 . Разделив уравнения системы (17) на α_3 и вводя безразмерную продольную координату $z = \alpha_3 x$, перепишем эту систему следующим образом ($\Delta \equiv m - n_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &= -\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)F_1, \quad \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} = F_3, \\ \frac{d\Delta}{dz} &= \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)F_2 - F_3 + 3\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)F_1, \\ 3\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} + 2\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} - \frac{d\Delta}{dz} + \frac{dn_{\text{H}_2}}{dz} &= -\left(\frac{\beta}{\alpha_3}\right)\sqrt{\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\Sigma}}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Начальные условия равны:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1, \quad \Delta = 0, \quad n_{\text{CH}_4} = 0 \quad \text{при} \quad z = 0.$$

Коэффициенты системы (23) зависят только от температуры ($p_{\text{АТ}} = 1$). Для рассматриваемого ММ они приведены в табл. 1. На начальном участке влияние мембраны незначительно, так как членом в правой части последнего уравнения системы (23) можно пренебречь: $(\beta/\alpha_3)\sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} \leq \beta/\alpha_3 \ll 1$ (см. табл. 1). Это означает, что это уравнение, учитывая начальные условия, можно заменить равенством:

$$n_{\text{H}_2} = 3(1 - n_{\text{C}_2\text{H}_6}) + \Delta - 2n_{\text{CH}_4}, \quad x < x_{\text{нач}}, \quad (24)$$

то есть поток водорода выражается через потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}, n_{\text{CH}_4}$ и Δ .

Безразмерные потоки этана, метана и воды (или $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$) можно найти численным интегрированием трех первых уравнений системы (23). При расчетах использовали разностную схему, аппроксимирующую систему (23) с четвертым порядком точности (метод Рунге–Кутты) [31].

Получим приближенное аналитическое решение при достаточно малых z , в непосредственной близости от входа смеси в нижнюю камеру. Нетрудно показать, что в этой области вдали от равновесия реакций (4)–(6) система (23) упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dz} &\cong -\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \\ \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dz} &\cong K_3 \frac{n_{\text{H}_2}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}}}}{n_{\Sigma} \sqrt{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^2}}, \\ \frac{d\Delta}{dz} &\cong 3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned} \quad (25)$$

Приближенное решение этой системы, если предположить, что $n_{\text{CH}_4} \ll n_{\text{CO}}$, равно ($z \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{H}_6} &\cong \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right), \\ \Delta &\cong 3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \\ n_{\text{CH}_4} &\cong K_3 \int_0^z \frac{n_{\text{H}_2}^2 \sqrt{n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}}}}{n_{\Sigma} \sqrt{n_{\Sigma} n_{\text{H}_2\text{O}}^2}} dz, \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} n_{\Sigma} &\cong 1+m, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} \cong m, \quad n_{\text{H}_2} \cong 6 \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \\ n_{\text{CO}} &= \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{z}{(1+m)m}\right)\right], \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}}. \end{aligned}$$

При достаточно малых $\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m} \leq \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z_0}{(1+m)m} = 0.1$ можно написать:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{H}_6} &\cong 1 - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ \Delta &\cong 3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{H}_2} &\cong 6 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{CO}} &\cong \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}, \\ n_{\text{CH}_4} &= \left[19.6 K_3 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) m \sqrt{1+m}\right] \times \\ &\quad \times \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \frac{z}{(1+m)m}^{4.5}. \end{aligned} \quad (27)$$

На рис. 2 представлены результаты численных расчетов в области $z > z_0$ при $T = 673$ и 873 К. Подобные расчеты были проведены для других тем-

ператур. Заметим, то при достаточно малых $z < z_0$ потоки n_{CH_4} значительно меньше потоков n_{CO} , Δ и n_{H_2} . Это можно объяснить тем, что метанирование является вторичной реакцией (реакция (3)), требующей накопления в системе CO. Показано, что при $z > z_{\text{нач}}$ производные $dn_i/dz \Rightarrow 0$, а безразмерные потоки n_i стремятся к постоянным значениям, причем $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \Rightarrow 0$ (см. рис. 2). Значения $z_{\text{нач}}$ увеличивается с ростом T и не превышает 10. Участок $z < z_{\text{нач}}$ (или $x < x_{\text{нач}} = z_{\text{нач}}/\alpha_3$) в дальнейшем будем называть начальным участком. Можно заметить, что $x_{\text{нач}} \ll 1$, так как $\dot{N}_{\text{ВХ}} \leq 10^{-4}$ моль/с (табл. 1 и (22)), то есть размеры начального участка намного меньше радиуса нижней камеры.

Как следует из таблицы 1, при $T > 700$ К параметры (α_1/α_3) , (α_2/α_3) намного больше единицы. Принимая во внимание, что производные dn_i/dz при $z > z_{\text{нач}}$ малы, можно сделать вывод, что функции F_i ($i = 1-3$) в этой области также стремятся к нулю. Последнее означает, что реакции (1)–(3) приближаются к равновесию, то есть скорости прямых и обратных реакций становится соизмеримыми (см. (18)). Следовательно, значения потоков $n_i(z)$ на выходе начального участка можно получить не только в результате численных расчетов на участке $z \leq z_{\text{нач}}$ (см., например, рис. 2), но и с помощью условия (24) и равенств $F_1 = F_2 = F_3 = 0$.

Заметим, что в расчетах распределений потоков $n_i(z)$ на начальном участке нет необходимости, так как величина этого участка мала и не оказывает заметного влияния на поток H_2 через мембрану. Для дальнейшего изложения нам понадобятся только значения потоков $n_i(z)$ на выходе этого участка.

Наряду с использованием палладиевой мембраны были проведены исследования с непроницаемой (из нержавеющей стали) заглушкой. В этом случае в последнем уравнении системы (17) членом $(\beta/\alpha_3) \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}$ можно пренебречь при любом x ($\beta = 0$). Для рассматриваемого немембранного процесса потоки $n_{\text{C}_2\text{H}_6}(z)$, $n_{\text{CH}_4}(z)$, $n_{\text{H}_2\text{O}}(z)$ на начальном участке ($z \leq z_{\text{нач}}$) совпадают с соответствующими потоками для мембранного процесса. На расстоянии от входа $z \geq z_{\text{нач}}$ производные $dn_i/dz \Rightarrow 0$, а потоки n_i постоянны, которые, как указано выше, можно получить из условий равновесия $F_1 = F_2 = F_3$ и уравнения (24). Эти постоянные потоки в дальнейшем обозначим звездочкой (*): $n_i = n_i^*$. В случае мембранного процесса, в отличие от немембранного, в области $x > x_{\text{нач}}$ пото-

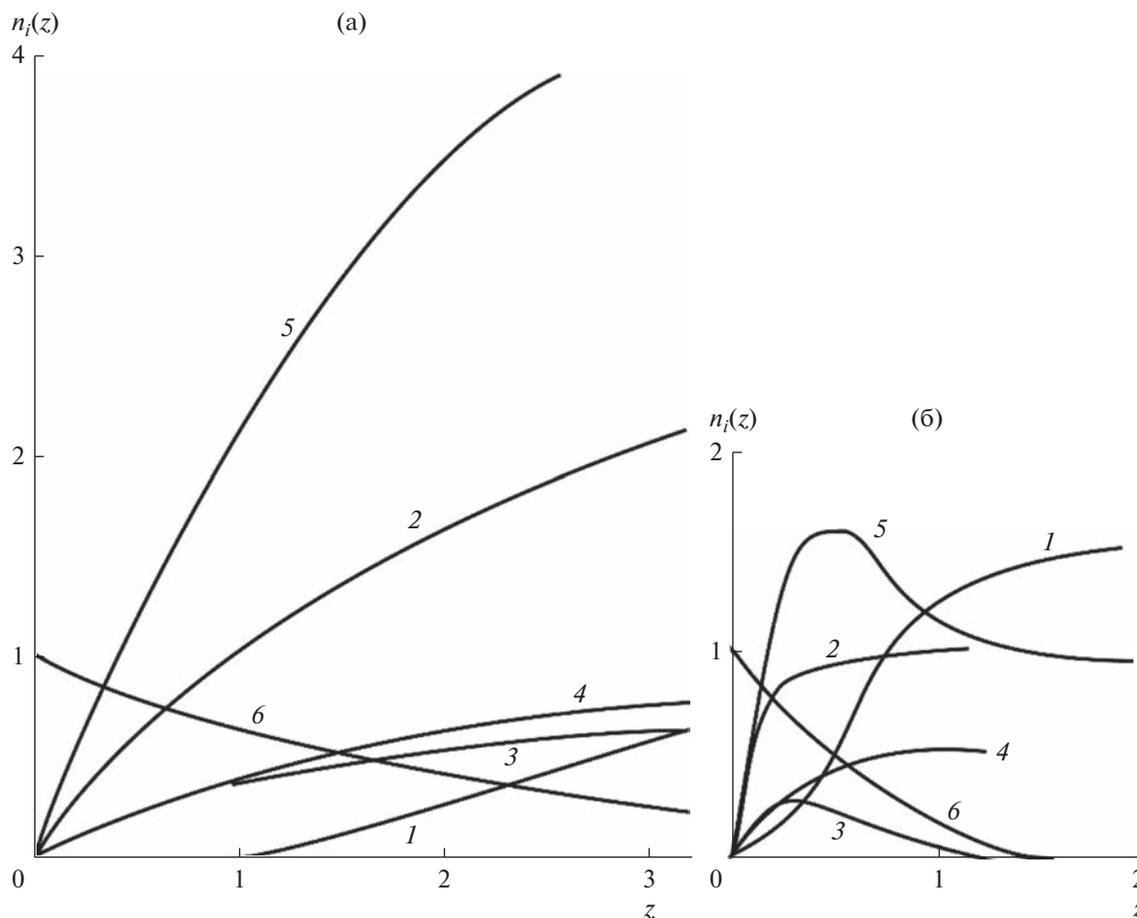


Рис. 2. Расчет безразмерных потоков $n_i(z)$ на начальном участке при $T = 873$ К (а) и 673 К (б). Кривые 1 – $n_{CH_4}(z)$, 2 – $\Delta(z)$, 3 – $n_{CO}(z)$, 4 – $n_{CO_2}(z)$, 5 – $n_{H_2}(z)$, 6 – $n_{C_2H_6}(z)$.

ки $n_i(x)$ отклоняются от соответствующих величин n_i^* .

Получим равновесные значения потоков n_i^* в случае, когда константа равновесия K_1 достаточно велика, то есть при $T > 700$ К (Табл. 1). Соответствующую систему уравнений запишем в виде (см. (18)):

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6}^* n_{H_2O}^{*2} - n_{CO}^* n_{H_2}^{*5} (p_{AT} / K_1) / n_{\Sigma}^{*4} &= 0, \\ n_{CO}^* n_{H_2O}^* - n_{CO_2}^* n_{H_2}^* (1 / K_2) &= 0, \\ n_{CH_4}^* n_{H_2O}^* - n_{CO}^* n_{H_2}^{*3} (p_{AT} K_3) / n_{\Sigma}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Предполагая, что $n_{C_2H_6}^* \cong 0$ (это будет показано в дальнейшем), равновесные значения потоков n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$, $n_{H_2}^*$ и n_{Σ}^* можно представить в виде (15, 16, 24):

$$\begin{aligned} n_{CO}^* &= 2(2 - n_{CH_4}^*) - (m - n_{H_2O}^*), \\ n_{CO_2}^* &= (m - n_{H_2O}^*) - (2 - n_{CH_4}^*), \\ n_{\Sigma}^* &= 2 + n_{H_2}^* + n_{H_2O}^*, \\ n_{H_2}^* &= (m - n_{H_2O}^*) + 3 - 2n_{CH_4}^*. \end{aligned} \quad (29)$$

Как видно из (29), потоки n_{CO}^* , $n_{CO_2}^*$ и n_{Σ}^* зависят от $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2O}^*$ и $n_{H_2}^*$.

Для нахождения $n_{CH_4}^*$, $n_{H_2O}^*$ и $n_{H_2}^*$ получаем систему из трех нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_{CH_4}^*}{m - n_{H_2O}^*} \right) n_{H_2O}^* &= \\ = n_{H_2}^{*3} \left[2 \left(\frac{2 - n_{CH_4}^*}{m - n_{H_2O}^*} \right) - 1 \right] (K_3) / n_{\Sigma}^{*2}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\left[2 \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) - 1 \right] n_{\text{H}_2\text{O}}^* - n_{\text{H}_2}^* \left[1 - \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) \right] \left(\frac{1}{K_2} \right) = 0, \quad (31)$$

$$\left(\frac{n_{\text{H}_2}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) = 1 + 2 \left(\frac{2 - n_{\text{CH}_4}^*}{m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right). \quad (32)$$

Выразив из уравнения (31) отношение $(2 - n_{\text{CH}_4}^*) / (m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*)$ через $n_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и $n_{\text{H}_2}^*$. В результате получаем:

$$n_{\text{CH}_4}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^{*4} (1/K_2) (K_3) \Delta^*}{n_{\Sigma}^{*2} [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)] n_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \quad (33)$$

$$n_{\text{CH}_4}^* = 2 - \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*, \quad (34)$$

$$n_{\text{H}_2}^* + 1 = \left[\frac{4n_{\text{H}_2\text{O}}^* + 3n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)} \right] \Delta^*, \quad (35)$$

где $\Delta^* = m - n_{\text{H}_2\text{O}}^*$.

Из уравнения (35) получаем явную зависимость Δ^* (или $n_{\text{H}_2\text{O}}^*$) от потока водорода $n_{\text{H}_2}^*$:

$$2\Delta^* = \frac{2m + 1 + n_{\text{H}_2}^* + (3/2)(1/K_2)n_{\text{H}_2}^*}{2} - \sqrt{\left[\frac{2m + 1 + n_{\text{H}_2}^* + (3/2)(1/K_2)n_{\text{H}_2}^*}{2} \right]^2 - (n_{\text{H}_2}^* + 1)[2m + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]}. \quad (36)$$

Знак (–) перед радикалом выбран из условия, что $\Delta^* \rightarrow 1/2$ при $n_{\text{H}_2}^* \rightarrow 0$ (см. (35)).

Равновесные значения $n_{\text{CH}_4}^*$, Δ^* и $n_{\text{H}_2}^*$ находим из условия пересечения кривых $n_{\text{CH}_4}^*(n_{\text{H}_2}^*)$ (формулы (33) и (34)), где Δ^* определяется из (36).

Таблица 2. Результаты расчета потока $n_{\text{H}_2}^*$ на выходе начального участка для парового риформинга метана и этана

m	T, K				
	673	773	873	973	1073
Метан					
2	0.6	1.3	2.25	3	3.18
2.5	0.7	1.5	2.54	3.2	3.25
3	0.8	1.7	2.78	3.3	3.34
4	0.95	2.0	3.13	3.45	3.4
5	1.12	2.33	3.37	3.54	3.5
7	1.40	2.80	3.64	3.66	3.6
9	1.68	3.09	3.73	3.75	3.66
Этан					
4	0.93	2.18	3.87	5.19	5.4
5	1.12	2.58	4.42	5.52	5.57
7	1.47	3.28	5.25	5.91	5.82
9	1.79	3.89	5.78	6.13	5.98

Результаты численных расчетов в интервале температур $673 < T < 1073$ К для ряда значений $m \geq 4$ представлены на рис. 3. Ниже будет показано, что при паровом риформинге этана значение отношения m не может быть менее четырех. В противном случае на основном участке ($x_{\text{нач}} < x < 1$) поток водяного пара обращается в нуль (пар полностью расходуется) внутри нижней камеры, реакция между C_2H_6 и H_2O прекращается и невозможно достичь 100%-ого выхода водорода на выходе нижней камеры.

Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ для этана в рассматриваемых интервалах температур и отношений потоков на входе m приведены в табл. 2. Для сравнения в этой таблице приведены соответствующие значения $n_{\text{H}_2}^*$ для парового риформинга метана [25].

Заметим, что на выходе начального участка равновесного значения этана определяются из первого уравнения (28) с учетом (29). В результате несложных вычислений получаем:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* = \frac{n_{\text{H}_2}^7 (1/K_2)^2 (1/K_1) \Delta^{*2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^* n_{\Sigma}^{*4} [2n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2}^* (1/K_2)]^2}. \quad (37)$$

Нетрудно показать, что $n_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$ в рассматриваемых интервалах T и m порядка $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$.

Решение за пределами начального участка. При мембранном процессе на выходе начального участка ($z \equiv z_{\text{нач}}$) все безразмерные потоки n_i ,

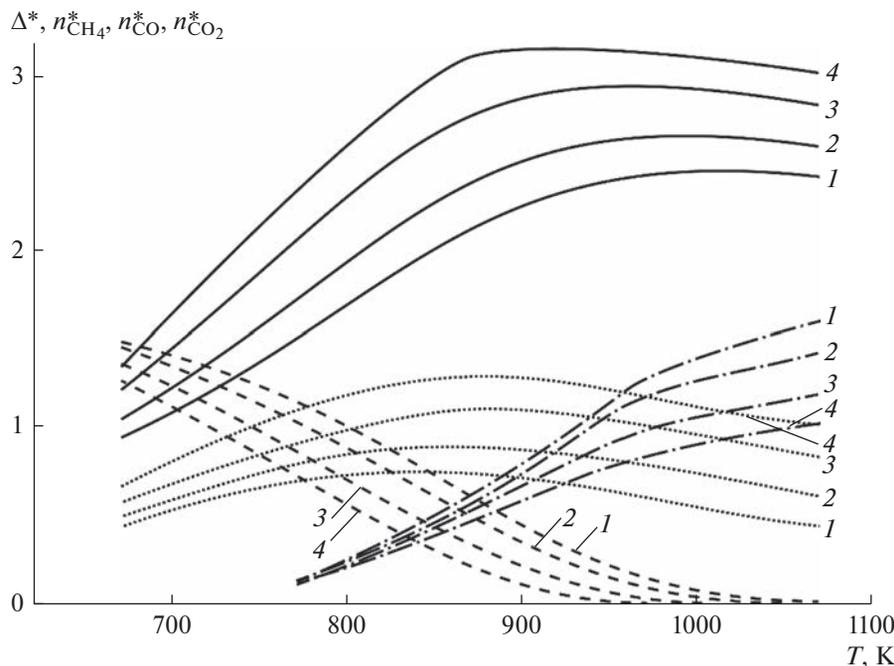


Рис. 3. Равновесные значения потоков на выходе начального участка при различных T и $m > 4$. Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$. Сплошные линии – $\Delta^*(T)$, штриховые – $n_{\text{CH}_4}^*(T)$, штрих-пунктирные – $n_{\text{CO}}^*(T)$, точки – $n_{\text{CO}_2}^*(T)$.

очевидно, совпадают с равновесными значениями n_i^* (см. табл. 2).

Допустимые значения потока C_2H_6 на входе нижней камеры $\dot{N}_{\text{ВХ}}$ ограничены: $\dot{N}_{\text{ВХ}} \leq 10^{-4}$ (моль/с) (22). Следовательно, безразмерные параметры α_i ($i = 1-3$) при $T \geq 700$ К намного больше единицы (табл. 1). Если предположить, что на основном участке ($x > x_{\text{нач}}$) производные $\partial n_i / \partial x$ так же ограничены ($i = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$), то несмотря на отток H_2 через мембрану за пределами начального участка условия равновесия реакций (1)–(3) не нарушаются, так как функции F_i ($i = 1-3$) практически равняются нулю ($F_1 \sim 1/\alpha_1 \ll 1$, $F_2 \sim 1/\alpha_2 \ll 1$, $F_3 \sim 1/\alpha_3 \ll 1$, см. (17)). Условия $F_1 = F_2 = F_3 = 0$ позволяют найти потоки n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ как функции n_{H_2} за пределами начального участка, где из-за перехода H_2 через мембрану выполняется неравенство $n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$. Это так называемое псевдо-равновесие, при котором из-за слабого оттока H_2 через мембрану химическое равновесие реакций в нижней камере не нарушается.

Очевидно, что на основном участке равенство $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cong 0$ сохраняется, следовательно равенства (29) для n_{CO} и n_{CO_2} выполняются.

Из условий $F_i = 0$ ($i = 2, 3$), так же как и выше (см. (33), (34)), можно получить:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{H}_2}^4 (K_3/K_2) \Delta}{n_{\Sigma}^2 [2n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)] n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (38)$$

$$n_{\text{CH}_4} = 2 - \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)}{2n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} (1/K_2)} \right] \Delta,$$

где $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$.

Ранее было отмечено, что на выходе начального участка поток этана $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = n_{\text{C}_2\text{H}_6}^* = 0$ (см. формулу (37) и табл. 2). Из формулы (37) можно получить, что на основном участке, где $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$, условие $n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cong 0$ также выполняется.

Получим распределения безразмерных потоков $n_i(x)$ на основном участке $x_{\text{нач}} < x \leq 1$.

При отсутствии этана на основном участке четвертое уравнение системы (23) принимает вид:

$$2 \frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\text{H}_2}}{\partial x} = -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}. \quad (39)$$

Зная зависимости $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$, последнее уравнение представим в виде:

$$\left(2 \frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial n_{\text{H}_2}} + \frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{H}_2}} + 1 \right) \frac{\partial n_{\text{H}_2}}{\partial x} = -\beta \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}}, \quad (40)$$

где производные $\frac{\partial n_{\text{CH}_4}}{\partial n_{\text{H}_2}}$ и $\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_{\text{H}_2}}$ находятся численным дифференцированием.

Упомянутые выше функции $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$, находятся с помощью формул (37), (38). Для любого $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$ находим точку пересечения Δ функций $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (см. (37)) и $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (см. (38)), то есть зависимость $n_{\text{H}_2\text{O}}(n_{\text{H}_2})$, так как $\Delta = m - n_{\text{H}_2\text{O}}$. Соответствующую зависимость $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ находим из любой из формул (37) или (38) при известном Δ (или $n_{\text{H}_2\text{O}}$).

За пределами температурного интервала 673–1073 К зависимости $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ и $\Delta(n_{\text{H}_2})$ при любом $m > 4$ можно получить аналитически. Покажем это для высоких температур ($T \geq 1000$ К). В этой области потоки $n_{\text{CH}_4}^*$ на выходе начального участка при любом допустимом m стремятся к нулю (рис. 3), а произведение $p_{\text{AT}}^2(K_3/K_2) \ll 1$ (см. табл. 1). Следовательно, как это видно из уравнения (37), на основном участке сохраняется равенство $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Функцию $\Delta(n_{\text{H}_2})$ или $n_{\text{H}_2}(\Delta)$ можно найти из уравнения (38), где необходимо произвести замену $\Delta^* \rightarrow \Delta$. В результате получим:

$$n_{\text{H}_2}(1/K_2) = (m - \Delta)(4 - \Delta)/(\Delta - 2), \quad (41)$$

где $n_{\text{H}_2} < n_{\text{H}_2}^*$, $\Delta > \Delta^*$.

Равновесные значения $n_{\text{H}_2}^*$ находим с помощью формул (33), (34) по указанной выше методике (см. например, табл. 2).

Получим зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ при низких температурах ($T < 700$ К). В этой области константа равновесия $K_2 \gg 1$ (табл. 1), следовательно $n_{\text{CH}_4} \cong 2 - \Delta/2$ (см. (38)). Приравняв потоки $n_{\text{CH}_4}(\Delta)$ (формулы (37) и (38)), получим аналитическую зависимость n_{H_2} от Δ в области $\Delta \geq \Delta^*$, $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{4 - \Delta}{\Delta}\right)^{1/4} (m - \Delta)^{1/2} (m + 2 - \Delta)^{1/2} = \\ = \left(\frac{p_{\text{AT}} K_3}{K_2}\right) n_{\text{H}_2}. \end{aligned} \quad (42)$$

Зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ в области $n_{\text{H}_2} \leq n_{\text{H}_2}^*$ для $T = 673$ и 1073 К и ряда значений $m > 4$ показаны на рис. 4а ($T = 673$ К) и рис. 4б (1073 К). При $T \leq 700$ К поток $n_{\text{CH}_4} = 1 - \Delta(n_{\text{H}_2})/2$, а при $T > 1000$ К, соответственно, $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Используя равновесные значения $\Delta^*(m, T, n_{\text{H}_2})$ и

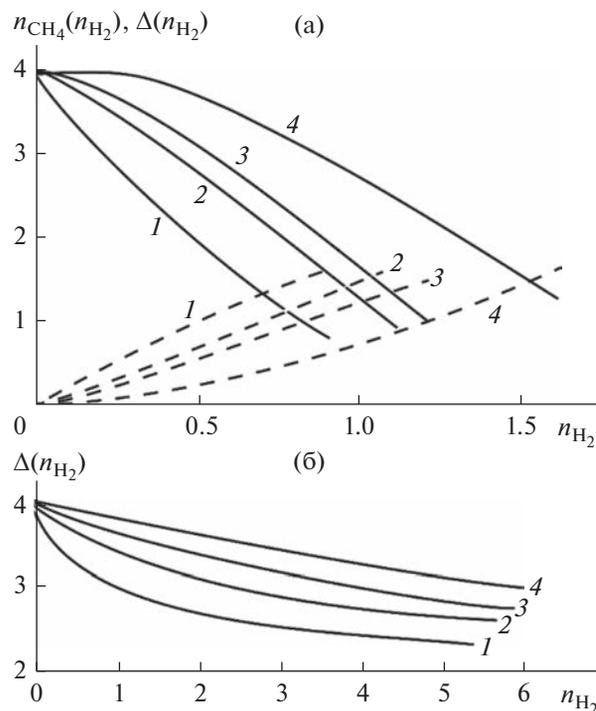


Рис. 4. Зависимости $\Delta(n_{\text{H}_2})$ (сплошные), $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ (пунктирные) на основном участке при $T = 673$ К (а) и $T = 973$ К (б). Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$

$n_{\text{H}_2}^*(m, T, n_{\text{H}_2})$, по формулам (41), (42) нетрудно рассчитать $\Delta(n_{\text{H}_2})$ и $n_{\text{CH}_4}(n_{\text{H}_2})$ на основном участке нижней камеры за пределами температурного интервала 700–1000 К. Внутри этого интервала необходимы численные расчеты.

При фиксированной температуре по мере увеличения параметра m поток метана n_{CH_4} как функция n_{H_2} уменьшается (см. рис. 4а). Увеличение T также способствует уменьшению этой зависимости, причем при $T \geq 1000$ К при любом $m > 4$ поток $n_{\text{CH}_4} \cong 0$. Аналогичные закономерности наблюдались и на выходе начального участка (см. рис. 3). Отклонение потока водяного пара $\Delta(n_{\text{H}_2})$ от входной величины m увеличивается при возрастании m . Очевидно, это связано с ростом скорости химического взаимодействия при увеличении потока водяного пара.

Как видно из рис. 4, отклонение Δ при любом m и T меньше четырех. Следовательно, если отношение потоков воды и этана на входе $m < 4$, то внутри нижней камеры при некотором $x_0 < 1$ выполняется равенство $\Delta = m$. Это означает, что вода полностью расходуется внутри нижней камеры и паровой риформинг невозможен.

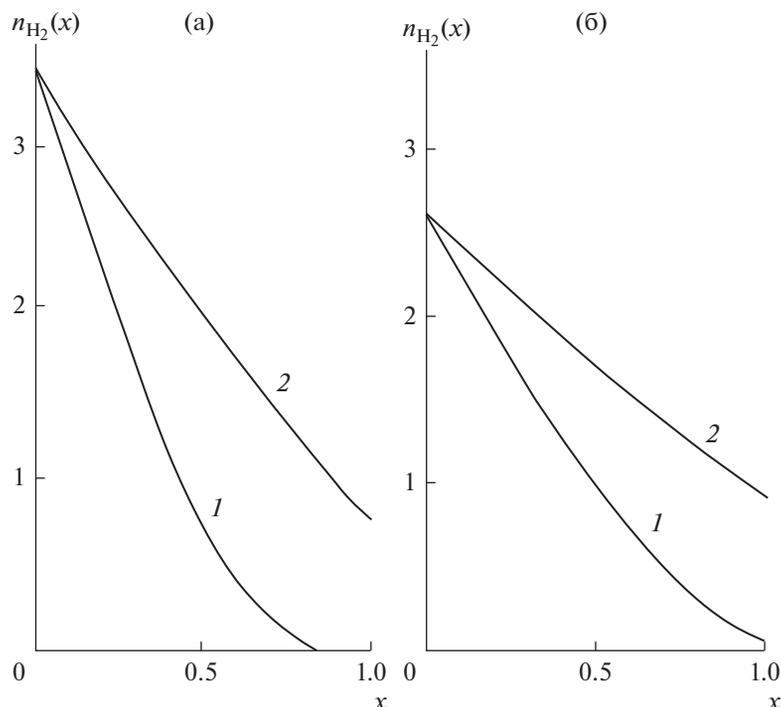


Рис. 5. Расчет распределения водорода внутри нижней камеры для $m = 5$. (а) $T = 823$ К, (б) $T = 773$ К. Кривые 1 – $G = 1800$ 1/ч, 2 – 3600 1/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Продифференцировав зависимости $n_{CH_4}(n_{H_2})$ и $n_{H_2O}(n_{H_2})$ по переменной n_{H_2} , из уравнения (40) находим распределение потока водорода внутри нижней камеры $n_{H_2}(x)$. Для примера результаты таких расчетов представлены на рис. 5 для температур 773 и 823 К при $m = 5$. Потоки $n_{H_2}(x)$ на основном участке в отличие от начального зависят не только от температуры, но и от объемной скорости подачи сырья G .

В общем случае при любом m значение G найдется следующим образом (см. (31)):

$$\left(\frac{G}{10^3}\right) = 4.5(1 + m) \times \left[\frac{S_{эфф} Q \exp(-E/RT) \times 10^6 \sqrt{10}}{\delta} \right] / \beta. \tag{43}$$

Поток водорода $n_{H_2}(x)$ достигает своего максимального значения на выходе начального участка и в дальнейшем монотонно уменьшается. Потоки $n_{CH_4}(x)$ и $n_{H_2O}(x)$ на основном участке ($x > x_{нач}$) монотонно отклоняются от соответствующих значений $n_{CH_4}^*$ и $n_{H_2O}^*$ (см. рис. 4).

Важной характеристикой реактора является отвод водорода ϕ – отношение потока H_2 через

мембрану к суммарному его потоку на выходе из верхней камеры (I_S) и нижней $N_{вх}n_{H_2}(1)$ (см. (3)):

$$\phi = \frac{I_S}{I_S + N_{вх}n_{H_2}(1)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\beta}\right) \int_0^1 \frac{n_{H_2}(1)}{\sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx}, \tag{44}$$

где $I_S = 2\pi \int_0^{r_{max}} r' I_{H_2} dr' = \beta N_{вх} \int_0^1 \sqrt{n_{H_2}/n_{\Sigma}} dx$, $n_{H_2}(1)$ – поток H_2 на выходе нижней камеры (при $x = 1$).

При фиксированной температуре, если объемный поток сырья G “достаточно мал”, то H_2 полностью расходуется внутри нижней камеры на некотором расстоянии от входа x_0 , при этом потоки $n_{H_2}(x_0)$ и $n_{CH_4}(x_0)$ в точке x_0 обращаются в нули (см. рис. 5 и (37)). В этих случаях выход водорода ϕ равен единице (44). С ростом G заполнение камеры водородом увеличивается и поток I_S через мембрану растет. При некотором G (в дальнейшем обозначим эту величину $G_{опт}$) потоки n_{H_2} и n_{CH_4} обращаются в нули на выходе нижней камеры (при $x = 1$). При дальнейшем увеличении G ($G \geq G_{опт}$) потоки водорода на выходе становятся больше нуля, а следовательно, выход ϕ уменьшается, то есть эффективность реактора ухудшается.

Таблица 3. Расходы $n_i(1)$ на выходе нижней камеры ($x = 1$) и состав смеси после холодильника (X_i) для немембранных и мембранных процессов при $m = 5$. Потоки H_2 через мембрану

T, K	Процесс	$n_{CO}(1)$	$n_{CO_2}(1)$	$n_{CH_4}(1)$	$n_{H_2}(1)$	X_{CO}	X_{CO_2}	X_{CH_4}	X_{H_2}	φ
773	Не мембранный процесс	0.133	0.80	1.07	2.58	0.03 (0)*	0.18 (0.42)	0.22 (0.12)	0.57 (0.44)	0
	$G = 1800$ 1/ч мембранный процесс	0.03	1.97	0.03	0.06	0.015 (0)	0.94 (0.95)	0.015 (0.05)	0.03 (0)	0.99 (0.82)
	$G = 3600$ мембранный процесс	0.05	1.57	0.38	0.92	0.016 (0.02)	0.54 (0.46)	0.13 (0.07)	0.32 (0.41)	0.82 (0.7)
823	Не мембранный процесс	0.31	0.89	0.80	3.5	0.06 (0)	0.16 (0.05)	0.15 (0.12)	0.63 (0.83)	0
	$G = 1800$ мембранный процесс	0	2	0	0	0 (0.03)	1 (0.95)	0 (0.02)	0 (0)	1.0 (0.86)
	$G = 3600$ мембранный процесс	0.07	1.76	0.17	0.78	0.025 (0.012)	0.64 (0.60)	0.06 (0.002)	0.28 (0.38)	0.86 (0.7)

*В скобках указаны экспериментальные данные, см. рис. 1, 2, 5.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений составов смеси после холодильника, а также выходов φ при $m = 5$ для мембраны Pd–6% Re для различных T и G приведены в табл. 3. В скобках указаны экспериментальные значения соответствующих величин. Несмотря на некоторые расхождения теории и эксперимента основные закономерности процесса риформинга получили теоретическое обоснование. Экспериментальные значения потоков H_2 через мембрану (I_S) всегда занижены по сравнению с теоретическими (ошибка может достигать 20% и более). Основная причина, по-видимому, связана с утечкой водорода, а также с дезактивацией мембраны окисла-

ми углерода и особенно водяными парами, как это отмечено ранее [32].

Оптимальное значение параметра β равно (см. (40)):

$$\beta_{\text{опт}} = \int_0^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \times \times \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}} \quad (45)$$

Распределение потока водорода в нижней камере $n_{H_2}(x)$ находим из уравнения (см. (40)):

$$\text{OT} \frac{\int_{n_{H_2}}^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}} }{\int_0^{n_{H_2}^*} \left(2 \frac{dn_{CH_4}}{dn_{H_2}} - \frac{d\Delta}{dn_{H_2}} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + n_{H_2} + m - \Delta} \right) \frac{dn_{H_2}}{\sqrt{n_{H_2}}} } = (x - x_{\text{нач}}), \quad (46)$$

где отношение $\text{OT} \equiv (1/\beta)/(1/\beta_{\text{опт}}) = G/G_{\text{опт}}$.

Оптимальные значения $\beta_{\text{опт}}$ и соответствующие распределения $n_{H_2}(x)$ зависят только от температуры и отношения m , так как от этих величин

зависят $n_{H_2}^*$ и распределения $n_i(n_{H_2})$ (см., например, табл. 2). В табл. 4 приведены расчеты $\beta_{\text{опт}}$ в широкой области температур (673–1073 К) при $m = 4, 5, 7, 9$.

Таблица 4. Оптимальные значения параметра $\beta_{\text{ОПТ}}$ при различных T и m

T, K	673	773	873	973	1073
$m = 4$	26.03	17.56	13.75	12.32	11.23
$m = 5$	27.40	18.51	14.65	13.45	12.60
$m = 7$	29.13	19.89	16.21	15.42	14.8
$m = 9$	30.36	20.98	17.58	17.16	16.96

Таблица 5. Расчет оптимального потока сырья $G_{\text{ОПТ}}$ (1/ч) для мембраны состава Pd–6% Ru при различных T и m

T, K	673	773	873	973	1073
$m = 4$	0.69	1.47	2.41	3.27	3.80
$m = 5$	0.79	1.68	2.71	3.59	4.44
$m = 7$	0.99	2.08	3.27	4.18	4.65
$m = 9$	1.19	2.47	3.76	4.69	5.74

Распределения n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} внутри нижней камеры при оптимальных режимах для двух температур 673, 873 К и различных $m > 4$ представлены на рис. 6. Нетрудно заметить, что безразмерные потоки водорода $n_{\text{H}_2}(x)$ в нижней камере увеличиваются при возрастании температуры и потока сырья (см. рис. 5), что связано с ростом интенсивности каталитических реакций и увеличением скорости газовой смеси.

Потоки H_2 через мембрану I_S (на выходе верхней камеры) и $(G/10^3)$ рассчитываются по формулам (47) и (43), соответственно:

$$I_S = (N_{\text{ВЫХ}}\beta) \int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx = S \left[\frac{Q \exp(-E/RT) \times 10^2 \sqrt{10} \sqrt{p_{\text{АТ}}}}{\delta} \right] \times \left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right), \quad (47)$$

где $\left(\int_0^1 \sqrt{n_{\text{H}_2}/n_{\Sigma}} dx \right)$ – средняя движущая сила.

При увеличении температуры (постоянное m) движущая сила увеличивается, что связано с ростом потока водорода в камере. В свою очередь, при увеличении m (постоянная температура) движущая сила падает из-за увеличения избытка пара в смеси, так как в этом случае уменьшается мольная доля водорода X_{H_2} .

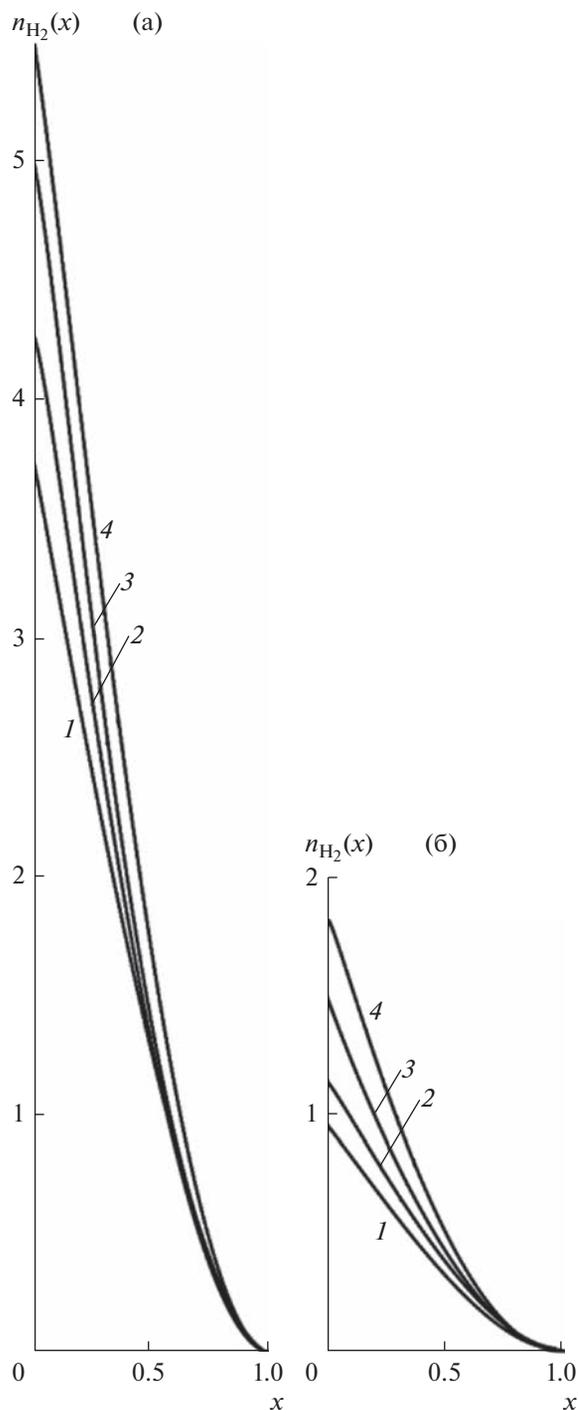


Рис. 6. Распределения потоков $n_{\text{H}_2}(x)$ при оптимальных режимах для $T = 873 \text{ K}$ (а) и $T = 673 \text{ K}$ (б). Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$.

Для мембраны Pd–6% Ru в табл. 5 приведены расчеты $G_{\text{ОПТ}}$ в рассматриваемых интервалах температур и отношений m . Значение $G_{\text{ОПТ}}$ находится по общей формуле (43), где $\beta = \beta_{\text{ОПТ}}$.

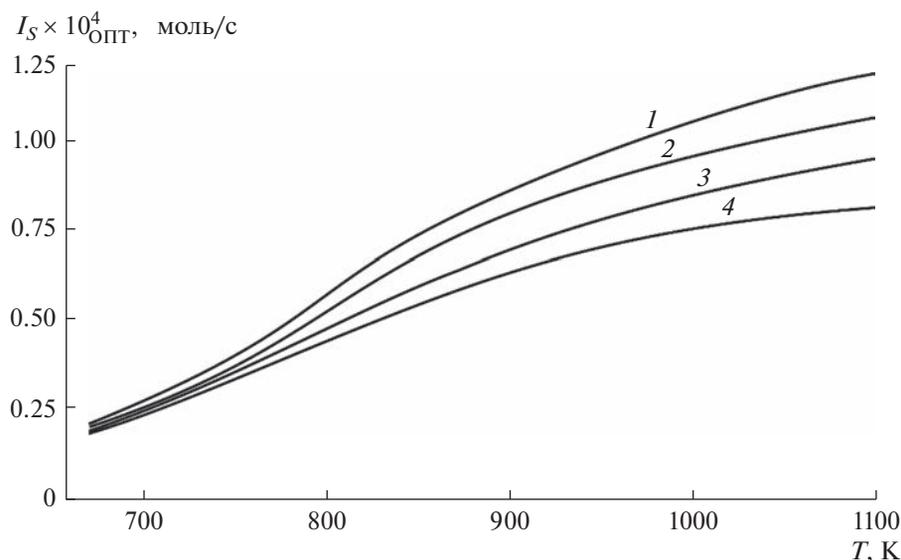


Рис. 7. Оптимальные потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ при различных температурах. Кривые 1 – $m = 4$, 2 – 5, 3 – 7, 4 – $m = 9$.

Соответствующие потоки на выходе верхней камеры для этой мембраны представлены на рис. 7. С ростом температуры (постоянное m) потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ растут как за счет увеличения водородопроницаемости мембраны, так и движущей силы. При фиксированной температуре потоки $I_{S, \text{ОПТ}}$ уменьшаются с увеличением m , так как уменьшается движущая сила переноса H_2 через мембрану.

Из рис. 7 следует, что процесс парового риформинга необходимо проводить при достаточно высоких температурах, порядка 900–1000 К, и при как можно меньших отношениях m (~4, 5). При низких температурах поток на выходе верхней камеры становится достаточно малым, а более высокие T являются энергозатратными.

При оптимальных режимах парового риформинга этана на выходе нижней камеры мы получаем газовую смесь CO_2 и H_2O , при этом безразмерные потоки компонентов смеси равны (см. (15)):

$$n_{\text{CO}_2}(\text{l}) \cong 2, \quad n_{\text{H}_2\text{O}}(\text{l}) = m - 4.$$

Соответствующий мольный состав равен:

$$X_{\text{CO}_2} = 2/(m - 2), \\ X_{\text{H}_2\text{O}} = (m - 4)/(m - 2).$$

После прохождения смеси на выходе нижней камеры через холодильник мы получаем практически чистый углекислый газ. На выходе в верхней камере присутствует только водород. Представленные в работе экспериментальные и расчетные величины относятся к фольговой мембране состава Pd–6% Ru, для которой предэкспоненциальный фактор и энергия активации перехода H_2 через мембра-

ну равны $Q_0 = 6.1 \times 10^8$ [моль/м с Па] и $E = 13.9$ [кДж/моль] соответственно [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследована паровая конверсия этана в реакторе с мембраной в виде фольги из Pd–6% Ru сплава и промышленным никелевым катализатором при атмосферном давлении в температурном интервале 773–823 К, при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹ при соотношении пар/сырье 5. Ранее выполнены исследования паровой конверсии другого углеводородного сырья (смесей метана с пропаном, пропана, бутана, смесей, моделирующих состав попутного нефтяного газа). Сравнительные эксперименты в мембранном и традиционном реакторах показали, что в мембранном реакторе увеличивается превращение сырья по основным реакциям, приводящим к образованию CO_2 , CO и H_2 , и снижается его превращение в побочных реакциях гидрокрекинга и образования УО. Увеличению этого превращения благоприятствует вакуумирование пермеата. При объемной скорости 1800 ч⁻¹, температуре ~800 К и соотношении пар/сырье, равным пяти, и вакуумировании наблюдается близкая к 100% селективность образования CO_2 и целевого продукта H_2 . При более высокой объемной скорости сырья (3600 ч⁻¹) уменьшается выход водорода и увеличивается скорость образования УО.

Результаты исследования показывают, что этан является хорошим сырьем для получения водорода высокой чистоты в данном мембранном реакторе. По сравнению с другими C_{2+} алканами (пропан, *n*-бутан) при выбранных условиях из этана образуется меньше углеродных отложений

и CH_4 . Таким образом, данный реактор подходит для получения водорода высокой чистоты из различных видов углеводородного сырья.

Наряду с экспериментальными исследованиями проведено моделирование парового риформинга этана в ММ с использованием фольговых палладиевых мембран состава Pd–6% Ru. Доказано, что в нижней камере ММ, заполненной никелевым катализатором, существуют два несоизмеримых участка – начальный, размеры которого намного меньше радиуса камер, и основной. На начальном участке мембрана не оказывает влияние на протекающие химические процессы, причем на выходе этого участка реакции приходят к равновесию, а поток водорода максимален.

Влияние мембраны становится заметной на основном участке, где из-за слабого оттока водорода через мембрану химические равновесия практически не нарушаются.

Теоретически доказано, что при паровом риформинге этана отношение входных потоков H_2O и CH_4 не должно быть менее четырех. В противном случае водяной пар полностью расходуется внутри нижней камеры и паровой риформинг прекращается.

Расчеты были проведены в интервале температур ~700–1000 К при отношениях потока воды и метана на входе 4–9.

Для любого фиксированного отношения $m > 4$ в широкой области температур найдены оптимальные значения потока сырья на входе, при которых выход водорода достигает 100%. Показано, что наиболее выгодно проводить риформинг при $m \cong 4-5$ и температуре в системе порядка 800–900 К.

При оптимальных режимах на выходе нижней камеры смесь практически состоит из водяных паров и CO_2 . После охлаждения смеси (удаления H_2O) мы получаем чистый углекислый газ. В верхней камере присутствует только водород.

Экспериментальные данные, полученные в указанных выше интервалах изменения температур, при отношении $m = 5$ и объемных скоростях сырья $G = 1800, 3600$ л/ч, в основном, согласуются с соответствующими теоретическими расчетами. Таким образом, закономерности процесса риформинга получили теоретическое обоснование. Некоторые расхождения теории и экспериментов можно объяснить не учетом в расчетах ряда процессов, таких как реакций метанирования, протекающих наряду с реакцией 3. (например, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), а также дезактивацией катализатора, которые в данной работе не учитывались.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E	энергия активации в уравнении Сиверта, Дж/моль
G	объемная скорость подачи сырья, л/ч
h	высота камер, м
I_{H_2}	локальный поток H_2 через мембрану, моль/м ² с
I_S	интегральный поток H_2 через мембрану, моль/с
K_1	константа равновесия реакции (1), ат ⁴
K_2	константа равновесия реакции (2)
K_3	константа равновесия реакции (3), ат ²
k_i	константы равновесия Лэнгмюра для CO , H_4 , H_2 , ат ⁻¹
m	отношение входных интегральных потоков пар/ C_2H_6
$\dot{N}_{\text{ВХ}}$	интегральный поток C_2H_6 на входе в нижнюю камеру, моль/с
n_i	безразмерный локальный поток компонента смеси
n_i^*	равновесные потоки компонентов на выходе начального участка
n_Σ	безразмерный локальный поток смеси
p	давление в нижней камере, Па
$p_{\text{АТ}}$	давление в атмосферах, ат
Q_0	предэкспоненциальный множитель в законе Сиверста, моль/м ^{1/2} кг ^{1/2}
r_{max}	радиус камер, м
R	универсальная газовая постоянная, Дж/моль гр
b_1, b_2, b_3	скорости реакций 1–3, моль/кг _{кат} с
r', z'	цилиндрические координаты, м
$S_{\text{эфф}}$	площадь фольги, м ²
T	температура, К
$w_{\text{кат}}$	масса засыпки катализатора, кг
x, y	безразмерные координаты, отсчитываемые от входа сырья
X_i	мольная доля i -ого компонента смеси в нижней камере
Δ	безразмерное отклонение потока водяного пара от его входной величины
β	безразмерный параметр, учитывающий поток H_2 через мембрану
φ	отвод водорода
ϕ_i	источник (сток) компонента i , моль/кг _{кат}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes I.I., Baxter L.L.* Hydrogen productions: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // *J. Ind. and Eng. Chem.* 2017. V. 49. P. 1.
2. *Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Brizitskii O.F., Terent'ev V.Ya.* Analysis of a power system based on low-

- temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. № 3. P. 227.
3. *Sperle T., Chen D., Lodeng R., Holmen A.* Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 282. P. 195.
 4. *Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреев В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработки попутного нефтяного газа в нормализованной газ посредством мягкого парового риформинга // *Теорет. основы хим. технол.* 2017. Т. 51. № 1. С. 15.
 5. *Christensen Th.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons an important step in syngas production // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. P. 285.
 6. *Avcı A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Önsan Z.I.* Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 258. P. 255.
 7. *Wang X., Gorte R.J.* Steam reforming of n-butane on Pd/ceria // *Catal. Lett.* 2001. V. 73. P. 15.
 8. *Takeguchi T., Kani Y., Yano T., Kikuchi R., Eguchi K., Tsujimoto K., Uchida Y., Ueno A., Omoshiki K., Aizawa M.* Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets // *J. Power Sources.* 2002. V. 112. P. 588.
 9. *Graf P.O., Mojet B.L., Ommen J.G.V., Lefferts L.* Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 332. P. 310.
 10. *Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laosiripojana N., Laobuthee A.* Preparation of gadolinia doped ceria via metal complex decomposition method: Its application as catalyst for the steam reforming of ethane // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. P. 898.
 11. *Jeong S., Kim S., Lee B., Ryi S.-K., Lim H.* Techno-economic analysis: Ethane steam reforming in a membrane reactor with H₂ selectivity effect and profitability analysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 7693.
 12. *Волков И.Н.* Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора. Автореферат дис. ... канд. техн. наук / И.Н. Волков. М. 2022. 39 с.: ил. (на правах рукописи).
 13. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S.* Palladium membranes application in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review // *Chem. Eng. Proc.: Process Intensification.* 2017. V. 121. P. 24.
 14. *Tiemersma T., Patil C., van Sint Annaland M., Kuipers I.* Modelling of packet bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 1602.
 15. *Gryaznov V.M.* Hydrogen permeable palladium membrane catalyst. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 36. P. 68.
 16. *Shirasaki Y., Tsuneki T., Seki T., Yasuda I., Sato T., Iton N.* Improvement in hydrogen permeability of palladium membrane by alloying with transition metals // *J. Chem. Eng.* 2018. V. 51. P. 123.
 17. *Holleck G.L.* Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 503.
 18. *Fort D., Farr I., Hurriss I.A.* A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. P. 293.
 19. *Sakamoto Y., Chen F.L., Furukawa M., Noguchi M.* Permeability and diffusivity of hydrogen in Pd rich Pd-Y(Cd)-Ag ternary alloys // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 185. P. 191.
 20. *Howard B.H., Killmeyer R.P., Rothenberger K., Cugini A.V.* Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures // *J. Memb. Sci.* 2004. V. 241. P. 207.
 21. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3.
 22. *Didenko L.P., Babak V.N., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam conversion of propane in a membrane reactor with a industrial nickel catalyst // *Petrolium Chemistry.* 2021. V. 61. № 1. P. 92.
 23. *Boeltken T., Wunsch A., Gietzelt T., Pfeifer P., Dittmeyer R.* Ultra-compact microstructured methane steam reforming with integrated palladium membrane for onsite production of pure hydrogen: Experimental demonstration // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 30. P. 18058.
 24. *Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Иконников И.С.* Моделирование процесса производства водорода из метана // *Теорет. основы хим. технол.* 2013. Т. 47. № 6. С. 634.
 25. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А., Закиев С.Е.* Моделирование паровой конверсии метана в мембранном реакторе с никелевым катализатором и фольгой из палладиевого сплава // *Теорет. основы хим. технол.* 2021. Т. 55. № 3. С. 319.
 26. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Моделирование парового риформинга пропана в каталитическом мембранном реакторе при высоких температурах // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 167.
 27. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Квурт Ю.П.* Оптимизация процесса парового риформинга метана в водородфильтрующем мембранном модуле с никелевым катализатором и фольгой из палладиевых сплавов // *Теорет. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 3. С. 282.
 28. *Lin Y.M., Liu Sh.I., Chuang Ch.H., Chu Y.T.* Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modelling // *Catal. Today.* 2003. V. 82. № 1. P. 127.
 29. *Xu J., Froment G.F.* Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics // *AIChE J.* 1989. V. 35. № 1. P. 88.
 30. *Мещенко Н.Т., Веселов В.В., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* Кинетика низкотемпературной паровой конверсии этана на никель-хромовом катализаторе // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. XVIII. Вып. 4. С. 963.
 31. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы. М.: Наука. 1973. 400 с.
 32. *Бабак В.Н., Диденко Л.П., Квурт Ю.П., Семенцова Л.А.* Извлечение водорода из бинарных газовых смесей с помощью мембранного модуля на основе палладиевой фольги с учетом дезактивации мембраны // *Теорет. основы хим. технол.* 2018. Т. 52. № 3. С. 318.

УДК 678:539.4

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР, НАПОЛНЕННЫЕ КРУПНЫМИ И МАКРО-ЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. К. И. Харламова^{а, *}, И. Д. Симонов-Емельянов^а, Ю. М. Максимова^а, Г. И. Ездаков^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119435 Россия

*e-mail: kharlamki@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

В статье представлены данные по влиянию типа дисперсной структуры и размеров частиц (крупные и макро-частицы) на прочностные характеристики дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе полимерных матриц разной природы (термопласты и реактопласты). Расчет типов дисперсной структуры в работе проведен в соответствии с обобщенной моделью структуры ДНПКМ в терминах обобщенного (Θ) и приведенных параметров (θ/B , θ/S_f), что позволило оценить влияние параметров и типа дисперсной структуры на прочностные свойства ДНПКМ с наполнителями разного размера. Показано, что при проектировании составов ДНПКМ с макро- и крупными дисперсными частицами как для термопластов, так и для реактопластов в области разбавленных систем (РС, $\Theta > 0.90$ об. д.) прочность сохраняется практически на уровне полимерной матрицы. При создании низко-наполненных систем (ННС, $0.90 > \Theta > 0.75$ об. д.) прочность снижается на 10–15% относительно полимерной матрицы при содержании наполнителя φ_f до 0.14 об. д.

Ключевые слова: размер частиц наполнителя, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, дисперсная структура, параметры структуры, прочностные характеристики

DOI: 10.31857/S0040357123030077, **EDN:** ROWHXT

ВВЕДЕНИЕ

При получении полимерных композиционных материалов (ПКМ), как правило, одной из основных целей является улучшение комплекса физико-механических характеристик. Одним из возможных путей изменения прочностных характеристик композиционных материалов на основе различных матриц (металл, керамика, полимер), может быть, введение дисперсных наполнителей [1, 2].

На прочностные характеристики дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) разной природы существенное влияние оказывает размер частиц и удельная поверхность дисперсного наполнителя (дисперсное упрочнение).

Несомненно, представляет научный и практический интерес провести комплексные исследования по изучению влияния размера частиц (удельной поверхности) в широком диапазоне на прочностные и деформационные характеристики ДНПКМ.

Нами в работе [3] была предложена технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам на основании полученных данных по их маслосмеккости, которые используются при создании ДНПКМ с заданными свойствами.

Ранее в работе [4] было показано, что дисперсное упрочнение металлов и керамик наблюдается при использовании частиц размером менее ~ 1.0 мкм (удельная поверхность ~ 2.0 м²/г).

Проведенные сотрудниками под руководством академика А.А. Берлина исследования [5–8] позволили установить критический размер частиц (от ~ 0.5 до 3.0 мкм), при котором происходит усиление полимерной матрицы (полиолефины). Однако объяснить механизм усиления удалось только частично, так как в работах не были одновременно учтены параметры дисперсной фазы наполнителя – форма, размер, упаковка, распределение частиц по размерам, состояние поверхности и содержание наполнителя.

Обобщенная модель структуры ДНПКМ в обобщенных (Θ , B , M) и приведенных (θ/B , θ/S_f) параметрах [3] позволяет проектировать составы

с разными типами дисперсных структур: разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные – СНС-1 (до предела текучести) и СНС-2 (с пределом текучести), высоконаполненные системы (ВНС).

Это предоставляет возможность для объективной оценки влияния размера частиц (удельная поверхность, S_{geom}), параметров и типа дисперсной структуры на прочностные характеристики ДНПКМ.

В работе [3] с позиций обобщенной модели дисперсной структуры и классификации ДНПКМ по структурному принципу было показано влияние размера частиц наполнителя (диоксид кремния) на прочностные характеристики для разных типов дисперсной структуры. Установлено, что для формирования дисперсной структуры ДНПКМ на основе фурфуролацетонного мономера ФАМ с максимальной прочностью размер частиц дисперсной фазы должен составлять не менее $d_{\text{av}} \approx 2.25$ мкм ($S_{\text{geom}} \approx 1$ м²/г), при этом прочность возрастает в ~1.6 раз по сравнению с полимерной матрицей и формируется дисперсная структура типа СНС-1 с $\Theta \approx 0.50$ – 0.55 об. д. и упаковкой дискретных частиц в тетраэдрическую решетку (ТР) с $Z = 3$ – 4 .

Таким образом, эффект усиления прослеживается для всех матриц, используемых для получения композиционных материалов (металл, керамика, полимер) при введении частиц определенного размера и удельной поверхности.

В промышленности пластмасс при создании различных полимерных материалов широко используются крупные и макрочастицы и т.д. Так, например, наибольшее распространение крупные дисперсные наполнители получили при создании полимербетонов, где используются фракции с размером частиц до ~20 мм и более [9]. Введение полых стеклянных сфер диаметром 40–70 мкм (макрочастицы), позволяет получать легкие с высоким модулем упругости ДНПКМ [10].

В настоящее время данные по структурообразованию и влиянию параметров и типа дисперсной структуры на прочностные характеристики ДНПКМ с крупными и макро- частицами практически отсутствуют.

Цель работы заключается в исследовании влияния крупных и макро- частиц на формирование структуры и установление зависимости прочности от обобщенных и приведенных параметров, а также типа дисперсной структуры ДНПКМ на основе полимерных матриц разной природы (термопласты и реактопласты).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки влияния размера крупных и макро- частиц и типа дисперсных структур на проч-

ностные характеристики ДНПКМ на основе полимерных матриц с разной химической природой и вязкоупругими характеристиками были использованы следующие полимеры:

– кристаллизующийся полиэтилен высокого давления (ПЭНП) марки 10803-020 (ООО “Rosneft”, Россия), линейной структуры, с низким модулем упругости ($E \approx 900$ МПа) и с деформацией $\epsilon_p \approx 550\%$;

– аморфный полистирол общего назначения марки 525 (ПАО “Нижнекамскнефтехим”, Россия) с модулем упругости 3000 МПа и с деформацией $\epsilon \approx 5\%$;

– аморфный полимер трехмерной структуры на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-20 (“Завод им. Я.М. Свердлова”, Россия) с отвердителем (ТЭТА), с высоким модулем упругости ($E \approx 2.40$ ГПа) и с деформацией $\epsilon \approx 1$ – 2% .

С целью получения ДНПКМ с заданными типами дисперсных структур нами были выбраны фракции наполнителей с разным размером частиц (d_{cp}) и узким распределением:

– крупные частицы – стеклянные шарики фракции 200–300 мкм ($d_{\text{av}} = 250$ мкм, $S_{\text{geom}} = 0.01$ м²/г), марки МСП-250 (ООО “ИНОТЭК АКВА”, Россия);

– крупные частицы – стеклянные шарики фракции 40–70 мкм (макрочастицы, $d_{\text{av}} = 55$ мкм, $S_{\text{geom}} = 0.04$ м²/г), марки МСП-55 (ООО “ИНОТЭК АКВА”, Россия);

– макро-частицы – стеклянные сферы 0–50 мкм ($d_{\text{av}} = 20$ мкм, $S_{\text{geom}} = 0.12$ м²/г), СФ-20 (ООО “Батолит”, Россия).

Для проектирования и расчета составов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры [3] определяли плотность упаковки и максимальное содержание дисперсных наполнителей (параметр ϕ_m , об. д.) по различным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, пористости, масло- и олигомероемкости [11, 12].

В табл. 1 приведены значения параметра ϕ_m для дисперсных наполнителей, полученные разными методами.

Для проектирования составов ДНПКМ с заданными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) с наполнителями разных марок (МСП-250, МСП-50 и СФ-20) содержание дисперсной фазы (ϕ_f) рассчитывали по формуле [11]:

$$\phi_f = (1 - \Theta) \phi_m, \quad (1)$$

где Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами дисперсной фазы в ДНПКМ, об. д.

Для описания дисперсной структуры использовали обобщенные (Θ , B , M) и приведенные (Θ/B , Θ/S_f) параметры [8].

Таблица 1. Значение параметра φ_m для крупных и макро-дисперсных наполнителей, полученные разными методами

Наполнитель, марка	d_{av} , мкм	S_{geom} , м ² /г	Значение параметра φ_m (об. д.)					φ_m^{av}
			по насып. плот-и	по кривой уплотнения	по пористости	по маслоемкости	по олигомероемкости	
МСП-250	250	0.01	0.59	0.61	0.60	0.55*	0.62	0.60
МСП-55	55	0.04	0.52	0.55	0.55	0.62*	0.64	0.55
СФ-20	20	0.12	0.46	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48

*Примечание. Наблюдается стекание льняного масла с крупных стеклянных частиц наполнителя.

ДНПКМ на основе ПЭНП и ПС с заданными обобщенными, приведенными параметрами, типом структуры и содержанием дисперсного наполнителя (φ_r) получали на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80/VS (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд).

Образцы из ДНПКМ разных типов структур и составов в виде стандартных лопаток (ГОСТ 11262-80, тип 5) отливали на литьевой машине Babyplast 6/10 P (CRONOPLAST S.L., Испания).

При получении ДНПКМ на основе ЭД-20 + ТЭТА смешение компонентов проводили с использованием ультразвукового диспергатора UP400St (Hielscher, Германия). Образцы лопатки (ГОСТ 12015-66, тип 5) и бруски (ГОСТ 12015-66, тип 5) получали методом заливки дисперсных систем в силиконовые формы. Образцы отверждали при комнатной температуре в течение 24 ч и затем в течение 6 ч при 80°C в термощкафу. Механическую обработку образцов проводили в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Плотность образцов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) определяли по ГОСТ 15139-69.

Для оценки качества смешения экспериментально определяли плотность полученных образцов и рассчитывали фактическое содержание дисперсного наполнителя в ДНПКМ.

Для ДНПКМ на основе термопластов различие фактического и теоретического значения φ_r составляло менее ~1 об. %.

Испытание на растяжение образцов ДНПКМ с разными типами дисперсных структур проводили согласно ГОСТ 11262-80 при $T = 21^\circ\text{C}$ для ПЭНП со скоростью 50 мм/мин и для ПС и ЭД-20 + ТЭТА – 5 мм/мин, на универсальной испытательной машине Точприбор И11М.

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДНПКМ С МАКРО- И КРУПНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

На рис. 1 приведены зависимости отношения прочности ДНПКМ (σ_{pcm}) к полимерной матри-

цы (σ_{pol}) – $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ (коэффициент упрочнения, K) для дисперсно-наполненных систем на основе ПЭНП, ПС, ЭД-20 + ТЭТА и стеклянных сфер различных марок МСП-250, МСП-55 и СФ-20 от обобщенного параметра дисперсной структуры Θ .

Для ДНПКМ с различными полимерными матрицами (ПЭНП, ПС и ЭД-20 + ТЭТА) проявляется общая тенденция снижения прочности при введении крупных и макро- частиц – с $d_{av} = 20–250$ мкм ($S_{geom} = 0.12–0.01$ м²/г).

Однако для более “мягких” термопластичных матриц (ПЭНП и ПС) в области разбавленных систем (РС) наблюдается незначительное повышение прочности (на ~10–15%) при введении крупных и макро- частиц, которое отсутствует для жестких полимеров с трехмерной жесткой структурой (ЭД-20 + ТЭТА).

На линейном участке снижения прочности для всех дисперсных систем были получены аналитические зависимости $\frac{\sigma_{pcm}}{\sigma_{pol}}$ от обобщенного параметра Θ в следующем виде:

$$\frac{\sigma_{pcm}}{\sigma_{pol}} = k\Theta + b, \quad (2)$$

где $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ – отношение прочности ПКМ к прочности полимерной матрицы, Θ – обобщенный параметр дисперсной структуры [об. д.], k и b – коэффициенты уравнения (табл. 2).

Впервые приведены данные о влиянии обобщенных параметров и типа дисперсной структуры на прочностные характеристики ДНПКМ с крупными и макро-частицами.

Установлено, что в области разбавленных систем РС ($0.99 \geq \Theta \geq 0.90$ об. д.) при введении крупных (250 мкм) и макро- частиц (20–50 мкм) прочностные характеристики ДНПКМ практически сохраняются на уровне полимерной матрицы.

Для ННС ($0.90 \geq \Theta \geq 0.75$, об. д.) характерно незначительное снижение прочности (на ~10–20%) ДНПКМ в зависимости от размера частиц, причем с увеличением диаметра (до ~250 мкм) прочность уменьшается в большей степени.

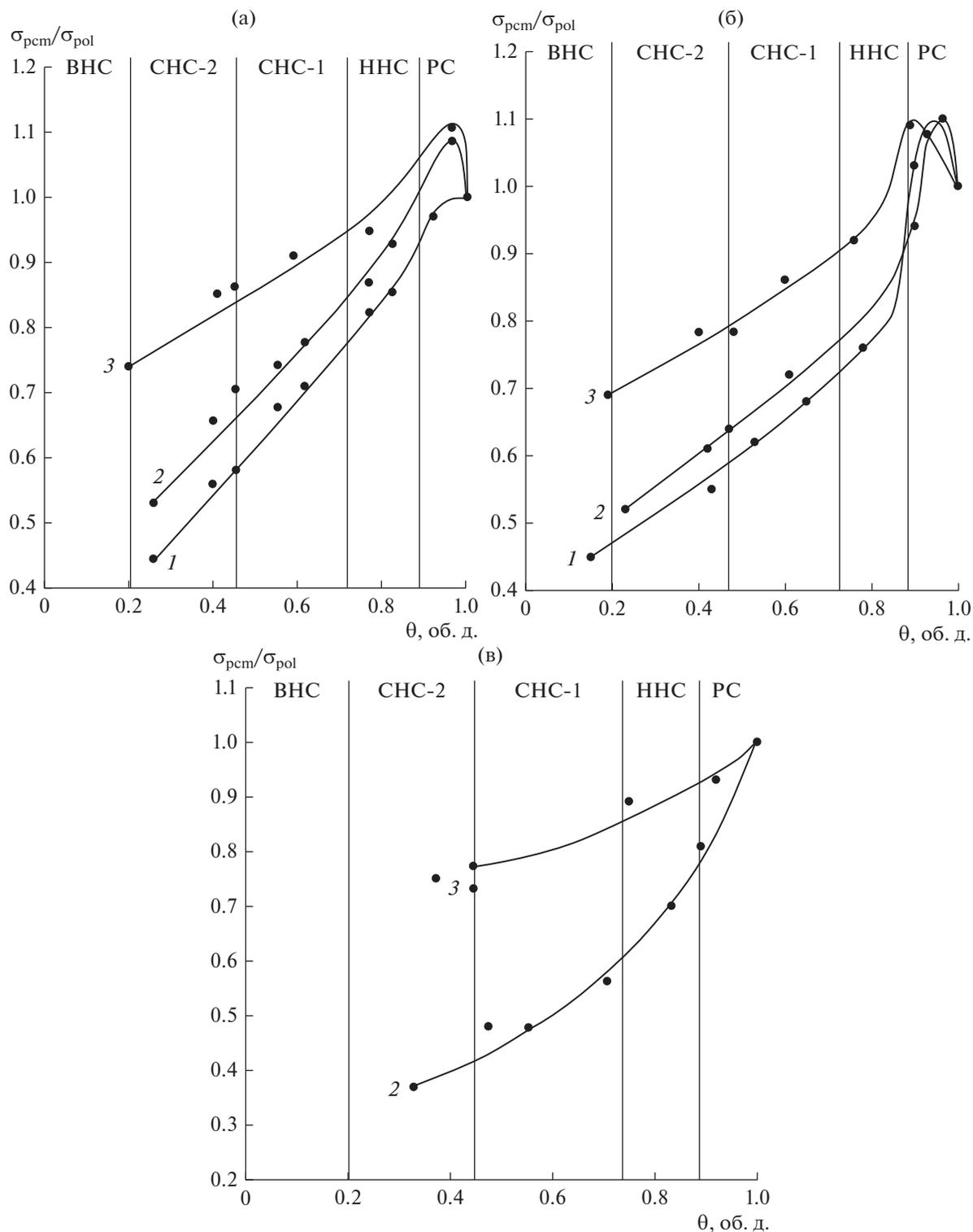


Рис. 1. Зависимость $\sigma_{рсм}/\sigma_{пол}$ от обобщенного параметра Θ для ДНПКМ на основе ПЭНП (а), ПС (б) и ЭД-20 + ТЭТА (в) с крупными и макро-частицами разных размеров: 1 – МСП-250 ($d_{ав} = 250$ мкм), 2 – МСП-55 ($d_{ав} = 55$ мкм), 3 – СФ-20 ($d_{ав} = 20$ мкм).

В области СНС-1 ($0.75 \geq \Theta \geq 0.45$, об. д.) и СНС-2 ($0.45 \geq \Theta \geq 0.20$, об. д.) и формировании первой тетраэдрической решетки (ТР) с $Z = 3$ и 4

происходит дальнейшее снижение прочности ДНПКМ относительно полимерной матрицы (на ~ 25 – 55%) при введении крупных и макро-частиц.

Для ДНПКМ с крупными частицами (250 и 55 мкм) при формировании типа структуры ВНС ($0.20 \geq \Theta \geq 0.0$, об. д.) с кубической упаковкой частиц значение прочности снижается в ~ 2 раза, а для макро- частиц (20 мкм) на $\sim 25\text{--}30\%$ относительно полимерной матрицы.

При проектировании составов ДНПКМ с крупными и макро-частицами необходимо учитывать, что прочность практически сохраняется на уровне полимерной матрицы для типа структуры РС и снижается на $10\text{--}15\%$ для ННС, при этом содержание дисперсного наполнителя с известным значением параметра ϕ_m составляет до ~ 0.14 об. %.

На снижение прочности ДНПКМ существенное влияние оказывает фракционный состав дисперсного наполнителя (кривая распределения частиц по размерам). Так для макро- частиц СФ-20 характерно более широкое распределение частиц по размерам (5–50 мкм) и прослеживается тенденция, при общем снижении прочности, к ее некоторой стабилизации – для ВНС прочность снижается всего на $\sim 25\%$, а для МСП-55 – на $\sim 50\%$ и МСП-250 – на $\sim 60\%$.

Несомненно, теоретический и практический интерес представляет показать зависимости $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ для ДНПКМ на основе ПЭНП, ПС и ЭД-20 + ТЭТА с крупными и макро-частицами от приведенного параметра структуры Θ/B (рис. 2), учитывающего соотношение различных функциональных составляющих полимерной матрицы, которое меняется от содержания дисперсной фазы.

Важным также является исследование влияния отношения обобщенного параметра Θ к поверхности наполнителя в ДНПКМ, которое одновременно учитывает удельную поверхность и содержание наполнителя ($S_f = S_{geom}\rho_f\phi_f$).

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ для ДНПКМ на основе ПЭНП, ПС и ЭД-20 + ТЭТА с крупными и макро-частицами от приведенного параметра Θ/S_f , который учитывает поверхность дисперсного наполнителя непосредственно в композиционном материале.

Получены зависимости нового вида, на которых наглядно просматриваются разные области изменения прочности ДНПКМ при введении крупных и макро-частиц.

Так в области РС при $\Theta/B \geq 16$; $\Theta/S_f \geq 60$ прочность ДНПКМ с крупными и макро-частицами сохраняется на уровне полимерной матрицы. Для ННС $16 \geq \Theta/B \geq 3$; $60 \geq \Theta/S_f \geq 6$ происходит незначительное снижение прочностных характеристик ДНПКМ на $\sim 10\text{--}15\%$. Область СНС-1 ($3 \geq \Theta/B \geq 1.5$; $6 \geq \Theta/S_f \geq 5.5$) можно считать переходной. Резкое снижение прочности ДНПКМ происходит в области СНС-2 и ВНС ($0.5 \geq \Theta/B$; $1.6 \geq \Theta/S_f$).

Таблица 2. Значение коэффициентов k и b для уравнения (2): зависимость $\frac{\sigma_{pcm}}{\sigma_{pol}} = f(\Theta)$

Полимерная матрица	Наполнитель	k	b
ПЭНП	МСП-250	0.7	0.26
	МСП-55		0.38
	СФ-20	0.3	0.70
ПС	МСП-250	0.5	0.36
	МСП-55		0.39
	СФ-20	0.4	0.60
ЭД-20 + ТЭТА	МСП-55	0.9	0.04
	СФ-20	0.5	0.55

Впервые установлено влияние типа структур и значения (критерии) приведенных параметров Θ/B и Θ/S_f на прочностные характеристики ДНПКМ с крупными и макро-частицами.

Таким образом, крупные и макро-частицы дисперсных наполнителей являются концентраторами напряжений и снижают прочностные характеристики практически всех полимерных матриц.

В этом случае пластические деформации полимерной матрицы не компенсируют источник концентрации напряжений (крупная частица) и прочность ДНПКМ снижается.

Однако в области РС ($0.99 \geq \Theta \geq 0.90$; $\Theta/B \geq 16$; $\Theta/S_f \geq 60$) и ННС ($0.90 \geq \Theta \geq 0.75$; $16 \geq \Theta/B \geq 3$; $60 \geq \Theta/S_f \geq 6$) прочностные свойства ДНПКМ с крупными и макро-частицами сохраняются (до $\phi_f \leq 0.14$ об. д.) практически на уровне полимерной матрицы, причем чем она “мягче”, тем в большей степени компенсируется концентрация напряжений в результате пластической деформации и ориентации полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые получены зависимости $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ ДНПКМ на основе термопластов (ПЭНП, ПС) и реактопластов (ЭД-20) с крупными (250 и 55 мкм) и макро- (20 мкм) частицами дисперсных наполнителей с разными типами структур от обобщенного (Θ) и приведенных параметров (Θ/B , Θ/S_f).

Установлено, что для ДНПКМ как на основе термопластов (ПЭНП, ПС) так и на основе реак-

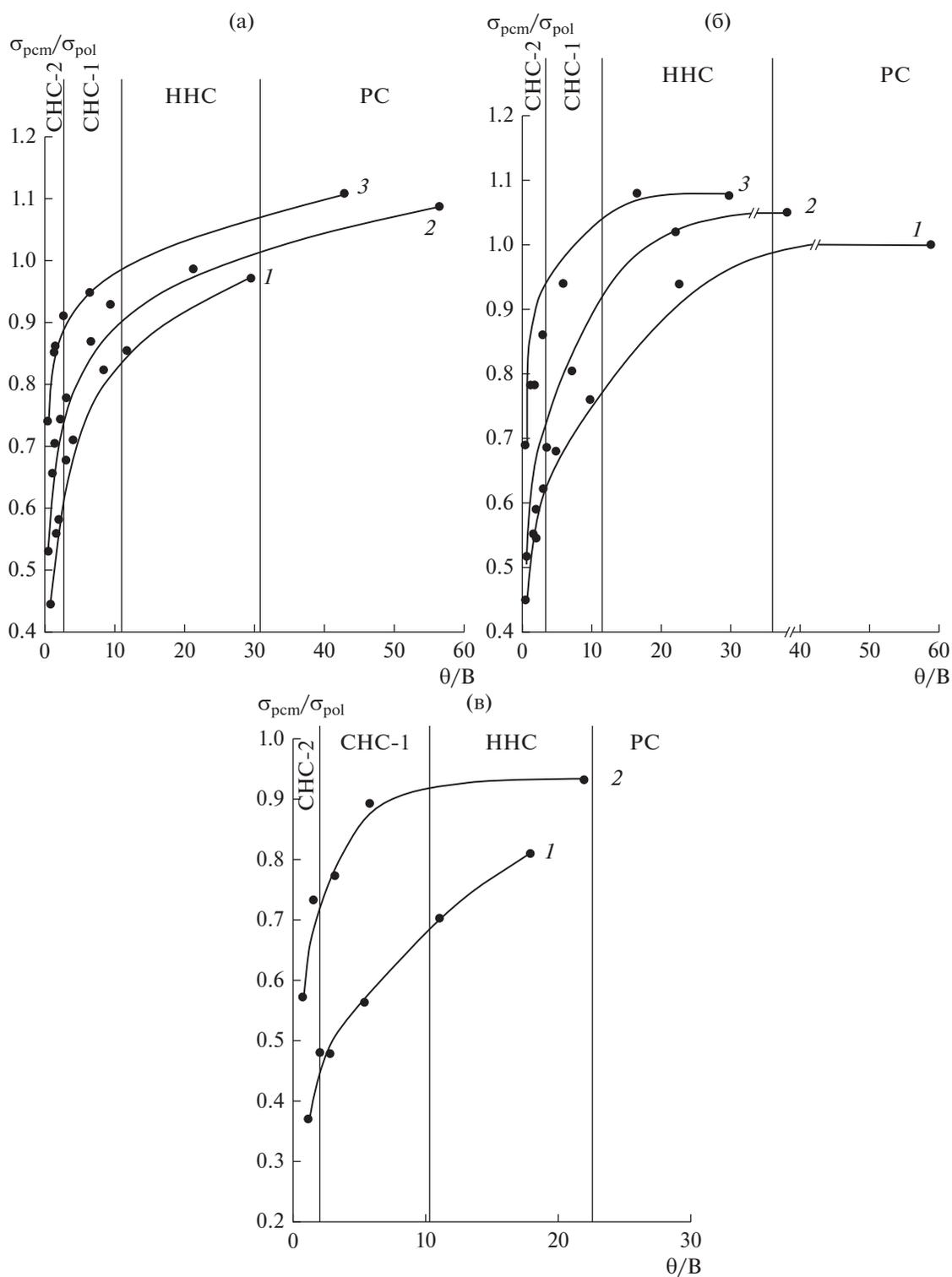


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{\text{рсм}}/\sigma_{\text{пол}}$ для ДНПКМ от приведенного параметра Θ/B для ДНПКМ на основе ПЭНП (а), ПС (б), ЭД-20 + ТЭТА (в) с крупными и макро-частицами разных размеров: 1 – МСП-250 ($d_{\text{ав}} = 250$ мкм), 2 – МСП-55 ($d_{\text{ав}} = 55$ мкм), 3 – СФ-20 ($d_{\text{ав}} = 20$ мкм).

топластов (ЭД-20) с крупными (250 и 55 мкм) и макро- (20 мкм) дисперсными наполнителями в области разбавленных систем РС ($0.99 \geq \Theta \geq 0.90$ об. д.;

$\Theta/B \geq 16$; $\Theta/S_f \geq 60$) наблюдается сохранение прочности на уровне полимерной матрицы. При переходе к низко-наполненным системам ННС

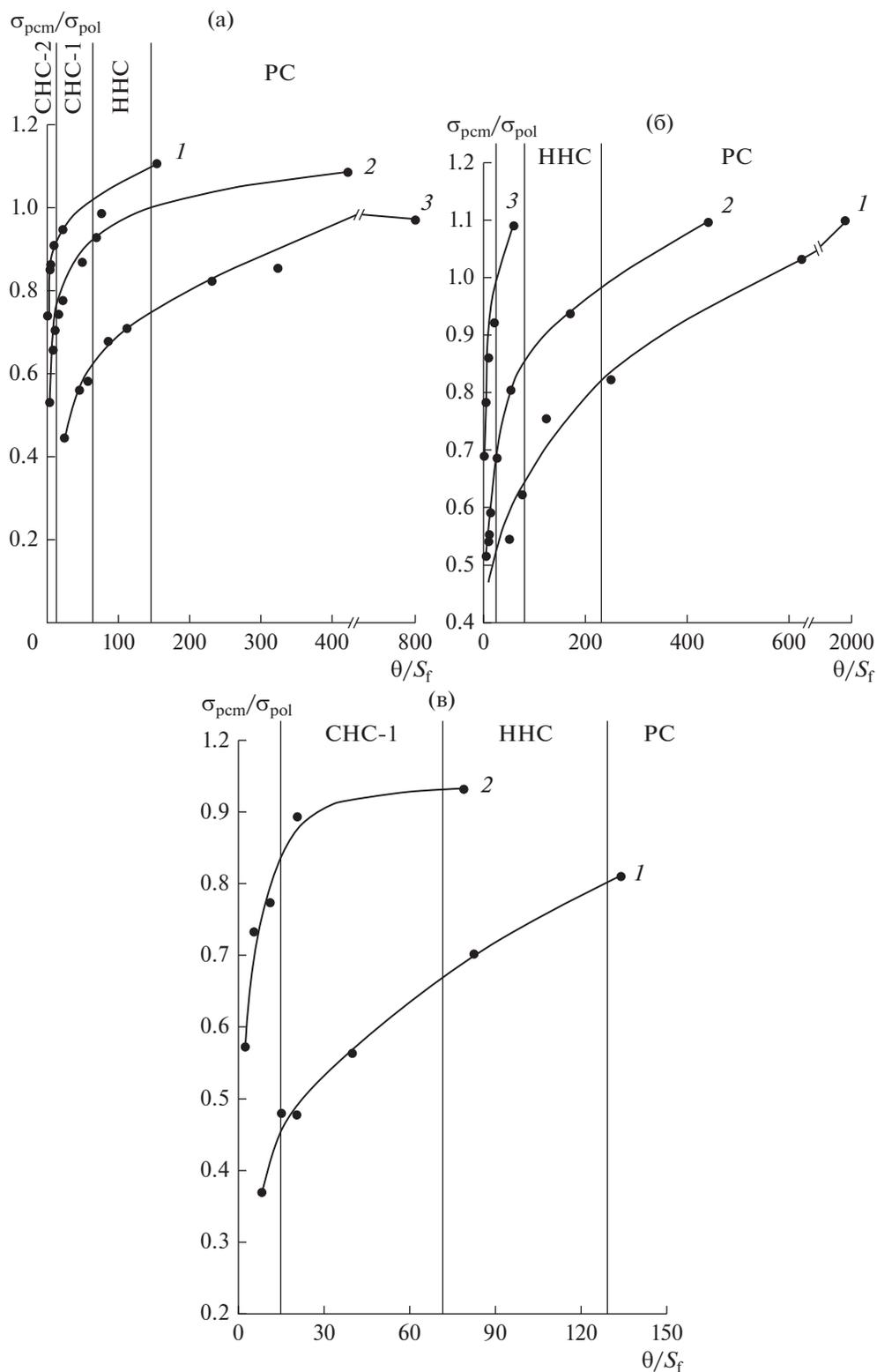


Рис. 3. Зависимость коэффициента упрочнения $\sigma_{pcm}/\sigma_{pol}$ от приведенного параметра θ/S_f для ДНПКМ на основе ПЭНП (а), ПС (б), ЭД-20 + ТЭТА (в) микрошариков стеклянных полнотелых с разным размером частиц: 1 – МСП-250, 2 – МСП-55, 3 – СФ-20.

$(0.90 \geq \Theta \geq 0.75, \text{ об. д.}; 16 \geq \Theta/B \geq 3; 60 \geq \Theta/S_f \geq 6)$ происходит незначительное снижение прочностных характеристик на ~10–15% при содержании наполнителя ϕ_f до 0.14 об. %.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B	коэффициент линейного уравнения
d	диаметр, мкм
k	коэффициент линейного уравнения
S	удельная площадь поверхности, м ² /г
Z	координационное число (число касания сфер)
ε	относительное удлинение, %
ρ	плотность, кг/м ³
σ	прочность, МПа
ϕ	доля дисперсной фазы, об.д.
E	модуль упругости, МПа
K	коэффициент упрочнения

ИНДЕКСЫ

av	средний
f	наполнитель
geom	удельная геометрическая
m	максимальная доля
psm	полимерные композиционные материалы
pol	полимерная матрица

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
2. Baranov A. B., Andreeva T.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Peksimov O.E. The structure, composition and preparation of injection-molded composite materials based on glass-filled polysulfone // Fine Chem. Technol. Eng. 2019. V.14. № 4. P. 39–44 [Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимов О.Е. Структура, составы и получение литевых композиционных материалов на основе стеклонеполненного полисульфона // Тонк. хим. техн. 2019. Т. 14. № 4. С. 39–44.]
3. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам и проектирование полимерных композитов с разными типами структур // Пласт. массы. 2022. № 9–10. С. 3–7.
4. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983.
5. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1973.
6. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. Пластично-пластичный переход в дисперсно-наполненных композитах на основе термопластичных полимеров // Высокомол. соед. Серия А. 2006. Т. 48. № 6. С. 959–969.
7. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Хрупкоэластичный переход в композитах полимер-частицы резины // Высокомол. соед. Серия А, 2006. Т. 48. № 3. С. 481–494.
8. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. Влияние концентрации частиц резины на механизм разрушения наполненного полиэтилена высокой плотности // Высокомол. соед. Серия А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637–647.
9. Немахов И.В., Гончарова М.А. Полимербетоны и их классификация // Строительство и архитектура. Тенд. разв. совр. науки. 2018. С. 70–72.
10. Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. // Пласт. масс. 2021. № 3–4. С. 336.
11. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосъемность дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герм. Техн. 2022. № 3. С. 18–24.
12. Харламова К.И., Дергунова Е.Р., Симонов-Емельянов И.Д. Олигомеросъемность дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах // Пласт. массы. 2022. № 3–4. С. 21–24.

УДК 532.529.5

ОБ ОЦЕНКАХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ 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 25.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Результаты теплотехнических экспериментов, осуществленных на водо-водяном трубчатом теплообменнике типа “труба в трубе” с теплообменом, интенсифицированным периодическими конфузур-диффузорными сужениями, размещенными по длине канала с шагом, равным удвоенному внутреннему диаметру внутренней трубки, сравниваются с результатами экспериментов с аналогичным гладкотрубным теплообменником, а также с результатами расчетов по критериальным моделям Б.С. Петухова, С.С. Кутателадзе, Нуссельта и М.А. Михеева. Сравнение показало, что соотношение теплоотдачи трубных каналов интенсифицированного и гладкотрубного теплообменников, являясь функцией чисел Рейнольдса и Прандтля, в гораздо большей степени зависит от последнего. И, как следствие, по крайней мере для воды, как среды, в которой число Прандтля зависит от температуры, интенсификация теплообменного процесса определяется не только параметрами профилирования, но и параметрами самого процесса теплообмена. Сравнение также показало, что замещение экспериментальных данных гладкотрубных теплообменников результатами расчетов по критериальным моделям приводит к ухудшению точности оценок, обнаруживая при этом рост расхождений с ростом числа Re.

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

DOI: 10.31857/S0040357123030089, **EDN:** RPCTSE

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация теплообмена позволяет уменьшать массогабаритные характеристики теплообменных устройств, способствуя, тем самым, созданию более совершенного оборудования, что в настоящее время является весьма актуальным, см., напр., [1, 2]. И потому исследованиям в этой области ныне посвящается все большее количество и экспериментальных и теоретических работ.

Для трубчатых теплообменников одним из сравнительно простых и эффективных способов интенсификации является создание теплообменных каналов с изменяющимися величиной и формой проходного сечения, иными словами, профилированных каналов.

К настоящему времени предложено и апробировано уже достаточно большое количество вариантов профилированных каналов, и потому сравнительная оценка их свойств и характеристик имеет весьма важное значение. Однако, на сегодня какого-то общепринятого метода оценки интенсификации конвективного теплообмена, тем не менее, не существует.

Поскольку интенсификация теплообмена приводит к росту теплоотдачи, по сравнению с теплоотдачей гладкотрубных каналов $Nu/Nu_{гп}$, а также к росту гидродинамического сопротивления $\zeta/\zeta_{гп}$, весьма распространенной ее оценкой является сопоставление этих изменений $(Nu/Nu_{гп})/(\zeta/\zeta_{гп})$, называемое эффективностью интенсификации (теплоотдачи).

Однако то, что касается оценки изменения теплопередачи, являющейся нелинейной функцией теплоотдачи обоих каналов теплообменника, в [3] предложено оценивать эффективность интенсификации теплопередачи как сравнительную характеристику сопоставлением удельных теплообменных поверхностей сравниваемых теплообменников при равных суммарных удельных затратах энергии на прокачку теплоносителей. Такой подход допускает определенную оптимизацию путем изменения некоторых расходных и конструктивных параметров, позволяя, таким образом, находить наиболее приемлемые результаты.

В [4] на основании результатов проведенных экспериментов с трубчатым водо-водяным теп-

Таблица 1. Параметры конструктивные теплообменника, режимные эксперимента и расходные для расчетов турбулентного и переходного режимов трубного канала

№ п/п	Параметры теплообменника ¹⁾ , м	Экспериментальный режим	$t_{\text{вх}}^{2)}$, °C	$\omega\omega Q$	Эксперимент			Расчет турбулентного режима			Расчет переходного режима		
					$G_{\text{T}}^{3)}$, мл/с	$G_{\text{MT}}^{3)}$, мл/с	Сетка расходов, $G_{\text{T}} \times G_{\text{MT}}$	$G_{\text{T}}^{3)}$, мл/с	$G_{\text{MT}}^{3)}$, мл/с	Сетка расходов, $G_{\text{T}} \times G_{\text{MT}}$	$G_{\text{T}}^{3)}$, мл/с	$G_{\text{MT}}^{3)}$, мл/с	Сетка расходов, $G_{\text{T}} \times G_{\text{MT}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1.521 0.02 0.024 0.035	E1	70.01 8.62	0.0198	52 252	108 304	8 × 8	104 252	108 304	5 × 5	52 64	108 304	5 × 5
2		E2	4.28 70.03	0.0105	100 304	100 252		245 304	100 252		100 252	100 252	
3		E3	40.08 7.15	0.0193	64 252	108 304		136 252	108 304		64 100	108 304	
4		E4	4.27 40.04	0.0222	100 304	100 252		245 304	100 252		100 176	100 252	
5		E5	79.98 9.82	0.0235	52 252	108 304		104 252	108 304		49 57	108 304	
6		E6	3.8 30	0.0257	100 304	100 252		252 304	100 252		100 200	100 252	

Примечания.

1) – сверху вниз: $L, D, D_{\text{H}}, D_{\text{K}}$;

2) – верхняя строка – трубный канал, нижняя – межтрубный;

3) – верхняя строка – минимальные расходы теплоносителей, нижняя – максимальные.

лообменником с гладкими трубками сделаны выводы о том, что отличия между экспериментальными результатами и результатами расчетов по рассмотренным там критериальным моделям (модели Б.С. Петухова, С.С. Кутателадзе, Нуссельта и М.А. Михеева) являются следствием не только случайных ошибок эксперимента, но и систематическими ошибками самих критериальных моделей. По крайней мере, в тех случаях, когда число Прандтля Pr зависит от температуры, а аппроксимирующие коэффициенты для критериальной модели находят из разных наборов экспериментальных данных для разных сред и разных условий проведения экспериментов. И в этом смысле различия между экспериментами и расчетами $Nu_{\text{гл}}/Nu_{\text{км}}(Re, Pr)$ для каждой из рассмотренных критериальных моделей являются функциями определяющих критериев конвективного теплообмена, т.е., чисел Рейнольдса Re и Прандтля Pr , см. [4].

Поэтому цель настоящей работы является сравнение теплоотдачи трубного канала теплообменника с интенсифицированным теплообменом $Nu(Re, Pr)$ с данными аналогичного гладкотрубного теплообменника $Nu_{\text{гл}}(Re, Pr)$, а также и

с результатами расчетов по некоторым критериальным моделям конвективного теплообмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве теплообменника с интенсифицированным теплообменом был использован лабораторный трубчатый водо-водяной теплообменник типа “труба в трубе” с профилированной внутренней медной трубкой, практически тех же конструктивных параметров, что и гладкотрубный теплообменник в [4]. А именно, внутренний диаметр трубного канала составлял $D = 0.2$ м, наружный – $D_{\text{H}} = 0.24$ м, внутренний диаметр кожуха – $D_{\text{K}} = 0.35$ м. Длина же теплообменных каналов составляла $L = 1.521$ м, см. табл. 1, и несущественно отличалась от длины каналов гладкотрубного теплообменника в [4] ($L_{\text{гл}} = 1.524$ м).

Профилирование внутренней трубки теплообменника осуществлялось конфузур-диффузурными сужениями с шагом $S = 2D$, число сужений равнялось 36, диаметр минимального переходного сечения составлял – $0.67D$, а углы сужения конфузурора и раскрытия диффузурора составляли по 45° . Изменение теплопередающей поверхности из-за профилирования не учитывались, и, по-

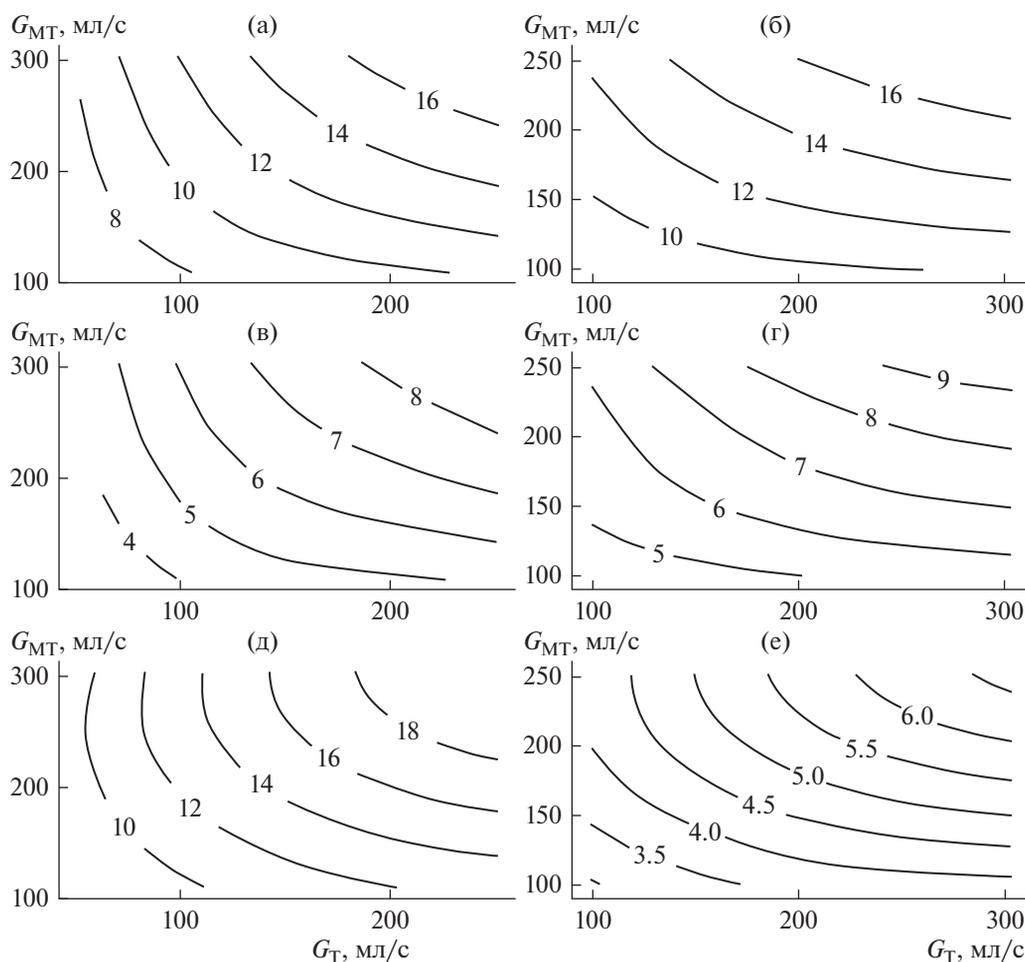


Рис. 1. Тепловые потоки Q , кВт, в зависимости от расходов теплоносителей трубного G_T и межтрубного G_{MT} каналов при различных режимах проведения эксперимента, см. табл. 1; (а) – режим E1; (б) – E2; (в) – E3; (г) – E4; (д) – E5; (е) – E6.

скольку по длине трубного канала профилирование не являлось сплошным, характеристики течения определялось по течению в недеформированных частях канала.

Эксперименты проводили аналогично тому, как это делалось в [4], с использованием разработанной нами ранее методики. Сущность которой заключается, кратко, в следующем. Зафиксировав две из четырех независимых переменных теплообмена, в данном случае, это входные температуры теплоносителей, в узлах двумерной сетки расходов (сетка из 8×8 равноотстоящих узлов) трубного G_T и межтрубного G_{MT} каналов замерялись экспериментальные параметры (расходы и выходные температуры обоих теплоносителей).

Конструктивные параметры теплообменника, режимные параметры проведения экспериментов, включая значения входных температур теплоносителей трубного и межтрубного каналов и их расходов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным экспериментов с переменными расходами теплоносителей в обоих каналах теплообменника при постоянных, но разных их входных температурах, были построены зависимости тепловых потоков $Q = Q(G_T, G_{MT})$ для каждого из шести обозначенных в табл. 1 режимов проведения эксперимента. Они приведены на рис. 1 в виде контурных графиков.

Анализ этих зависимостей позволяет определить значения теплоотдачи и всех искомым теплотехнических параметров для каждого из каналов теплообменника, как трубного, так и межтрубного. Сделать это можно не только в виде их средних значений, но также и в виде распределений по длине теплообменных каналов.

В этом случае теплоотдачу необходимо приблизить какой-либо подходящей функцией, аппроксимирующие коэффициенты для которой могут быть найдены из полученных экспериментальных данных. Распределения же других иско-

Таблица 2. Распределения параметров теплообмена по длине трубного канала¹⁾ и их средние значения при минимальных и максимальных расходах теплоносителя при турбулентном режиме течения

№ п/п	Трубный канал греющийся										Трубный канал нагреваемый									
	$t_{\text{вх}}^{2)}$, °C	$G_{\text{вх}}^{2)}$, мл/с	l/L	t , °C	K , кВт/(м ² K)	$Re \times 10^{-3}$	Pr	α , кВт/(м ² K)	Nu	Pr/Pr_w	$t_{\text{вх}}^{2)}$, °C	$G_{\text{вх}}^{2)}$, мл/с	l/L	t , °C	K , кВт/(м ² K)	$Re \times 10^{-3}$	Pr	α , кВт/(м ² K)	Nu	Pr/Pr_w
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2			0	50.29	1.63	11.89	3.51	8.03	247.8	0.952			0	4.28	1.61	10.03	11.67	10.91	389.8	1.065
3		104	0.25	54.89	1.7	12.81	3.23	8.24	252	0.953			0.25	6.22	1.73	10.66	10.88	12.17	431.2	1.065
4		108	0.5	59.71	1.76	13.8	2.98	8.45	256.4	0.955	245		0.5	8.46	1.86	11.4	10.06	13.61	477.4	1.065
5			0.75	64.75	1.83	14.87	2.74	8.66	261.1	0.956	100		0.75	11.06	1.99	12.3	9.21	15.25	528.8	1.064
6	70		1	70	1.9	16	2.54	8.88	266	0.958			1	14.09	2.13	13.38	8.35	17.12	585.5	1.063
7			Sp^3)	59.87	1.76	13.86	2.99	8.45	256.6	0.955	4.28		Sp^3)	8.73	1.86	11.51	10.04	13.76	481.2	1.065
8	8.62		0	52.42	3.33	29.84	3.37	17.68	543.3	0.954	70.03		0	4.28	2.9	12.48	11.67	13.97	499.2	1.105
9			0.25	56.51	3.44	31.84	3.14	18.04	550.6	0.955			0.25	7.46	3.12	13.78	10.42	16.44	579.5	1.093
10		252	0.5	60.8	3.54	34	2.92	18.41	558.1	0.956	305		0.5	10.94	3.35	15.26	9.25	19.1	662.6	1.082
11		304	0.75	65.3	3.65	36.31	2.72	18.8	566.1	0.957	252		0.75	14.73	3.57	16.94	8.19	21.9	747.1	1.073
12			1	70	3.75	38.78	2.54	19.19	574.5	0.958			1	18.84	3.79	18.83	7.23	24.82	832.2	1.065
13			Sp^3)	60.95	3.54	34.11	2.93	18.42	558.4	0.956			Sp^3)	11.16	3.35	15.4	9.32	19.21	663.7	1.086
14			0	32.19	1.55	11.28	5.11	8.66	278.7	0.968			0	4.27	1.63	10.02	11.67	11.66	416.4	1.035
15			0.25	34.14	1.6	11.74	4.88	8.83	282.6	0.969			0.25	5.36	1.72	10.37	11.22	12.03	427.8	1.037
16		136	0.5	36.1	1.64	12.21	4.67	9	286.4	0.97	245		0.5	6.55	1.77	10.76	10.76	12.44	440.2	1.039
17		108	0.75	38.09	1.69	12.69	4.47	9.17	290.3	0.971	100		0.75	7.86	1.76	11.2	10.27	12.89	453.6	1.04
18	40.08		1	40.08	1.73	13.18	4.28	9.34	294.1	0.972			1	9.31	1.81	11.69	9.77	13.39	468.1	1.042
19			Sp^3)	36.11	1.64	12.22	4.68	9	286.4	0.97	4.27		Sp^3)	6.64	1.72	10.8	10.74	12.47	441	1.039
20	7.15		0	31.51	3.02	20.61	5.19	14.43	465.1	0.963	40.04		0	4.27	2.8	12.44	11.67	14.26	509.6	1.057
21			0.25	33.53	3.09	21.49	4.95	14.71	471.3	0.963			0.25	5.97	2.88	13.12	10.98	14.95	530.4	1.055
22		252	0.5	35.63	3.16	22.42	4.72	15	477.6	0.963			0.5	7.74	2.95	13.85	10.32	15.67	551.6	1.054
23		304	0.75	37.82	3.23	23.4	4.5	15.29	484.1	0.964	304		0.75	9.58	3.03	14.62	9.68	16.41	573	1.052
24			1	40.08	3.31	24.42	4.28	15.58	490.7	0.964			1	11.5	3.11	15.45	9.08	17.18	594.6	1.05
25			Sp^3)	35.69	3.16	22.46	4.73	15	477.7	0.963			Sp^3)	7.79	2.96	13.88	10.34	15.69	551.7	1.054
26			0	56.43	1.72	13.05	3.14	8.49	259.1	0.949			0	3.8	1.61	10.16	11.87	11.55	413.5	1.026
27			0.25	61.92	1.8	14.18	2.87	8.71	263.5	0.951			0.25	4.57	1.63	10.41	11.55	11.77	420	1.028
28		104	0.5	67.68	1.87	15.4	2.62	8.94	268.3	0.953	252		0.5	5.4	1.66	10.99	11.2	12.01	426.9	1.029
29		108	0.75	73.7	1.94	16.72	2.41	9.17	273.6	0.956	100		0.75	6.32	1.69	10.69	10.85	12.26	434.4	1.031
30	79.98		1	79.98	2.01	18.12	2.21	9.4	279.1	0.958			1	7.31	1.73	11.33	10.47	12.55	442.4	1.033
31			Sp^3)	67.87	1.87	15.47	2.64	8.94	268.6	0.953	3.8		Sp^3)	5.46	1.66	10.71	11.19	12.02	427.3	1.029
32	9.82		0	59.39	3.44	33.08	2.99	18.86	572.8	0.953	30		0	3.8	2.72	12.25	11.87	13.69	489.9	1.043
33			0.25	64.18	3.54	35.51	2.77	19.24	580.3	0.954			0.25	5.02	2.77	12.73	11.36	14.08	501.4	1.043
34		252	0.5	69.21	3.65	38.12	2.57	19.64	588.5	0.956	304		0.5	6.27	2.81	13.24	10.86	14.48	513	1.042
35		304	0.75	74.48	3.74	40.92	2.38	20.04	597.4	0.957	252		0.75	7.56	2.86	13.77	10.38	14.9	524.7	1.041
36			1	79.98	3.83	43.9	2.21	20.44	606.7	0.959			1	8.9	2.91	14.33	9.91	15.32	536.6	1.041
			Sp^3)	69.39	3.64	38.26	2.58	19.64	589	0.956			Sp^3)	6.3	2.81	13.26	10.87	14.49	513.1	1.042

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.

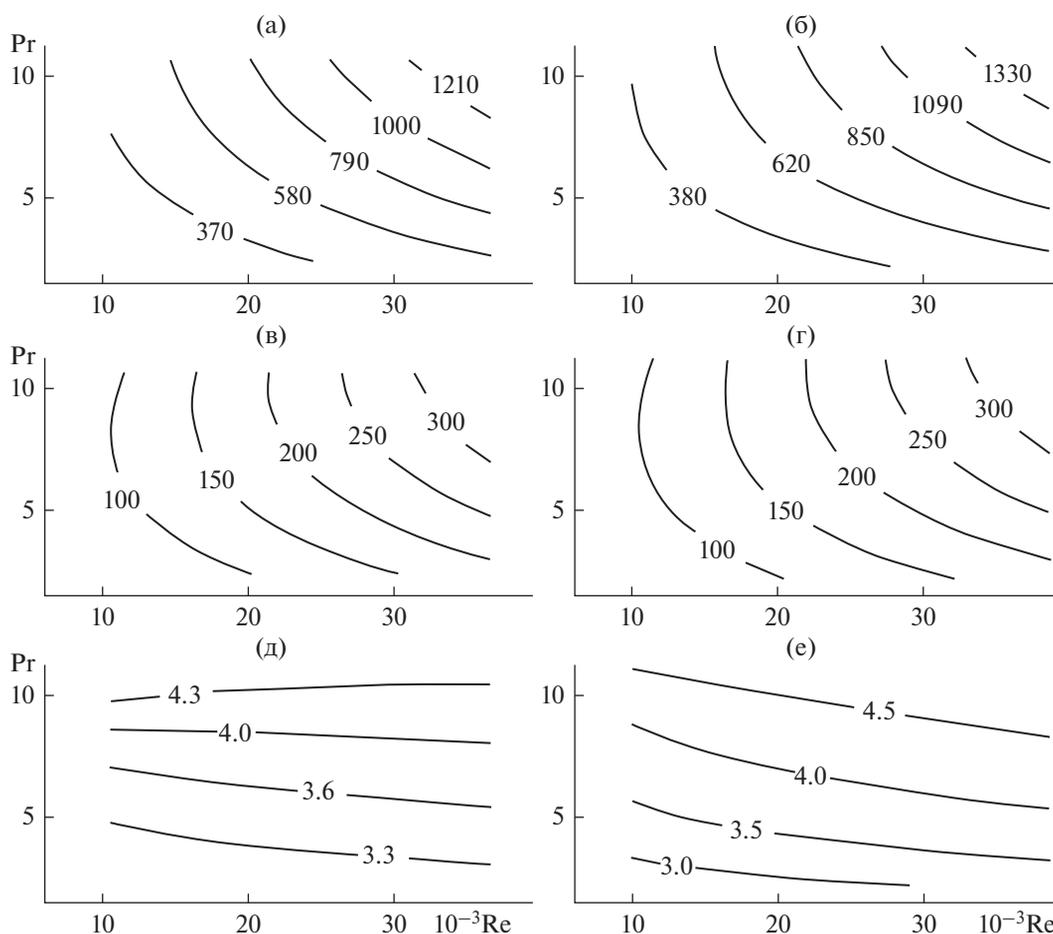


Рис. 2. Интенсификация теплоотдачи $Nu/Nu_{гл}$ в турбулентном режиме; (а, в, д) – расчеты по средним значениям теплообменных параметров; (б, г, е) – расчеты по значениям продольных профилей теплообменных параметров; (а, б) – Nu ; (в, г) – $Nu_{гл}$; (д, е) – $Nu/Nu_{гл}$, средние значения равны, соответственно, 3.7 ± 0.39 и 3.95 ± 0.55 .

мых параметров могут быть построены с помощью распределения теплопередачи, а средние их значения – вычислены осреднением найденных распределений. Несколько подробнее об этом смотри, например, в [4], там же можно найти и ссылки на еще более ранние работы, описывающие эту методику и ее применение.

В настоящей работе мы будем рассматривать только данные, относящиеся к трубному каналу, и использовать приближение теплоотдачи линейной функцией, аналогично тому, как это было сделано в работе [4]. В которой описаны эксперименты с практически аналогичным гладкотрубным теплообменником (длины каналов различаются на 3 мм, или, приблизительно, на 0.2%, и этим отличием, в данном случае, мы сочли возможным пренебречь).

Диапазон изменения экспериментальных расходов позволяет охватить и турбулентный, и переходный режимы течения теплоносителя трубного канала, которые могут быть выделены и рассматриваться отдельно, см. табл. 1. Для проведения

последующих расчетов в каждом из выделенных режимов соответствующие диапазоны расходов покрывались расчетной расходной сеткой из 5×5 равноотстоящих узлов, см. табл. 1, для значений в узлах которой эти расчеты и производились. Полученные таким образом данные проиллюстрированы приводимыми в таблице 2 результатами для случаев минимальных и максимальных расходов теплоносителей трубного и межтрубного каналов теплообменника.

Результаты, полученные в экспериментах с интенсифицированным теплообменником, сравниваются с результатами экспериментов с гладкотрубным теплообменником при совпадающих значениях определяющих параметров $Re-Pr$.

Так для турбулентного режима область сравнения составляет $10^{-3}Re = 10.7-36.67$ и $Pr = 2.39-10.67$ при расчетах по средним значениям теплотехнических параметров, и $10^{-3}Re = 10.03-38.78$ и $Pr = 2.2-11.19$ при расчетах по значениям продольных профилей.

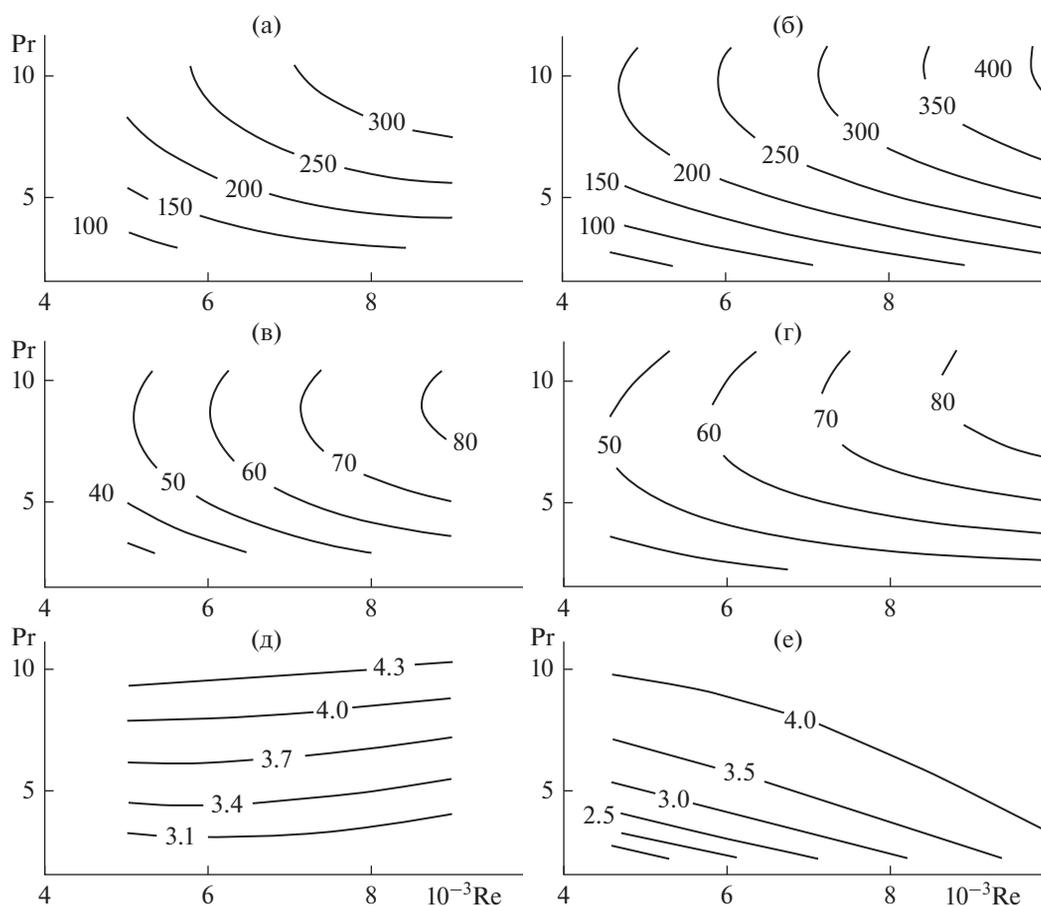


Рис. 3. Интенсификация теплоотдачи Nu/Nu_{gl} в переходном режиме; (а, в, д) – расчеты по средним значениям теплообменных параметров; (б, г, е) – расчеты по значениям продольных профилей теплообменных параметров; (а, б) – Nu ; (в, г) – Nu_{gl} ; (д, е) – Nu/Nu_{gl} , средние значения равны, соответственно, 3.72 ± 0.42 и 3.82 ± 0.7 .

Для переходного режима течения значения параметров в областях сравнения составят, соответственно, $10^{-3}Re = 5.02-8.99$ и $Pr = 2.92-10.39$ для расчетов по средним значениям, и $10^{-3}Re = 4.58-9.97$, $Pr = 2.2-11.19$ – для расчетов по значениям продольных профилей.

На рис. 2 в виде контурных графиков показаны теплоотдача интенсифицированного Nu и гладкотрубного Nu_{gl} теплообменников, а так же и их сопоставление (т.е., интенсификация теплоотдачи) Nu/Nu_{gl} в турбулентном режиме в областях их сравнения, обозначенных выше. Те же данные для переходного режима, в соответствующих ему условиях, приведены на рис. 3.

Из этих данных следует, что интенсификация теплоотдачи зависит от параметров процесса теплообмена, т.е., от чисел Re и Pr . По крайней мере для воды, как среды, в которой число Pr зависит от температуры.

Среднеквадратичные отклонения от осредненных в соответствующих областях сравнения $Re-Pr$ значений Nu/Nu_{gl} , как при расчетах по средним значениям, так и при расчетах по про-

дольным профилям, составляют величину, соответственно, порядка 11 и 14% для турбулентного режима, и для переходного, соответственно – 11 и 18%, см. рис. 2–3.

В то же время, некоторое расхождение между средними значениями Nu/Nu_{gl} , оцениваемых по средним значениям параметров теплообмена, и по значениям их продольных профилей, может быть вызвано также некоторым несовпадением их областей сравнения $Re-Pr$. Хотя в нашем случае оно и невелико, и составляет лишь 11% по числу Re , и 9% по числу Pr .

Определенная из экспериментов теплоотдача трубного канала интенсифицированного теплообменника сравнивалась также с результатами расчетов по критериальным моделям $Nu/Nu_{км}$. В качестве критериальных моделей были выбраны те модели, которые использовались ранее в [4] для сравнения с теплоотдачей гладкотрубного теплообменника. Эти модели следующие.

Критериальная модель 1 (**КМ1**) – модель Б.С. Петухова, см., напр., [5]:

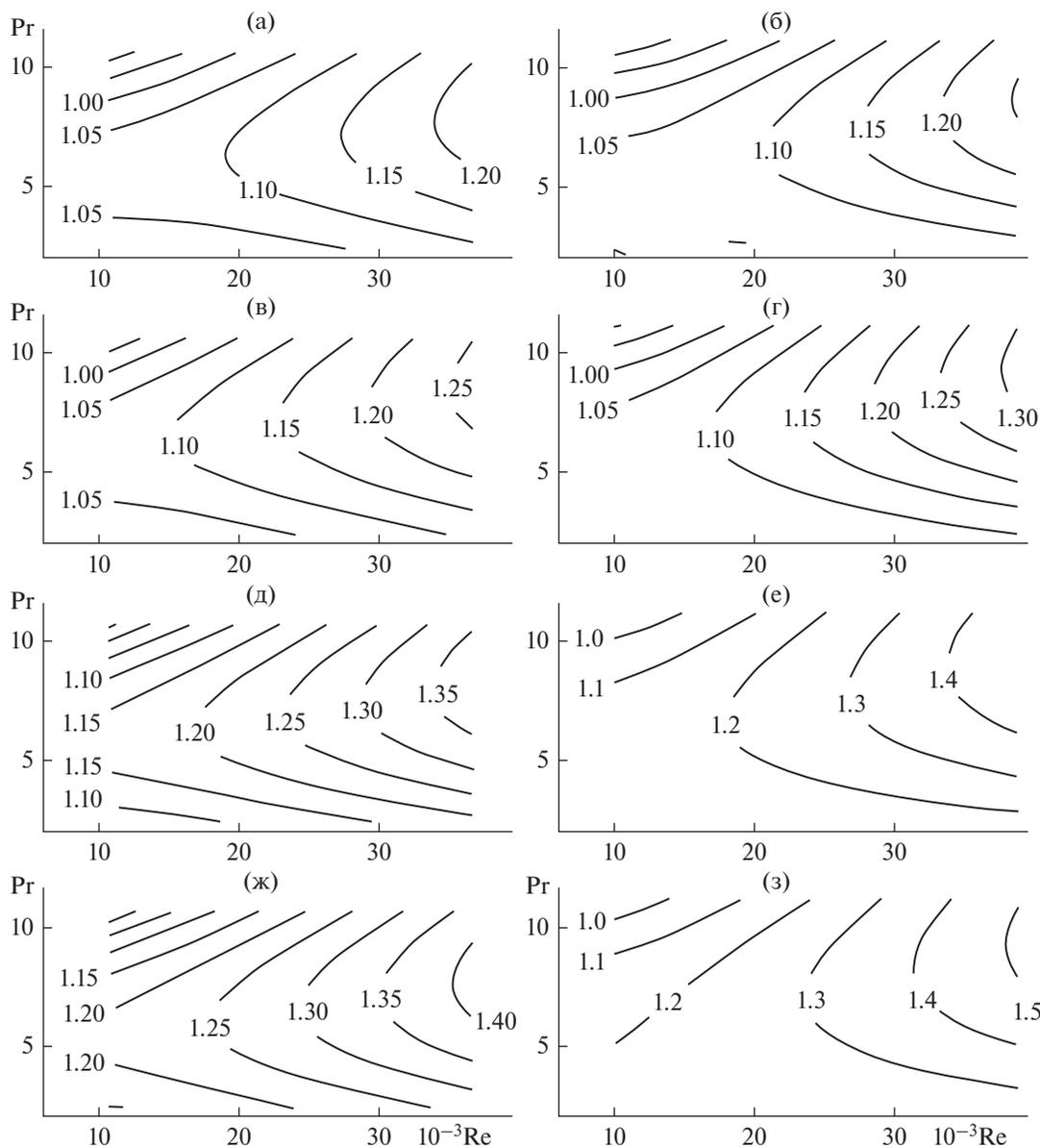


Рис.4. Соотношение $(Nu/Nu_{KM})/(Nu/Nu_{GL})$ для теплоотдачи в турбулентном режиме; (а, в, д, ж) – расчеты по средним значениям теплообменных параметров; (б, г, е, з) – расчеты по значениям продольных профилей теплообменных параметров; (а, б) – $Nu_{KM} = Nu_{KM1}$, средние значения, соответственно, 1.1 ± 0.06 и 1.1 ± 0.07 ; (в, г) – $Nu_{KM} = Nu_{KM2}$, средние значения 1.12 ± 0.07 и 1.13 ± 0.08 ; (д, е) – $Nu_{KM} = Nu_{KM3}$, средние значения 1.21 ± 0.08 и 1.23 ± 0.11 ; (ж, з) – $Nu_{KM} = Nu_{KM4}$, средние значения 1.26 ± 0.08 и 1.27 ± 0.11 .

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

Критериальная модель 2 (KM2) – модель С.С. Кутателадзе, см., напр., [6]:

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

Критериальная модель 3 (KM3) – модель Нуссельта–Кроуссольда, см., напр., [6]:

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

Критериальная модель 4 (KM4) – модель академика М.А. Михеева, см., напр., [7]:

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

На рис. 4 в виде контурных графиков показано соотношение $(Nu/Nu_{KM})/(Nu/Nu_{GL})$. Фактически, это оценка влияния неточностей критериальных моделей на оценку интенсификации теплообме-

на, возникающего при использовании критериальных моделей для расчетов теплоотдачи гладкотрубных каналов.

Из этих данных следует, что расхождения между $Nu/Nu_{км}$ и $Nu/Nu_{гл}$ имеют систематический характер, возрастают с ростом Re , и наименьшую величину имеют в случае использования модели Б.С. Петухова (1).

Пожалуй, учитывая тот факт, что ошибки критериальных моделей теплообмена в 20–25% считаются допустимыми, применение критериальной модели Б.С. Петухова (1) для оценки интенсификации теплоотдачи при не слишком больших значениях $10^{-3}Re \leq 40$, как показывают наши эксперименты, можно считать вполне допустимым. При больших значениях числа Re , или при использовании других критериальных моделей, ошибки будут возрастать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным из наших экспериментов с трубчатыми водо-водяными теплообменниками следует, что интенсификация теплоотдачи трубного канала его профилированием, является функцией чисел Re и Pr , и, таким образом, зависит от параметров процесса теплообмена. Причем, зависимость от числа Pr значительно сильнее, чем от числа Re . Попытки охарактеризовать процесс (профилирование) некоторым “коэффициентом интенсификации” приводят к ошибкам, величина которых, в нашем случае, при сравнении с не интенсифицированным теплообменником, достигает 11–14%.

Замена значений теплоотдачи гладкотрубного теплообменника, определенной из экспериментов, на результаты расчетов по критериальным моделям приводит к дополнительным ошибкам,

не являющимися, при этом, случайными и возрастающими с ростом числа Re . Из рассмотренных моделей наименьшая ошибка имеет место быть при использовании результатов расчетов по модели Б.С. Петухова (1). Осредненная по областям сравнения $Re-Pr$ она составляет 10%. Аналогично, при использовании модели М.А. Михеева (4) – ошибка составляет 26–27%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзюбенко Б.В., Кузма-Кичта Ю.А., Леонтьев А.И. и др. Интенсификация тепло- и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах М.: ФГУП “ЦНИИАТО-МИНФОРМ”, 2008.
2. Лантев А.Г., Николаев Н.А., Башаров М.М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. Учебно-справочное пособие. М.: Теплотехник, 2011.
3. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал. Об эффективности интенсификации теплообмена глубоким профилированием // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 24.
4. Коноплев А.А., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал., Романов С.В. О некоторых критериальных моделях конвективного теплообмена // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. №1. С. 81.
5. 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.
6. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидравлическое сопротивление: Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990.
7. Михеев М.А.. Средняя теплоотдача при движении жидкости в трубах: Сборник “Теплопередача и тепловое моделирование”. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 66.081.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИЙ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ И ГИДРОДИНАМИКИ

© 2023 г. С. И. Лазарев^а, Д. Н. Протасов^а, О. А. Абоносимов^а, Д. С. Лазарев^а, К. В. Шестаков^{а, *}^аТамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

В работе проанализировано состояние проблемы теоретического прогнозирования коэффициента задержания и удельного выходного потока для очистки или концентрирования промышленных растворов во всем в цикле наночистотного разделения промышленных растворов, содержащих ионы металлов. Для прогнозирования наночистотного процесса разработана математическая модель, основанная на решении уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока с применением полярной системы координат. Теоретические результаты, полученные в результате решения системы уравнений позволяют оценить качество и производительность наночистотного разделения, путем расчета концентраций в трактах пермеата и ретентата и объема пермеата. Оценка адекватности разработанного метода производилась путем сравнения рассчитанных по модели данных с экспериментальными, полученными на наночистотной установке при разделении растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} , с применением полупроницаемых мембран ОПМН-П и АМН-П.

Ключевые слова: наночистота, прогнозирование, мембрана, математическая модель, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0040357123030090, EDN: RPFWXZ

ВВЕДЕНИЕ

В гальванических и химических производствах образуется значительное количество промышленных растворов, которые необходимо очищать и утилизировать. С промышленными растворами, например, гальванических производств, безвозвратно уносится до 70% содержащихся в них металлов, которые являются дорогостоящими. В нашей стране общий уровень извлечения из отработанных промышленных растворов цветных металлов, по последним данным, не превышает 15% от возможного [1–4].

Среди множества методов очистки широкое распространение получили мембранные процессы, в частности, наночистота, где затраты энергии расходуются только на разрыв межмолекулярных связей [5–9]. Как и другие мембранные методы очистки промышленных растворов, наночистота имеет свои преимущества и недостатки. Существенное недостатком является невозможность теоретического прогнозирования коэффициента задержания и удельного выходного потока очистки или концентрирования промышленных растворов для всего цикла наночистотного

разделения. На процесс наночистоты через полупроницаемую мембрану с течением времени оказывает влияние такие факторы как гидродинамика течения раствора в межмембранном канале и образование диффузионного пограничного слоя. Определяющими кинетическими характеристиками рассматриваемого процесса являются коэффициент задержания и удельный выходной поток наночистотного разделения. Таким образом, кинетические характеристики, получаемые в результате наночистотной очистки, зависят от концентрации, трансмембранного давления, диффузионных явлений в пограничном слое и гидродинамической обстановки:

$$R = f(D, \Delta C),$$

$$J = f(\Delta P, R_c).$$

где R – коэффициент задержания, J – удельный выходной поток $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{с}$.

Теоретический расчет наночистотных процессов и аппаратов проводят, основываясь на явлениях массопереноса растворенного вещества через полупроницаемую мембрану. Авторы рабо-

ты [5] проанализировали некоторые методы теоретического описания эффектов асимметрии транспортных характеристик при использовании композиционных мембран и предложили новый метод расчета массопереноса через асимметричные мембраны, который будет учитывать физико-химические свойства отдельных слоев композиционных мембран и осуществляться в рамках модели однородной “тонкопористой мембраны”. В работе [10] рассмотрена возможность оценки селективной проницаемости мембран на основе данных по кажущемуся коэффициенту диффузии. Методами спектроскопии определяли характеристики коэффициента диффузии малых молекул растворителей в полимерных мембранах. Авторами работы [11] представлены результаты исследования активного слоя композиционных мембран, состоящего из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми трансмембранными “туннелями” и нанопорами, заполненными водой. Авторами [12] показано использование керамической нанофильтрационной мембраны для контроля органических и неорганических загрязнений. Показано применение комбинированного раствора NH_4HCO_3 и Na_2SO_4 , который обеспечивает удовлетворительную степень задерживания иона аммония на уровне 88.7%, что объясняется присутствием в данном растворе анионов более высокой валентности (SO_4^{2-}). Авторами в [13] выполнены экспериментальные исследования по электрохимическим и транспортным параметрам на мембранах ОПМН-П, ОФМН-К при разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия, методом электронанофильтрации. Показано, что на электрохимические характеристики оказывают влияние дросселирование раствора в электрохимической ячейке и его разогрев. Исследования, проведенные в работе [14], позволили оценить степень влияния температуры, солесодержания и скорости циркуляции раствора на поток пермеата и его компонентный состав. Была выявлена зависимость производительности и времени ресурсной эксплуатации мембраны от концентрационной поляризации и осадкообразования. Кроме того, был исследован такой важный параметр, как чувствительность полимера, из которого изготовлена мембрана, к температурному воздействию при обработке растворов с температурой 20–40°C. Авторами работы [15], предложен усовершенствованный подход к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов, основанный на фрикционной теории Шпиглера с учетом суммарного воздействия химического и электрохи-

мического потенциалов. На примере процесса электрохимического баромембранного разделения водных растворов CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с концентрациями 1×10^{-2} , 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно с помощью мембран МГА-95 и МГА-100 получены численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия систем растворитель—мембрана $f_{\text{ом}}$, растворенное вещество (катионы)—мембрана f_{+m} , растворенное вещество (катионы)—растворитель f_{+w} , а также найдены эмпирические коэффициенты для определения аппроксимирующих кривых.

Проведенный анализ работ [1–15] по применению нанофильтрационного разделения и оценке селективных и проницаемых свойств полупроницаемых мембран физическими методами, позволил оценить влияние гидродинамики течения раствора и диффузии растворенных веществ на качество и производительность нанофильтрационного разделения растворов содержащих ионы тяжелых металлов. Поэтому, целью данной работы стало прогнозирование процесса нанофильтрационной очистки и концентрирования промышленных растворов от ионов металлов на полупроницаемых мембранах ОПМН-П и АМН-П типа на основе теории гидродинамики и конвективной диффузии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Большинство математических моделей, направленных на описание массопереноса в процессах баромембранного разделения, основаны на уравнениях гидродинамики движения раствора и конвективной диффузии вещества в мембранном канале [16–18]. При этом следует отметить, что создание математической модели рассматриваемого объекта аналитическим методом проходит в несколько стадий, включая выбор рассчитываемых характеристик, ввод допущений модели и ряд других этапов.

В качестве примера можно привести расчет нанофильтрационных аппаратов и установок. Перед их проектированием необходимо проанализировать сведения по основным характеристикам рассчитываемого модуля. Обычно особое внимание уделяется длине и ширине канала разделения в мембранном модуле, скорость потока растворителя вдоль и поперек (проникание через мембрану) данного канала, коэффициент задерживания, а также степень концентрирования или концентрацию растворенного вещества в ретентате на выходе из мембранного модуля.

Для более полного понимания массопереноса в плоском канале, представим его структурную схему на рис. 1. Канал с двух сторон ограничен

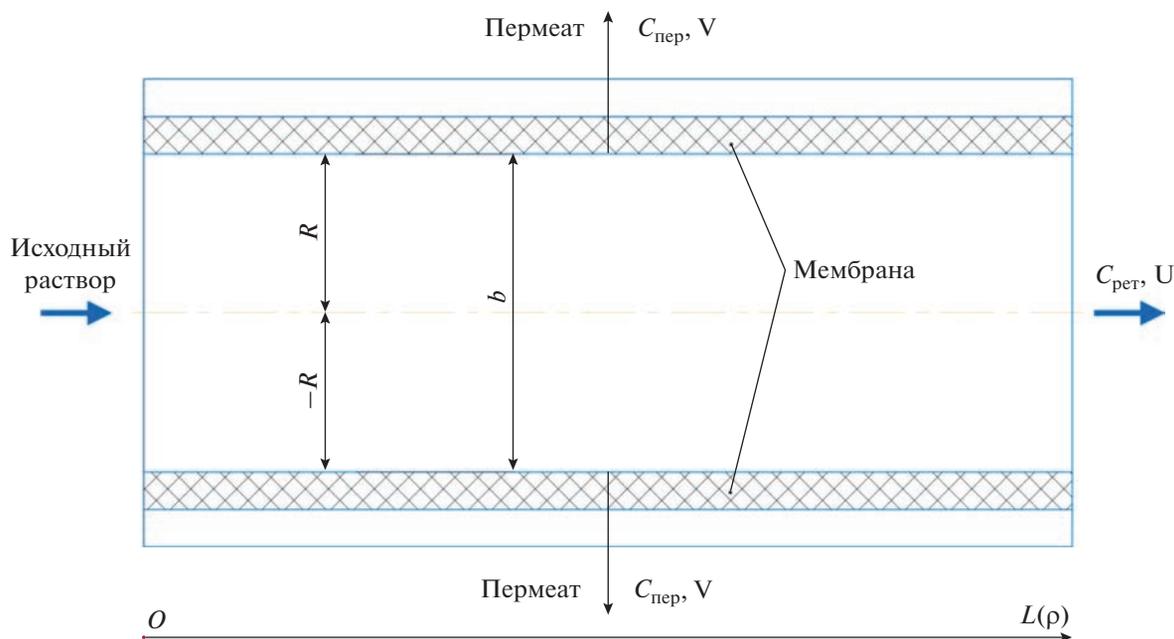


Рис. 1. Схема основных потоков в наночисточном аппарате трубчатого типа.

мембранами и рассматривается вместе с ними как одно звено.

Помимо структурной схемы необходимо ввести ряд допущений, которые облегчат процесс решения системы уравнений:

- в момент начала работы наночисточного аппарата концентрация на входе в межмембранный канал равна концентрации на выходе из него;
- поток жидкости стационарен, а режим течения — ламинарный;
- насос обеспечивает непрерывную подачу разделяемого раствора в межмембранный канал;
- силы трения между ионами и молекулами растворителя малы, что ими можно пренебречь.

Рассмотрим систему выражений, основанную на решении уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока, которые имеют вид:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right), \tag{2}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right), \tag{3}$$

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \tag{4}$$

Перейдем к полярной системе координат, тогда:

$$U(x, y) = u(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi) = \bar{u}(\varphi, \rho),$$

$$V(x, y) = v(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi) = \bar{v}(\varphi, \rho),$$

$$C(x, y) = c(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi) = \bar{c}(\varphi, \rho).$$

Математическая запись задачи примет вид:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} = 0, \tag{5}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial U}{\partial \tau} + \bar{u} \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) + \\ & + \bar{v} \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} \right) = \\ & = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) + \\ & + \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \varphi^2} \right); \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial V}{\partial \tau} + \bar{u} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) + \\ & + \bar{v} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} \right) = \\ & = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial P}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} \right) + \\ & + \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \varphi^2} \right); \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} & \bar{U} \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) + \\ & + \bar{V} \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} \right) = \\ & = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \rho^2} \sin^2 \varphi + 2 \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \varphi \partial \rho} \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{\rho} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \varphi^2} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho^2} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Так как поток не вихревой, закручивания потока нет, то $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi} = 0$, $\frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} = 0$ и уравнения (5)–(8) примут вид:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = 0, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial U}{\partial \tau} + \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \cos \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial V}{\partial \tau} + \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \sin \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \bar{U} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{V} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \rho^2} \sin^2 \varphi + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Граничные условия для уравнений гидродинамики будут следующими:

$$\bar{U} \left(\frac{\pi}{2}, R \right) = 0, \quad \bar{U} \left(-\frac{\pi}{2}, R \right) = 0. \quad (13)$$

Аналитическим решением получены формулы для скорости фильтрации с учетом модифицированного выражения для уравнения конвективной диффузии и граничных условий, и которые можно рассчитать по следующим зависимостям:

$$\begin{aligned} & \left(1 + \left(\frac{1}{k_1 \varepsilon} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{k_2}{D_0} - k_3 \right) \right] \right)^{-1} \times \\ & \times \bar{C}(\rho, \varphi) \bar{V}(\rho, \varphi) = D \frac{\partial \bar{C}(R, \varphi)}{\partial \rho} \sin \varphi, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \left(1 + \left(\frac{1}{k_1 \varepsilon} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{k_2}{D_0} - k_3 \right) \right] \right)^{-1} \times \\ & \times \bar{C}(\rho, \varphi) \bar{V}(\rho, \varphi) = D \frac{\partial \bar{C}(-R, \varphi)}{\partial \rho} \sin \varphi. \end{aligned} \quad (15)$$

Рассмотрим решения уравнений гидродинамики:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial U}{\partial \tau} + \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \cos \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial V}{\partial \tau} + \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \sin \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = 0. \quad (18)$$

С учетом того, что по введенным ранее допущениям рассматриваемый процесс является стационарным, то $\frac{\partial U}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial \tau} = 0$ и система уравнений (16)–(18) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} & \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \cos \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \cos \varphi + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\ & = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho} \sin \varphi + v \left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi + \frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \sin \varphi = 0. \quad (21)$$

По высоте в сечении канала давление не изменяется, тогда:

$$\frac{\partial P}{\partial \varphi} = 0. \quad (22)$$

Уравнение гидродинамики $v \frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \rho}$ примет вид:

$$\bar{v} \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2} \sin^2 \varphi + \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \rho} \cos \varphi. \quad (23)$$

При граничных условиях:

$$U(x, R) = \bar{U}\left(\frac{\pi}{2}, R\right) = 0, \quad (24)$$

$$U(x, -R) = \bar{U}\left(-\frac{\pi}{2}, R\right) = 0.$$

Решать данное уравнение будем относительно $P = f(x)$, т.к. давление изменяется только вдоль канала.

Учитывая, что $\mu = \nu\rho$, получим следующие выражения:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) y + C_1, \quad (26)$$

$$U = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) y^2 + C_1 y + C_2, \quad (27)$$

где C_1 и C_2 – постоянные интегрирования.

Найдем C_1 и C_2 из условия (24):

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 + C_1 R + C_2, \quad (28)$$

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 + C_1 R + C_2 = 0, \quad (29)$$

$$U(x, -R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 - C_1 R + C_2 = 0, \quad (30)$$

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 + 2C_2 = 0; \quad (31)$$

$$C_2 = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2, \quad (32)$$

$$-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 + C_1 R = 0, \quad C_1 = 0. \quad (33)$$

Интегрируя по dy и подставляя значения граничных условий $U(x, R) = 0$, $U(x, -R) = 0$ получим решение данного дифференциального уравнения (27) в виде:

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) R^2 - \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) y^2, \quad (34)$$

$$\text{или } U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) (R^2 - y^2). \quad (35)$$

Далее определим расход жидкости через канал как:

$$Q = b \int_{-R}^R U(x, R) dy = -b \int_{-R}^R \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) (R^2 - y^2) dy =$$

$$= -\frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) \int_{-R}^R (R^2 - y^2) dy, \quad (36)$$

$$Q = \frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) \left(R^2 y - \frac{y^3}{3} \right) \Big|_{-R}^{+R} =$$

$$= -\frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) \left[R^3 - \frac{R^3}{3} + R^3 - \frac{R^3}{3} \right], \quad (37)$$

$$Q = -\frac{2bR^3}{3\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right). \quad (38)$$

Рассматриваем дифференциальное уравнение для водопроницаемости с учетом осмотического потока, тогда:

$$J = k(\Delta P - \Delta\pi) = k(P_0 - P(x) - \Delta\pi). \quad (39)$$

Тогда дифференциальное уравнение для изменения расхода межмембранном канале с учетом осмотического потока:

$$Q_{x+dx} - Q_x = dQ = bJdx. \quad (40)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -bJ. \quad (41)$$

Приравняем уравнения для расходов (38) и (41) получим:

$$-\frac{2bR^3}{3\mu} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right) = -bJ. \quad (42)$$

Граничные условия:

$$\Delta P(0) = P_0, \quad (43)$$

$$\Delta P(L) = P_k. \quad (44)$$

Далее, обозначив $3\mu/2R^3 = a$ и $3\mu J/2R^3 = \varpi$, получим дифференциальное уравнение для перепада давления в виде:

$$\frac{\partial \Delta P}{\partial x} = \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} =$$

$$= \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho},$$

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} \cos^2 \varphi + \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} -$$

$$- \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi \partial \rho} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho} +$$

$$+ \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} =$$

$$= \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} \cos^2 \varphi - 2 \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi \partial \rho} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho} +$$

$$+ 2 \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho} +$$

$$+ \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho^2}.$$

Рассмотрим дифференциальное уравнение для гидростатического давления, приведенное в работе [19] $\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial x^2} + a\Delta P + \overline{\omega} = 0$, принимающее вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} \cos^2 \varphi - 2 \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi \partial \rho} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho} + \\ & + 2 \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho} + \\ & + \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho^2} - a\Delta P + \overline{\omega} = 0, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} \cos^2 \varphi + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho} - a\Delta P + \overline{\omega} = 0, \\ & \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho \cos^2 \varphi} - \frac{a\Delta P}{\cos^2 \varphi} = \frac{-\overline{\omega}}{\cos^2 \varphi}. \end{aligned}$$

Решение данного дифференциального уравнения в общем виде будет:

$$\Delta P(\rho) = C_1 e^{\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + C_2 e^{-\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \frac{\overline{\omega}}{a}. \quad (46)$$

Найдем постоянные интегрирования C_1 и C_2 в начальный момент $\Delta P\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = P_0$ и конечный момент $\Delta P\left(\frac{\pi}{2}, L\right) = P_k$:

$$P_0 = C_1 e^0 + C_2 e^0 + \frac{\overline{\omega}}{a}, \quad (47)$$

$$P_0 = C_1 + C_2 + \frac{\overline{\omega}}{a}, \quad (48)$$

$$C_2 = P_0 - C_1 - \frac{\overline{\omega}}{a}, \quad (49)$$

$$P_k = C_1 e^{\sqrt{aL}} + C_2 e^{-\sqrt{aL}} + \frac{\overline{\omega}}{a}, \quad (50)$$

$$P_k = C_1 e^{\sqrt{aL}} + \left(P_0 - C_1 - \frac{\overline{\omega}}{a}\right) e^{-\sqrt{aL}} + \frac{\overline{\omega}}{a}, \quad (51)$$

$$C_1 = \frac{P_k - P_0 e^{-\sqrt{aL}} - \frac{\overline{\omega}}{a}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}}, \quad (52)$$

$$C_2 = P_0 - \frac{P_k - P_0 e^{\sqrt{aL}} + \frac{\overline{\omega}}{a} e^{-\sqrt{aL}}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}} - \frac{\overline{\omega}}{a}. \quad (53)$$

Подставим найденные C_1 и C_2 в (47) и получим выражение для расчета давления по длине канала:

$$\begin{aligned} & P \frac{P_k - P_0 e^{-\sqrt{aL}} - \frac{\overline{\omega}}{a}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}} e^{\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \\ & + \left(P_0 - \frac{P_k - P_0 e^{\sqrt{aL}} + \frac{\overline{\omega}}{a} e^{-\sqrt{aL}}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}} - \frac{\overline{\omega}}{a} \right) e^{-\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \frac{\overline{\omega}}{a}. \end{aligned} \quad (54)$$

Аналогично дифференциальное уравнение для электроосмотического давления $\frac{\partial^2 \Delta \pi}{\partial x^2} + a\Delta \pi + \overline{\omega} = 0$, приведенное в работе [19] и принимающее вид:

$$\frac{\partial^2 \Delta \pi}{\partial \rho^2} + \frac{\partial \Delta \pi}{\partial \rho} \frac{\sin^2 \varphi}{\rho \cos^2 \varphi} - \frac{a\Delta \pi}{\cos^2 \varphi} = \frac{-\overline{\omega}}{\cos^2 \varphi}. \quad (55)$$

Решение данного дифференциального уравнения в общем виде будет:

$$\Delta \pi(\rho) = C_1 e^{\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + C_2 e^{-\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \frac{\overline{\omega}}{a}. \quad (56)$$

Подставим найденные C_1 и C_2 из начального момента $\Delta \pi\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = \pi_0$ и конечный момент $\Delta \pi\left(\frac{\pi}{2}, L\right) = \pi_k$ условия в (56) и получим выражение для расчета электроосмотического давления по длине канала:

$$\begin{aligned} & \Delta \pi(\varphi, \rho) = \frac{\pi_k - \pi_0 e^{-\sqrt{aL}} - \frac{\overline{\omega}}{a}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}} e^{\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \\ & + \left(\pi_0 - \frac{\pi_k - \pi_0 e^{\sqrt{aL}} + \frac{\overline{\omega}}{a} e^{-\sqrt{aL}}}{e^{\sqrt{aL}} - e^{-\sqrt{aL}}} - \frac{\overline{\omega}}{a} \right) e^{-\sqrt{a\rho} \cos \varphi} + \frac{\overline{\omega}}{a}. \end{aligned} \quad (57)$$

После определения значений давления в межмембранном канале подставляем их в формулы для проницаемости мембран и определяем значение продольной составляющей скорости потока.

Подставим найденные значения $P = f(x)$ (54) в уравнения для определения поперечного потока (39) и продольной скоростей (35), обозначив $f_1(x) = k(\Delta P - \Delta \pi)$ и $f_2(x, y) = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial P}{\partial x} (R^2 - y^2) = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi (R^2 - \rho^2 \sin^2 \varphi)$, перейдя в полярную систему координат, получим следующее уравнение, решением которой является распределение поля концентрации вещества в межмембранном канале:

$$\begin{aligned}
 f_2(x, y) \frac{\partial C}{\partial x} + f_1(x) \frac{\partial C}{\partial y} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \\
 \frac{1}{2\mu} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi (R^2 - \rho^2 \sin^2 \varphi) \times \\
 \times \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \cos \varphi - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{\rho} \right) &+ k(\Delta P - \Delta \pi) \times \\
 \times \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \sin \varphi + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{\rho} \right) &= \\
 = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \rho^2} \sin^2 \varphi + 2 \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \varphi \partial \rho} \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{\rho} - \right. \\
 - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho} &+ \\
 + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \varphi^2} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho^2} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\rho^2} \Big). &
 \end{aligned} \tag{58}$$

Так как поток не вихревой, то $\frac{\partial \bar{c}}{\partial \varphi} = 0$ и уравнение (58) примет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\mu} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho} \cos \varphi (R^2 - \rho^2 \sin^2 \varphi) \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \cos \varphi + \\
 + k(\Delta P - \Delta \pi) \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \sin \varphi = \\
 = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \rho^2} \sin^2 \varphi + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{\rho} \right).
 \end{aligned} \tag{59}$$

Учитывая начальные условия, имеющие вид $C(0, y) = \bar{C}\left(\frac{\pi}{2}, \rho\right) = C_{исх}$, концентрацию в межмембранном канале можно вычислить по формуле:

$$\bar{C}(\varphi, \rho) = C_{исх} \exp \left(\bar{V}(\varphi, \rho) \rho / D \sin \varphi \left(1 + \left(\frac{1}{k_1 \epsilon} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{k_2}{D_0} - k_3 \right) \right] \right) \right). \tag{60}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из этапов данного исследования был направлен на получение экспериментальных данных по очистке технологических растворов от катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} на нанофильтрационной уста-

новке с применением мембран ОПМН-П и АМН-П. Исходная концентрация Cr^{3+} и Zn^{2+} в исследуемых технологических растворах составляла 0.278 и 0.4 мг/л соответственно. Рабочее давление нанофильтрационной установки варьиро-

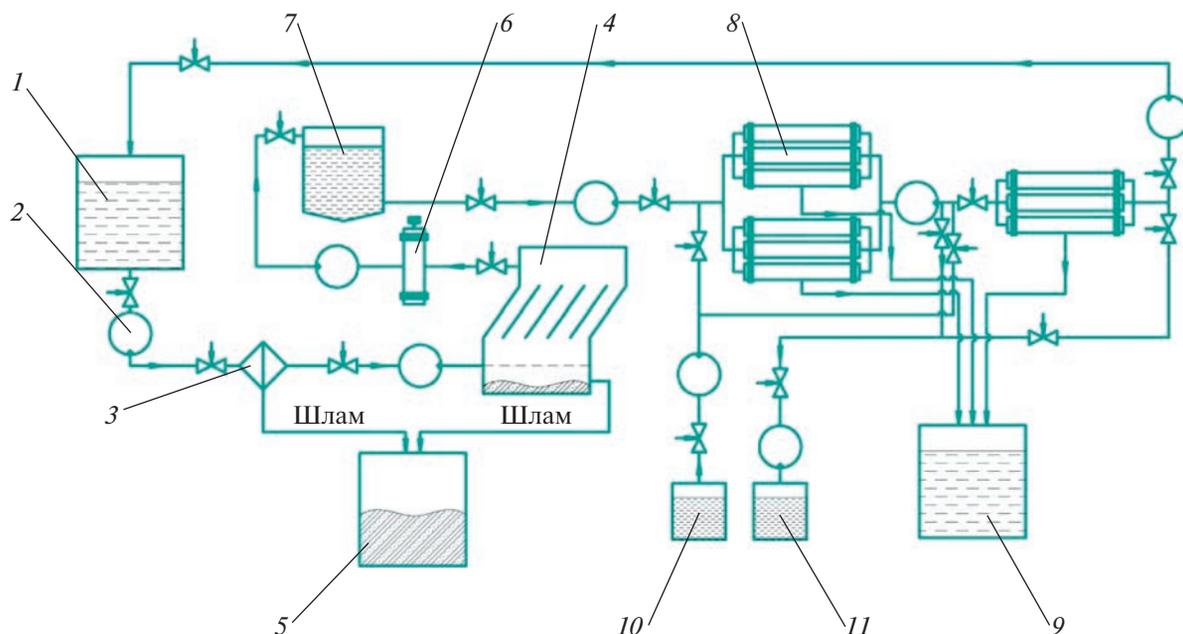


Рис. 2. Технологическая схема очистки сточных вод методом нанофильтрации: 1 – исходная емкость со сточными водами; 2 – насос; 3 – фильтр грубой очистки; 4 – тонкослойный отстойник; 5 – шламособорник; 6 – установка корректировки рН; 7 – накопитель осветленных вод; 8 – нанофильтрационный аппарат; 9 – емкость сбора фильтрата; 10 – емкость с чистящими реагентами; 11 – емкость сбора отработанных чистящих реагентов.

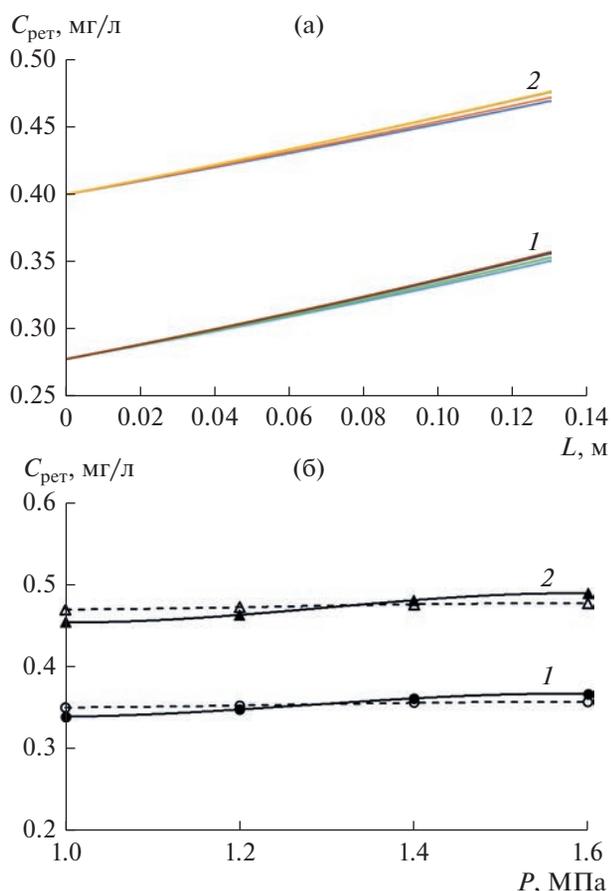


Рис. 3. Изменение концентрации ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения (а), величины трансмембранного давления P (б) при разделении мембраной ОПМН-П (на рис. 3б сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

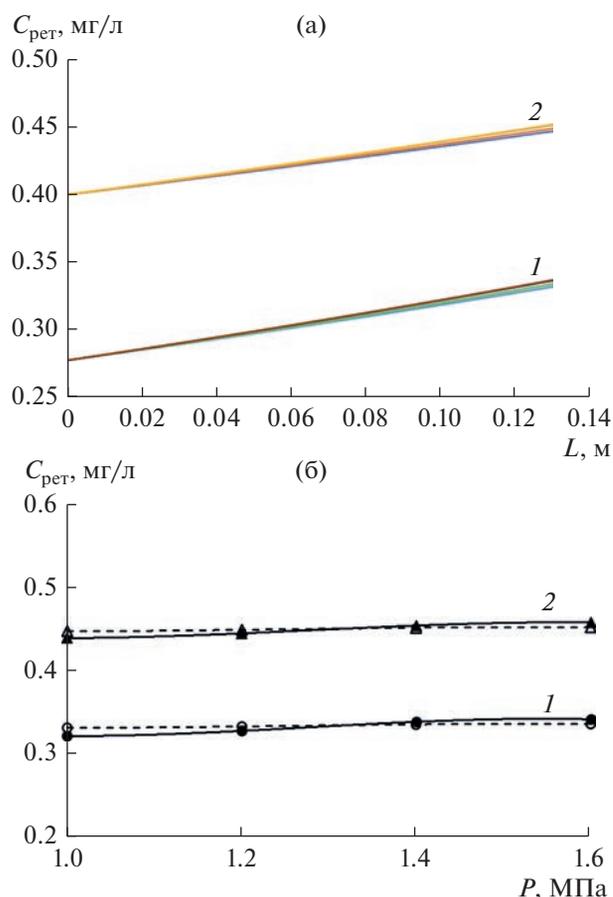


Рис. 4. Изменение концентрации ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения (а), величины трансмембранного давления P (б) при разделении мембраной АМН-П (на рис. 4б сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

валось от 1 до 1.6 МПа. Время проведения каждого эксперимента – 5 ч. Габаритные размеры камеры разделения – $0.13 \times 0.06 \times 0.06$ м.

На рис. 2 приведена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства с последующим сбросом очищенной воды в систему канализации, либо повторной подачей на установку нанофильтрационного вида при создании оборотного водоснабжения предприятия [20]. Данная система промышленной очистки воды рекомендуется для использования при проектировании новых очистных сооружений, либо реконструкции действующих систем очистки сточных вод для повышения их экологической безопасности и экономической эффективности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по удельному потоку растворителя, коэффициенту задержания мембраны и другим кинетическим

характеристикам процесса разделения при нанофильтрационной очистке технологических растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} , были использованы для теоретического расчета концентрации каждого вида катионов в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения и величины трансмембранного давления ΔP при разделении мембранами ОПМН-П и АМН-П.

На рис. 3а представлены результаты расчета концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала в процессе нанофильтрации при использовании мембраны ОПМН-П. По полученным данным можно сделать вывод, что увеличение концентрации растворенного вещества в ретентате по мере движения по межмембранному каналу разделения происходит линейно для всех исследуемых значений трансмембранного давления ΔP (от 1 до 1.6 МПа) и свойственно обоим видам катионов. Рассчитанное значение концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+}

на выходе из канала разделения хорошо коррелируется с экспериментально полученными данными по концентрации катионов Cr^{3+} в ретентате после пятичасового процесса нанофильтрационного разделения [21]. Расхождение теоретически рассчитанных и экспериментальных данных не превышает 5%, что подтверждается представленным на рис. 3б графиком.

Данные по нанофильтрационной очистке технологического раствора от катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} с применением мембраны АПМ-П (рис. 4а) аналогичны тем, что были получены с мембраной ОПМН-П. В данном случае так же зафиксировано увеличение концентрации растворенных веществ в ретентате. Однако значения концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате на выходе из канала разделения ниже, чем при использовании мембраны ОПМН-П. Это согласуется с экспериментальными данными [21]. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, представленных на рис. 4б, позволяет сделать вывод, что они хорошо коррелируют между собой – расхождение так же не превышает 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе математически описан процесс прогнозирования нанофильтрационного разделения растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} , с применением мембран ОПМН-П и АПМ-П на основе решения уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока с применением полярной системы координат.

2. Выполнены экспериментальные исследования по нанофильтрационному разделению растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+} . По модели произведен расчет изменения концентрации в ретентате. Выполнена проверка адекватности предлагаемого метода путем сравнения экспериментальных и расчетных данных. Максимальное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями не превышает 5%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4774.2022.4.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	эмпирический коэффициент, К
<i>b</i>	ширина канала, м
<i>C</i>	концентрация целевого вещества, кг/м ³

C_1, C_2	постоянные интегрирования
D	коэффициент диффузии в растворе, м ² /с
D_0	коэффициент диффузии в мембране, м ² /с
J	поток фильтрата через мембрану, м ³ /с
k, k_1, k_2, k_3	эмпирические коэффициенты
L	длина канала, м
ΔP	трансмембранное давление, Па
R	полувысота канала разделения, м
t	время, с
U	величина скорости потока растворителя вдоль межмембранного канала, м/с
V	величина скорости проникания потока растворителя чрез мембрану, м/с
ΔV_p	удельный поток растворителя за счет перепада давления до и после мембраны, м ³ /(м ² с)
ϵ	диэлектрическая постоянная, Ф/м
ν	кинематическая вязкость раствора, м ² /с
$\Delta \pi$	осмотическое давление, Па;
ρ	радиус в полярной системе координат, м
ϕ	угол в полярной системе координат, рад

ИНДЕКС

0	начальное значение
к	конечное значение
исх	в исходном растворе
пер	в пермеате
рет	в ретентате
м	в мембране

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.Ю., Акулова А., Мотовилов А.В. Проблемы и решения переработки и утилизации сточных вод гальванических производств // Евразийский Союз Ученых. 2016. № 3–4(24). С. 109.
2. Мосталыгина Л.В., Костин А.В., Шерстобитов Г.С., Прокопьева Е.А., Мосталыгин А.Г., Бирюков М.Ф. Изучение качественного состава гальванического отхода от очистки гальванической ванны и возможностей его обезвреживания // Вестник КГУ. 2014. № 2(33). С. 88.
3. Белгородская М.Ю., Игнаткина Д.О., Юрьев Ю.Ю., Тимофеев А.Г., Нестерчук А.В. Повышение качества очистки сточных вод машиностроительных предприятий, использующих хромовый ангидрид // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. 2021. № 4(38). С. 33.
4. Первов А.Г., Спицов Д.В. Разделение высокоминерализованных стоков установок ионного обмена с применением нанофильтрационных мембран // Системные технологии. 2021. № 2(39). С. 34.

5. *Filippov A.N., Iksanov R.H., Kononenko N.A., Berezina N.P., Falina I.V.* Theoretical and experimental study of asymmetry of diffusion permeability of composite membranes // *Colloid. J.* 2010. 72(2). P. 243.
6. *Кисель А.В.* Опреснение морской воды черного, азовского и каспийского морей методами мембранных технологий // *Вестник науки.* 2019. № 2(11). С. 79.
7. *Бурдо О.Г., Терзиев С.Г., Мордынский В.П., Сиротюк И.В., Фатеева Я.А., Молчанов М.Ю.* Разработка низкотемпературной установки блочного типа для деминерализации морской воды // *Проблемы региональной энергетики.* 2022. № 2(54). С. 13.
8. *Винницкий В.А., Чугунов А.С., Ершов М.В.* Влияние расхода ретентата на мембранное разделение бинарных растворов хлоридов натрия, магния и кальция // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. № 10. С. 46.
9. *Антипова Л.В., Титов С.А., Жданов В.Н., Карпак А.Н.* Использование измерений внутреннего трения для исследования ультра- и нанофильтрации модифицированной творожной сыворотки // *Вестник ВГУИТ.* 2018. № 4(78). С. 298.
10. *Sloan J.M.* Following multicomponent diffusion in polymers by FT-IR-ATR. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st Century", March 12–17, 2000. New Orleans, LA, 2000. P. 1784.
11. *Ridgway H.F., Orbell G., Gray S.* Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: Recent developments and future prospects // *J. Membrane Science.* 2017. V. 524. P. 436.
12. *Cha M., Boo C., Park C.* Simultaneous retention of organic and inorganic contaminants by a ceramic nanofiltration membrane for the treatment of semiconductor wastewater // *Process Safety and Environmental Protection.* 2022. V. 159. P. 525.
13. *Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П.* Электрохимические и транспортные характеристики мембранных систем при электронанофильтрационном разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия // *Электрохимия.* 2021. Т. 57. № 6. С. 355. [*Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N., Lua P.* Electrochemical and transport characteristics of membrane systems in the electronanofiltration separation of solutions containing ammonium nitrate and potassium sulfate // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2021. V. 57. № 6. P. 607.]
14. *Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Maskari S.S., Al-Belushi R.H., Wilf M.* Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems // *Desalination.* 2002. V. 144. № 1–3. P. 367.
15. *Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Полянский К.К.* Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории // *Теор. Основы Хим. Техн.* 2021. Т. 55. № 6. С. 754 [*Shestakov K.V., Lazarev S.I., Khokhlov P.A., Polyanskii K.K.* Predicting the electrochemical pressure-driven membrane separation of industrial solutions using friction theory // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2021. V. 55. № 6. P. 1221.]
16. *Байков В.И., Зновец П.К.* Ультрафильтрация в плоском канале с одной проницаемой поверхностью // *ИФЖ.* 1999. Т. 72. № 1. С. 32. [*Baikov V.I., Znovets P.K.* Ultrafiltration in a Plane Channel with One Permeable Surface // *Journal of engineering physics and thermophysics.* 1999. V. 72. № 1. P. 32.]
17. *Муравьев Л.Л.* Моделирование работы обратноосмотических установок с рулонными фильтрующими элементами // *Химия и технология воды.* 1989. Т. 11. № 1. С. 107.
18. *Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Рябинский М.А.* К вопросу математического моделирования массопереноса в баромембранных аппаратах рулонного типа // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. № 8. С. 64.
19. *Родионов Д.А., Лазарев С.И., Протасов Д.Н., Абоносимов О.А., Полянский К.К.* Математическая модель процесса ультрафильтрационного концентрирования вторичного молочного сырья в трубчатом мембранных аппаратах с фильтрующими элементами типа БТУ 05/2. // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий.* 2021. Т. 83. № 1(87). С. 36–43.
20. *Кругликов С.С., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А., Колесников В.А., Филатова Е.А.* Повышение эффективности электро-мембранных процессов на участке электрохимического кадмирования // *Теор. основы хим. техн.* 2021. Т. 55. № 3. С. 286 [*Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A., Kolesnikov V.A., Filatova E.A.* Increasing the efficiency of electromembrane processes in the area of electrochemical cadmium plating // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2021. V. 55. № 3. P. 359].
21. *Лазарев С.И., Ковалева О.А., Попов Р.В., Ковалев С.В., Игнатов Н.Н.* Электро-мембранная очистка сточных вод химических производств от ионов Cr^{6+} , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4–5. С. 119–125.

УДК 66-977;661.635.41:661.15'2:661.8'045

ТЕХНОЛОГИЯ СПЕКАНИЯ ФОСФОРИТА С КОН

© 2023 г. В. М. Скачков*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: skachkov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

В данной работе показан новый технологический подход к переработке фосфорсодержащего сырья на примере сирийского фосфорита. Произведены термодинамические расчеты возможных процессов взаимодействия апатитов с КОН и кварцем, экспериментально проверены предположения о взаимодействии, и методом рентгенофазового анализа определены получаемые в результате вещества. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод спекания с последующим выщелачиванием водой в качестве перспективной технологии для производства удобрений из фосфорсодержащего сырья, минуя стадию производства экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: фосфорит, спекание, выщелачивание, апатит, щелочной раствор, кварц, силикат кальция

DOI: 10.31857/S0040357123030181, **EDN:** PPOKOM

ВВЕДЕНИЕ

По данным геологической службы США в 2022 г. на мировом рынке фосфорсодержащих удобрений наблюдались перебои с поставками, высокие цены на удобрения в первой половине года и снижение потребления в некоторых регионах. Наиболее значительный сбой в поставках произошел из-за введения Китаем ограничений на экспорт фосфорной кислоты и удобрений, что сократило китайский экспорт примерно на 5 млн т. Другие страны увеличили экспорт, но не смогли компенсировать потери для мирового рынка. По оценкам, мировое потребление P_2O_5 , содержащегося в удобрениях, снизилось примерно до 48 млн т в 2022 г. Мировая добыча фосфатной руды составила 220 млн т, в том числе в России 13 млн т, что на 1 млн т меньше чем в 2021 г. Разведанные мировые запасы фосфоритной руды составляют более 300 млн т. В сельском хозяйстве заменителей фосфора не существует [1], ведь фосфор является одним из главных элементов в питании растений [2]. В мировой практике распространены два основных способа переработки фосфорсодержащего сырья: экстракционный метод [3, 4], и термический [5]. Оба метода имеют свои достоинства и недостатки, главными из которых являются отходы производства [6], а экологическим аспектам в настоящее время уделяется особое внимание [7]. Образование большого количества фосфогипса при сернокислотной экстракции, и твердые отходы с возможным выбросом фосфора в атмосферу

у термических методов ставят перед учеными ряд вопросов по утилизации, хранению и переработке отходов производства, но можно подойти к вопросу с другой стороны. Имеются экспериментально проверенные предпосылки к разработке технологии переработки фосфорсодержащего сырья с применением щелочей, например в работе [8] используется щелочная экстракция из $FePO_4$

ионов PO_4^{3-} . В таких и подобных исследованиях большое значение приобретают работы с применением математических методов прогнозирования, анализа и оценки эффективности создания технологических систем первичной и вторичной переработки минерального сырья, как горнообогатительного, так и образующегося в результате деятельности предприятий [9–11].

Целью данной работы стала экспериментальная проверка технологии спекания для переработки фосфорсодержащего сырья с применением щелочи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические расчеты проведены с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Морфологию поверхности образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU,

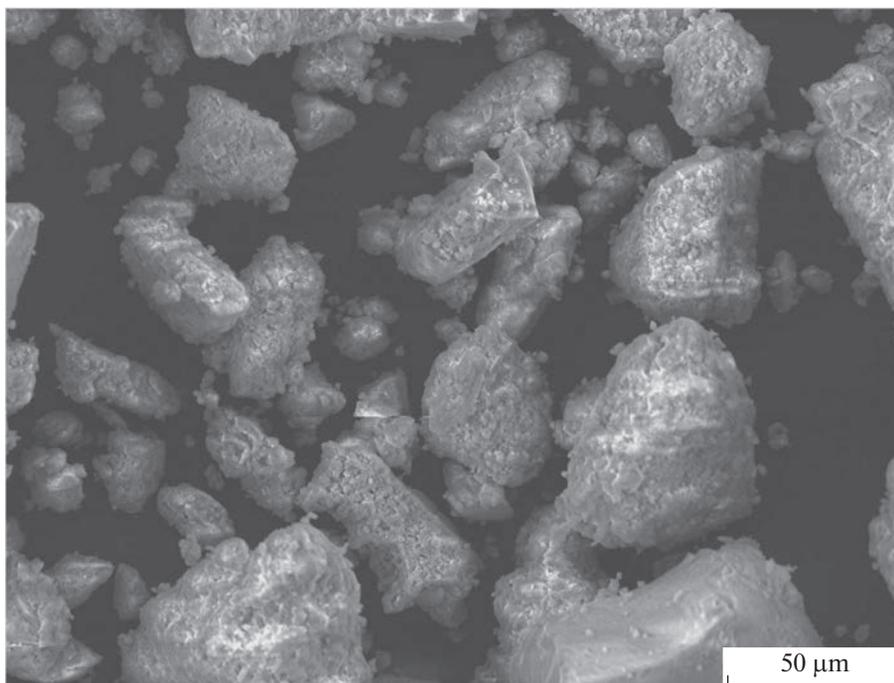


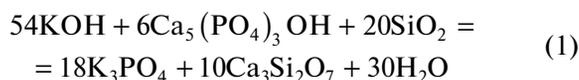
Рис. 1. Общий вид исходного фосфорита.

для подтверждения составов образцов энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $10 \leq 2\theta \leq 70$, шаг съемки 0.03° , время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [12]. Химический количественный анализ проводился на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc. (США) в качестве экспресс-анализатора с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5). Измельчали материалы в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком. Спекание проводили в муфельной печи Nabertherm L 9/11. Использовались КОН (ч., ГОСТ 24363-80), молотый кварц (лом изделий из кварца), иногда заменяя кварц кислотой кремневой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ГОСТ 4214-78). Объектом исследования был образец сирийских фосфатов, предоставленный для исследования компанией ООО «СТГ ЛОГИСТИК», крупностью не более 5 мм и внешне не отличающийся от обычного песка (рис. 1).

Химический состав фосфорита по макрокомпонентам, мас. %: CaO 65.2–66.4; P_2O_5 24.2–28.0; SiO_2 2.4–5.4; F 1.5–1.9. Подробно минералогия и вещественный состав фосфоритов месторождений Сирии был изучен в работе [13].

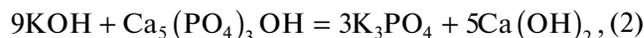
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начало работы опиралось на предложение того, что нет необходимости выделять фосфорные кислоты из фосфоритов, чтобы после с помощью полученных кислот производить удобрения, как в классической технологической последовательности, например как в работе [14]. Было рассмотрено несколько вариантов переработки фосфорита с получением фосфатов, но остановились на фосфатах калия, как наиболее востребованных соединений. Для предположения, что кальций из апатитов можно связать в более прочное силикатное соединение и выделить фосфаты в раствор по реакции:



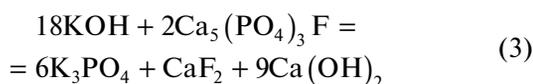
были произведены термодинамические расчеты (табл. 1).

По расчетам оптимальная температура, при которой имеется минимум энергии Гиббса ($\Delta G_{400} = -3203.5$ кДж), это 400°C . На эту температуру и сделали ориентир при расчетах других возможных реакций:

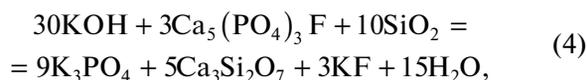


где расчеты показали: $\Delta H_{400} = -491.1$ кДж; $\Delta S_{400} = -246.6$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -325.1$ кДж, следовательно вероятность такого течения процесса менее вероятно, чем по уравнению (1).

При наличии фторапатита в фосфорите могут протекать следующие реакции:

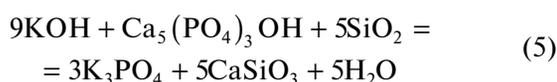


у которой стандартные термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -919.0$ кДж; $\Delta S_{400} = -493.7$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -586.6$ кДж;



где термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -1530.0$ кДж; $\Delta S_{400} = 28.4$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1549.1$ кДж.

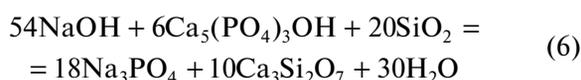
Если предположить образование другого, не как по уравнению (1) силиката кальция, а, например, образование волластонита, то уравнение будет выглядеть так:



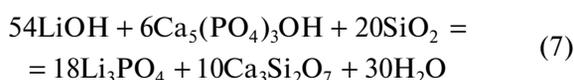
и его термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -541.3$ кДж; $\Delta S_{400} = 31.1$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -562.2$ кДж.

У реакций (3), (4) и (5) стандартная энергия Гиббса выше, чем по уравнению (1), но тоже имеют отрицательное значение, что показывает вероятность и такого течения процесса.

При замене КОН на другие щелочи (NaOH и LiOH) могут протекать следующие реакции:



$\Delta H_{400} = -2139.5$ кДж; $\Delta S_{400} = -971.9$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1485.3$ кДж;



$\Delta H_{400} = -1085.5$ кДж; $\Delta S_{400} = 1070.2$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1805.8$ кДж.

Таким образом, с точки зрения термодинамики теоретически имеется возможность перевода соединений фосфора в растворимую форму в виде фосфата щелочного металла (кроме Li_3PO_4), приоритет, разумеется, имеют соединения калия, со всех точек зрения.

Технология спекания проверялась проведением ряда нескольких экспериментов (по 3 на каждую температуру): примерно с двойным избытком от стехиометрии по уравнению (1) подготавливалась пульпа в стальном тигле в следующих соотношениях: на 10 г фосфорита, кварца 4.0–6.0 г, КОН 10.0–20.0 г и заливалось 2–5 мл воды, размешивалось до полной гомогенизации, после чего тигель помещался в печь, и шло спекание при температурах 300, 400 и 500°С в течение 1–4 ч. После

Таблица 1. Результаты термодинамического расчета по реакции (1)

T, °C	ΔH, кДж	ΔS, Дж/°C	ΔG, кДж
0	-3126.8	-245.2	-3059.8
100	-2909.9	531.0	-3108.1
200	-2892.8	572.1	-3163.5
300	-3163.4	46.6	-3190.1
400	-3049.8	228.3	-3203.5
500	-3386.6	-275.4	-3173.7

охлаждения спек выщелачивался в горячей воде в течение ~30 мин при периодическом перемешивании, спек легко разрушается в горячей воде и после удаления раствора фильтрацией оставался светло-серый осадок (рис. 2). Результаты экспериментов были удовлетворительными и показали хорошую воспроизводимость. Извлечения фосфора в раствор составляли: ~60–65% при температуре спекания 300°С; 75–80% при температуре спекания 400°С; и 70–75% при температуре спекания 500°С. Количество просушенных при 120°С остатков выщелачивания составляло от 8.8 до 10.1 г и содержало фосфора, в пересчете на P_2O_5 : 6.5–10.6%. По РФА этот твердый остаток в своей основе содержит смесь силикатов кальция, мас. %: 10–15 CaSiO_3 (волластонит 2М); 20–25 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (псевдоволластонит); 60–65 Ca_2SiO_4 (силикат кальция). Такая смесь силикатов кальция пригодна для использования в качестве наполнителя в цементе, разрыхлителя земли и удобрений, песка в дорожном строительстве и др.

Полученные растворы доводили до объема 0.10 дм³, содержание в них P_2O_5 составляло 16–20 г/дм³. После выпаривания этих растворов получался сухой остаток, в среднем содержащий согласно РФА, мас. %: 55 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, 45 $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Конечно, такие растворы нельзя считать готовыми продуктами, но их можно подвергнуть очистке, перекристаллизации, корректировке или другой операции для придания коммерческой привлекательности.

Замена КОН на K_2CO_3 при спекании значительно снижает извлечение фосфора в раствор, минимум на 20%. Применение одного КОН для спекания без кварца, возможное течение реакций по уравнениям (2) и (3), в тех же условиях показало совсем низкое извлечение фосфора в раствор (~1–2%).

Спекание фосфорита с NaOH и кварцем, по уравнению (6), также дает хорошие результаты по извлечению фосфора, однако спек фосфорита с натриевой щелочью перед выщелачиванием водой необходимо дробить и измельчать, самостоятельно, как это происходит со спеком с калиевой

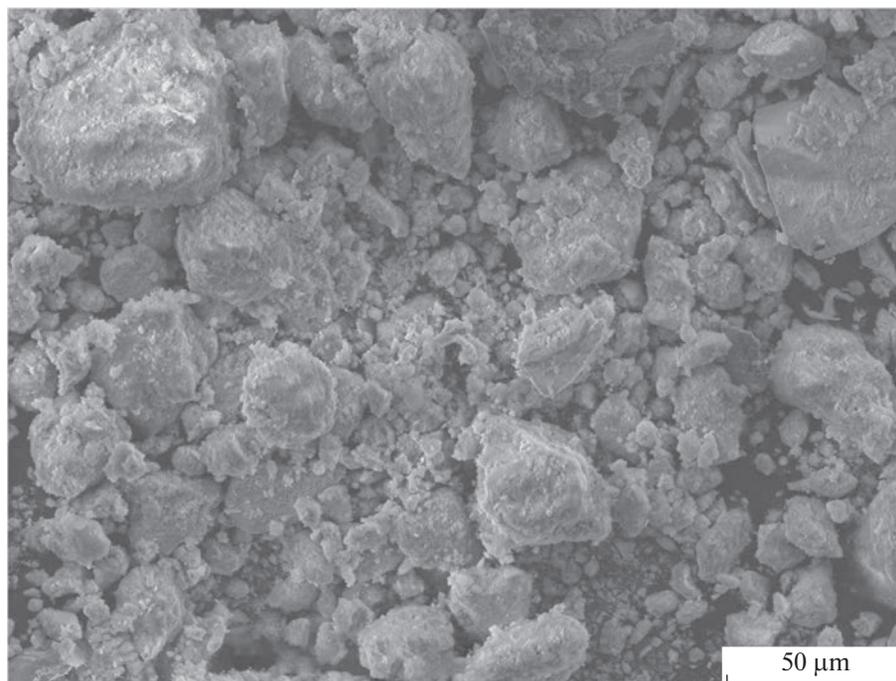


Рис. 2. Общий вид остатка спека после выщелачивания в горячей воде.

щелочью, он не рассыпается и медленно реагирует только по поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершении можно отметить, что при температуре спекания 500°C не менее 1 ч с последующим выщелачиванием в кипящей воде не менее 30 мин при постоянном перемешивании извлечение фосфора в раствор в среднем составляет ~73% при составе шихты, г: фосфорит – 10; кварц – 6; КОН – 20 (воды – 2 мл, что мало для полного растворения щелочи, но достаточно для гомогенизации). Оптимальная температура спекания 400°C, при времени спекания 4 ч было получено высокое (80%) извлечение фосфора в раствор. Дальнейшую оптимизацию в лабораторных условиях не проводили. Спеки с калиевой щелочью легко рассыпаются под действием горячей воды, особого измельчения не требуют, а высушенный остаток имеет размерность менее 50 мкм и может быть использован в народном хозяйстве. Получаемые растворы подходят для применения в сельском хозяйстве или пищевой промышленности только после необходимой под конкретные цели обработки. Проведенные расчеты и первые экспериментальные их подтверждения заложили новое возможное направления переработки фосфорсодержащего сырья с перспективой на полную безотходность производства. В отличие от известной технологии сернокислотной экстракции для разложения фосфорита применяется щелочь, при

этом фосфор не восстанавливается, как в термических методах, а образует растворимое соединение с щелочным металлом, и для этого не нужны особо высокие температуры.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔH	стандартная энтальпия реакции, кДж
ΔS	стандартная энтропия реакции, Дж/°С
ΔG	стандартная энергия Гиббса реакции, кДж
T	температура, °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
2. Соловьев А.В., Сидирова Ю.В. Фосфор как один из основных элементов в питании растительных объектов // Вестник Российского государственного аграрного заочного университета. 2022. № 40(45). С. 17–26.
3. Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из мытых высушенных фосфоритов // Universum // технические науки. 2021. № 2–3(83). С. 71–76. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.83.2-3.71-76>

4. *Мухортова Д.Д., Зубова Н.Г.* Перспективные способы производства фосфорной кислоты // В сборнике: Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании. Сборник трудов IV Международной научно-практической конференции. Балаково, 2022. С. 87–89.
5. *Ершов В.А., Пименов С.Д.* Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996, 248 с.
6. *Новикова Д.А., Андреева А.Н., Колесникова Т.А., Куликова М.А.* Экологоориентированный способ утилизации фосфогипса // В сборнике: Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения. Материалы Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41–42.
7. Современные проблемы экологии // Докл. XXIX всероссийская научно-практическая конференция (Ответственный редактор: Панарин В.М.). Издательство “Инновационные технологии” (Тула). 2022. 257 с.
8. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // Теорет. Осн. Химич. Техн. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
<https://doi.org/10.31857/S0040357122020142>
9. *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.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-1-55-68>
10. *Пучков А.Ю., Соколов А.М., Федотов В.В.* Нейросетевой метод анализа процессов термической обработки окомкованного фосфатного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 5. С. 62–76.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-5-62-76>
11. *Пучков А.Ю., Дли М.И., Прокимнов Н.Н., Шутова Д.Ю.* Многоуровневые алгоритмы оценки и принятия решений по оптимальному управлению комплексной системой переработки мелкодисперсного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 6. С. 102–121.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-6-102-121>
12. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). — Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](http://www.icdd.com/pdf-2/). — 15.05.2022.
13. *Макеев А.Б., Карташов П.М.* Вещественный состав и минералогия фосфоритов месторождения Аль Шаркия (Сирия) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206–211.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>
14. *Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т.* Изучение процесса получения кальций и магнийфосфатных удобрений путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты доломитом // Universum: технические науки. 2022. № 7–3(100). С. 13–16.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14014>

УДК 621.762,51.73,532.135

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ УПЛОТНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РЕЖИМЕ ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТИ ПЛУНЖЕРА ПРЕССА

© 2023 г. А. М. Столин^а *, Л. С. Стельмах^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, г. Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: amstolin@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

В настоящей работе проведен теоретический анализ процесса одностороннего прессования в условиях постоянной скорости на плунжере пресса и с учетом внешнего трения порошковых композиционных полимерных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) 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. Проанализировано влияние на процесс уплотнения материалов скорости плунжера пресса, коэффициента внешнего трения, состава прессуемого материала в зависимости от добавок. На основе системы исходных уравнений с использованием лагранжевых переменных и усреднения по радиусу проведены численные расчеты зависимости напряжения на плунжере пресса от времени для различных значений коэффициента трения, геометрических размеров образца, скоростей на плунжере пресса. Установлены новые наглядные представления о кинетике уплотнения порошковых материалов на основе политетрафторэтилена в условиях постоянства скорости плунжера пресса.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, прессование, кинетика уплотнения, деформация, реология, плотность, трение

DOI: 10.31857/S0040357123030193, **EDN:** RPOZXX

ВВЕДЕНИЕ

Ключом к развитию теории процесса прессования является получение наглядных представлений о кинетике уплотнения материала, выявление качественных особенностей распространения волны уплотнения по объему материала, обусловленные многомерным нестационарным характером процесса прессования. Важным шагом в этом направлении стали идеи макрореологического подхода в изучении механики поведения пористых тел, сформулированные В.В. Скороходом [1, 2] в 70-е годы прошлого столетия

Этот подход основан на континуальном рассмотрении пористой среды и использовании формального сходства уравнений теории упругости твердого тела и вязкого течения жидкости. При этом, если твердое тело и жидкость изотропны, то тензору деформации твердого тела в теории упругости соответствует тензор скорости деформации в теории вязкого течения, модулю сдвига соответствует коэффициент сдвиговой вязкости, а модулю всестороннего сжатия — коэффициент объемной вязкости. Суть подхода со-

стоит в решении различных краевых задач, целью которых является расчет напряженно-деформированного состояния прессовки в зависимости от условий ее нагружения.

На начальном этапе задачи об осевом одностороннем сжатии пористого порошкового материала рассматривались при допущении об однородности плотности [3, 4] и отсутствии бокового трения на стенке пресс-формы. Такое предположение привело в конечном итоге к тому, что в практике прессования зачастую исследуется лишь средняя интегральная плотность по объему материала. Учет неоднородности распределения плотности при прессовании порошковых материалов изучался в [5, 6]. В этих работах в результате численного решения проведено описание двух основных режимов уплотнения: регулярный однородный режим или волновой режим, при котором волна уплотнения перемещается по образцу. Найдены критерийные условия реализации этих режимов и получены соответствующие кинетические уравнения уплотнения [6].

Из всего разнообразия исследовательских работ в области теории прессования порошковых материалов следует выделить решение проблемы влияния внешнего трения [7–13]. В этих работах выведены условия, при которых одностороннее прессование практически пригодно для получения качественных прессовок.

Для современного этапа развития теории процессов прессования характерно стремление получить наглядные представления о кинетике уплотнения материала. В связи с этим эффективно используется компьютерная анимация с применением специализированных графических программных пакетов [14]. Такой подход применительно к этапам развития тепловой теории горения академик А.Г. Мержанов, основатель технологии самораспространяющегося синтеза (СВС), назвал компьютерной диагностикой [15].

Характерной особенностью процесса прессования, является возрастание сопротивления деформированию по мере уплотнения материала, связанное с увеличением объемной вязкости порошкового материала в зависимости от плотности. Однако эта особенность по-разному проявляется для режимов заданного давления $P = \text{const}$ на плунжере пресса или заданной его скорости $V = \text{const}$. В связи с этим возникает необходимость в развитии теории прессования порошковых материалов с целью выбора наиболее рациональных его режимов в зависимости от технологических параметров. Настоящая работа направлена на установление рациональных режимов одностороннего прессования порошковых композиционных материалов на основе политетрафторэтилена с различными функциональными добавками [16–18] в режиме постоянной скорости плунжера пресса.

Решение этой проблемы рассматривается в связи с перспективностью разработок экологически чистой и ресурсосберегающей технологических процессов твердофазной технологии получения заготовок и изделий из этих материалов. За этими технологиями большое будущее и их называют технологиями XXI в. Это достигается за счет развития пластической деформации и ориентации цепей макромолекул в заданном направлении в условиях высокого гидростатического давления. Данное преимущество, вместе с экологической чистотой производства и сниженным энергопотреблением, делает твердофазную технологию изготовления изделий из ПТФЭ перспективной. Отсутствие системных исследований в этой области не позволяют использовать широкие возможности твердофазной технологии.

Теоретический анализ кинетики уплотнения в процессе одноосного прессования композиционных полимерных материалов на основе ПТФЭ с малыми добавками (менее 5%) в режиме $P = \text{const}$

проводился авторами в статье [19]. Однако экспериментальные исследования [20] процесса одностороннего прессования порошков насыпной плотности этих композиций в специальной пресс-форме путем нагружения в режиме постоянной скорости $V = \text{const}$ показали целесообразность использования именно этого режима уплотнения. Проведенный в настоящей работе сопоставительный анализ этих двух режимов прессования позволил выявить их принципиальные качественные различия.

В результате совместного проекта ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН предполагается на основе ранее проведенных исследований [10–12, 14, 16–19] изучить поведение композиционных полимерных материалов на основе ПТФЭ в условиях твердофазного одноосного прессования. Важнейшими параметрами этого процесса являются температуры заготовки, время выдержки под давлением, а также величина давления и скорость приложения давления. Общим результатом проекта должны стать новые решения по стадиям и режимам твердофазного формирования полимеров и, соответственно, значительное улучшение основных эксплуатационных свойств изделий.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Теоретический анализ распределения плотности, скорости и напряжений в теории прессования основывается на известной постановке задач [21], полученной из представлений о порошковой заготовке 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, позволяющую определить искомые зависимости распределений плотности, скорости и напряжений по объему материала и от времени. Подробно математическая постановка задачи описана в режиме заданного постоянного давления на плунжере пресса $P = \text{const}$ [19]. Предложенное ниже рассмотрение задачи относится к другому режиму уплотнения заданной скорости на плунжере пресса $V = \text{const}$. Для этого случая задаются следующие граничные условия:

$$\tau_{rz}|_{r=r_0} = \tau_{fr}, \quad V_z|_{z=H(t)} = V_0, \quad V_z|_{z=0} = 0.$$

Первое соотношение 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 постоянной скорости на плунжере пресса (второе соотношение). На нижней границе прессуемого образца ($z = 0$) примем условие прилипания (третье соотношение).

Формула, связывающая скорость и давление имеет следующий вид:

$$\frac{\partial V}{\partial q} = -\frac{1}{\left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)\rho} \left(-P(t) + \frac{2}{r_0\rho_0} \tau_{fr}(q_0 - q)\right).$$

Задача считалась численно. В результате численного решения находятся неизвестные относительная плотность (ρ), скорость (V), давление ($P(t)$) 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 ПТФЭ технологические параметры, в следующих пределах: скорость на плунжере пресса $V = 1 \times 10^{-4} - 10^{-3}$ м/с, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 2.25 \times 10^3$ кг/м³, вязкость несжимаемой основы $\mu_1 = 10^9 - 10^{10}$ 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

Основной задачей численных исследований в настоящей работе был сопоставительный анализ кинетики уплотнения порошкового материала для двух режимов прессования в зависимости от граничных условий на верхней границе прессуемого материала: режим заданной скорости перемещения поршня и режим заданного усилия на поршне. Очень важно понимать, что характерной особенностью процесса прессования является способность сопротивления к деформированию увеличиваться по мере изменения объемной вязкости в зависимости от плотности.

Ранее было показано [19], что в условиях постоянного давления происходит уменьшение скорости во времени (рис. 1а), которая асимптотически стремится к нулю (точнее к малой величине, близкой к нулю) и связанное с этим замедление процесса уплотнения.

На практике из-за больших значений объемной вязкости пористого порошкового материала достижение беспористого однородного состояния происходит за время, многократно превышающего длительность проведения эксперимента.

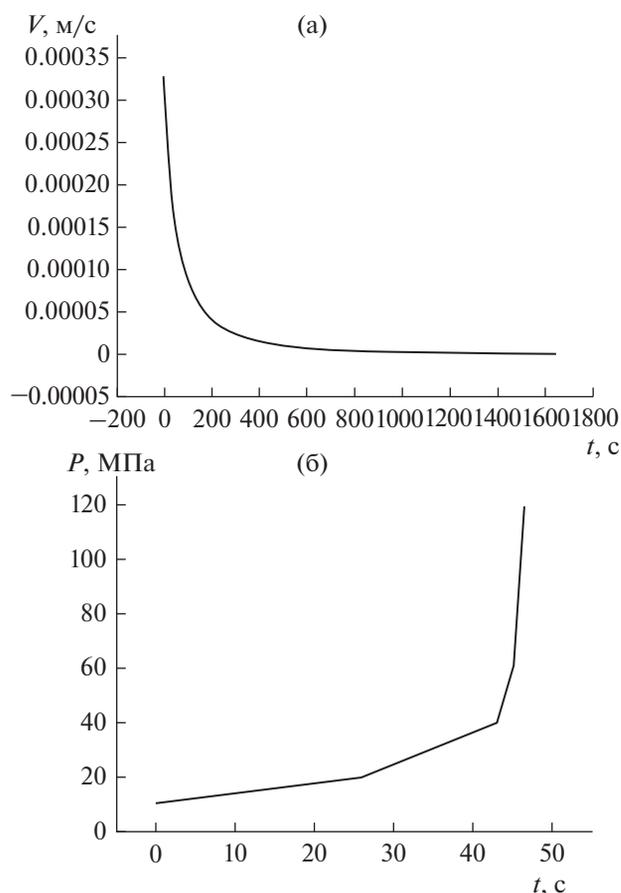


Рис. 1. Зависимость скорости (а) плунжера пресса (V) и давления (P) (б) от времени (t). Параметры: $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м, $V = 1.33 \times 10^{-4}$ м (8 мм/мин).

С общей точки зрения, время наблюдения за экспериментом должно соответствовать времени самого процесса образования беспористого компактного материала прессуемой заготовки. Соблюдение этого условия может оказаться трудоемким и поэтому для практических задач целесообразно ввести условную границу, определяющую окончание эксперимента. В режиме заданного давления это время прессования практически можно отнести к моменту, когда высота заготовки под действием внешнего сжимающего давления с точностью экспериментального определения остается постоянной [19]. Однако процесс уплотнения нижних слоев может продолжаться и при неподвижном плунжере. Эта стадию процесса прессования называют выдержкой порошкового материала под давлением. Время выдержки под давлением может оказаться очень долгим. Эта ситуация вносит неопределенность в определение времени окончания эксперимента.

При постоянной скорости происходит увеличение давления во времени (рис. 1б). На этом рисунке представлена зависимость давления на

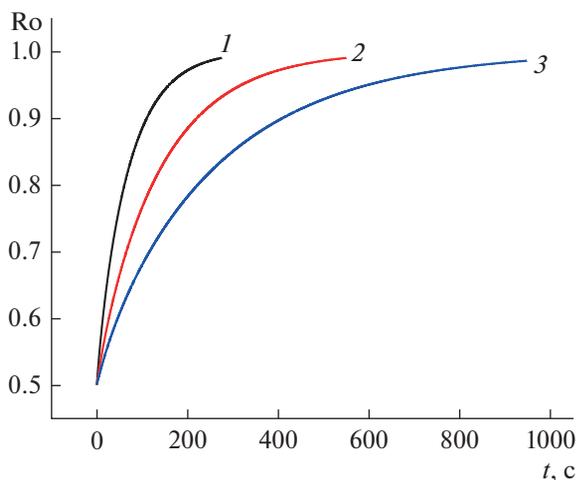


Рис. 2. Зависимость средней относительной плотности (ρ) от времени (t) для значений давления выдержки (P): 1 – 120, 2 – 60, 3 – 40 МПа.

плунжере пресса от времени для скорости 8 мм/мин (эта скорость использовалась в эксперименте [20]). Видно, что после определенного периода времени около 40 с давление прогрессивно нарастает до 120 МПа, соответствующей прочности материала боковой стенки пресс-формы.

Однако, за это время плотность не достигает своего максимального значения (рис. 2). Поэтому необходима выдержка под давлением 120 МПа еще 200 с, когда плотность материала достигает максимума (рис. 2, кривая 1). Если выдерживать материал под меньшим давлением 60 МПа (рис. 2, кривая 2) или 40 МПа (рис. 2, кривая 3), то средняя плотность достигает максимума за более длительное время (600 и 1000 с соответственно). Таким образом, можно определить оптимальное время эксперимента для получения компактной заготовки.

Можно сделать вывод, что в режиме постоянного давления сопротивление деформированию по мере уплотнения материала оказывает отрицательное влияние на процесс прессования, а в режиме заданной скорости из-за прогрессивного нарастания давления во времени сопротивление деформированию оказывает положительное влияние на процесс.

На рис. 3 показаны результаты исследования влияния коэффициента трения на зависимость давления от времени. Видно, что при большом коэффициенте трения (рис. 3, кривая 3) время достижения давления, соответствующего прочности материала боковой стенки пресс-формы, увеличивается.

Как показывают расчеты (рис. 4), при больших значениях коэффициента трения ($\tau_{\text{fr}} > 0.05P$), образец не достигает максимальной плотности. По-

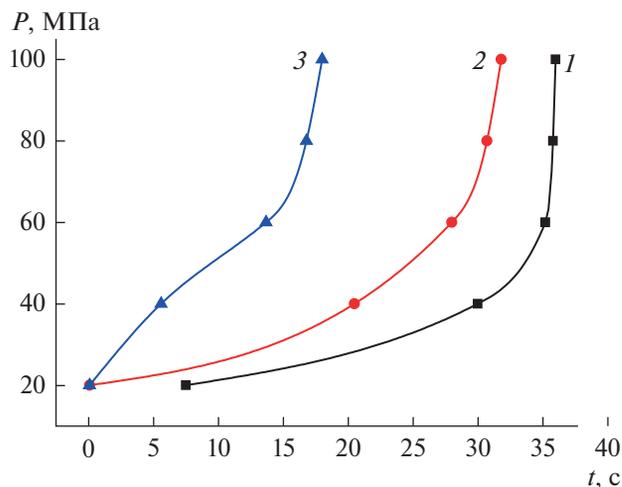


Рис. 3. Зависимость давления (P) от времени (t) прессования для различных значений коэффициента трения: 1 – 0.05, 2 – 0.075, 3 – 0.1. Параметры: Параметры: $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м, $V = 2 \times 10^{-4}$ м (12 мм/мин).

скольку для ПТФЭ значение коэффициента трения о сталь ($\tau_{\text{fr}} \leq 0.05P$), следовательно из этих материалов можно получать плотные заготовки.

На рис. 5а представлены зависимости давления от времени для двух составов ПТФЭ с малыми добавками (менее 5%): 1 – диоксид кремния SiO_2 , 2 – углеродные нанотрубки, углеволокно. Видно, что для состава с нанотрубками (рис. 5а), кривая 2) требуется больше времени для достижения макси-

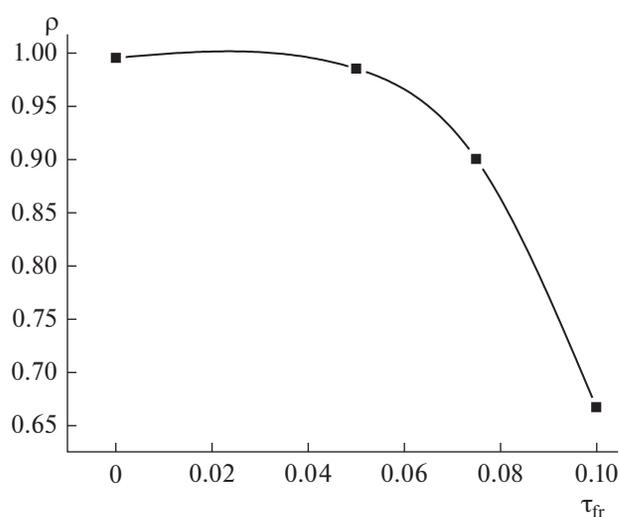


Рис. 4. Зависимость максимального значения относительной плотности (ρ) от значения коэффициента трения (τ_{fr}). Параметры: $H_0 = 5 \times 10^{-2}$ м, $d_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ м, $V = 2 \times 10^{-4}$ м (12 мм/мин).

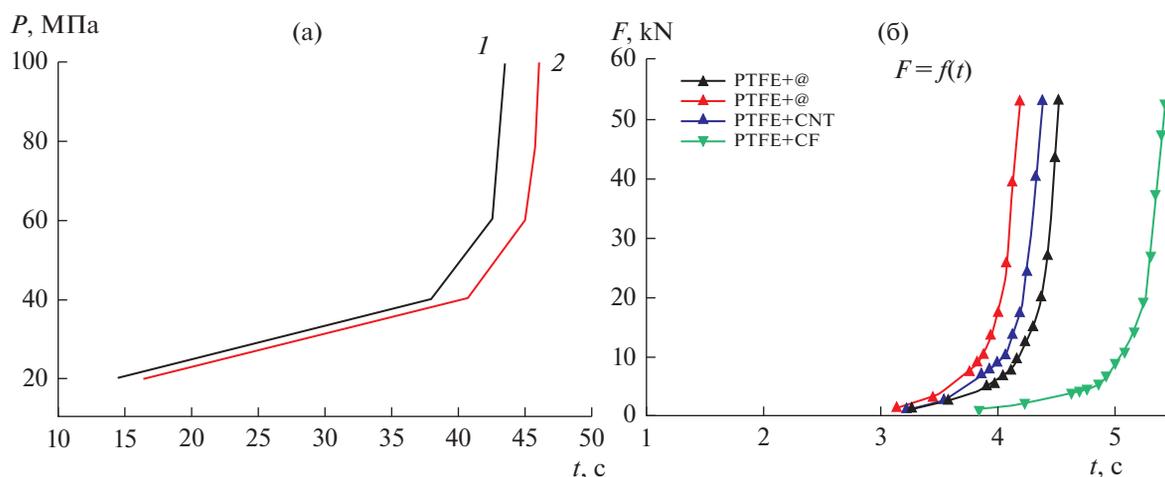


Рис. 5. Зависимость давления (P) (а) и усилия на прессе (б) [20] от времени (t) для двух составов фторполимеров с малыми добавками: 1 – диоксид кремния SiO_2 , 2 – углеродные нанотрубки, углеволокно (менее 5%).

мального давления (на 2–2.5 с), что качественно согласуется с экспериментом (рис. 5б), [20]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерной особенностью процесса прессования является увеличение сопротивления материала к деформированию по мере изменения объемной вязкости в зависимости от плотности. Как следствие этой способности идет жесткая конкуренция между деформационными факторами и торможением (замедлением) процесса уплотнения. Проведенный сопоставительный анализ процесса прессования позволил выявить принципиальные качественные различия кинетики уплотнения порошкового материала в зависимости от граничных условий на верхней границе перемещающегося поршня (в режимах заданной скорости перемещения или заданного усилия на поршне), что согласуется с экспериментальными данными.

Расчеты выполнялись на основе усреднения исходных двумерных уравнений с учетом радиального деформирования материала и наличия сухого внешнего трения и использования лагранжевой системы координат, позволяющие сократить объем вычислений.

Показано, что в режиме заданной скорости происходит прогрессивное нарастание давления во времени, т.е. деформация оказывает положительное влияние на процесс прессования. В этом режиме прессование позволяет получить более однородное распределение плотности и осуществляется за меньшее время. Проведены численные расчеты зависимости напряжения на плунжере пресса от времени для различных значений коэффициента трения, геометрических размеров образца, скоростей на плунжере пресса.

Численно исследовано влияние коэффициента бокового сухого трения и разных скоростей перемещающегося поршня пресса на зависимость давления от времени. При большом коэффициенте трения время достижения компактной заготовки увеличивается. Выполнено сравнение полученных численных результатов с известными ранее экспериментальными данными для конечного момента прессования. В связи с представленными в данной статье результатами обоснована возможность реализации рациональной твердофазной технологии прессования порошковых материалов на основе ПТФЭ для получения заготовок и изделий. В дальнейших работах планируются развитие представленных исследований напряженно-деформированного состояния и кинетики уплотнения при одностороннем прессовании порошковых материалов в разных технологических условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056, <https://rscf.ru/project/22-13-20056>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр, м
H	высота заготовки, м
P	давление, МПа
σ	напряжение, МПа
μ	сдвиговая вязкость, Па с
μ_1	вязкость несжимаемой основы, Па с
r	радиус, м
ρ	относительная плотность
ρ_1	плотность несжимаемой основы материала, кг/м^3
T	время, с

τ_{fr}	напряжение трения, МПа
V	скорость, м/с
z	высота, м
ξ	объемная вязкости материала, Па с

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1	максимальное значение
*	характерное время
fr	трение (friction)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скоруход В.В.* К феноменологической теории уплотнения при спекании // Порошковая металлургия. 1961. № 2. С. 14–20.
2. *Скоруход В.В.* Реологические основы спекания. Киев: Наукова думка, 1972.
3. *Ковальченко М.С.* Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев: Наукова думка, 1980.
4. *Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М.* Феноменологические теории прессования порошков. Киев: Наукова думка, 1982.
5. *Бучацкий Л.М., Столин А.М., Худяев С.И.* Распределение плотности в пористом теле при горячем одностороннем прессовании // Порошковая металлургия. 1987. № 12. С. 9–14.
6. *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. 556–561.
7. *Горохов В.М., Дорошкевич Е.А., Звонарев В.Н., Рябов И.Н., Тарусов И.Н.* Напряженно-деформированное состояние пористой заготовки при горячем прессовании и свободной осадке с учетом внешнего трения // Порошковая металлургия. 1987. № 1. С. 34–40.
8. *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.
9. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Карпов С.В., Алымов М.И.* Внешнее трение в процессе СВС-компактирования // ДАН, Химическая технология. 2019. Т. 487. № 6. С. 636–639. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876636-639>
10. *Карпов С.В., Столин А.М., Стельмах Л.С., Алымов М.И.* Волновой режим уплотнения порошковых материалов при одностороннем прессовании в условиях сухого трения // Докл. Академии наук. 2020. Т. 490. С. 1–4. <https://doi.org/10.31857/S2686953520020168>
11. *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. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-22-3>
12. *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. Engineering Physics and Thermophysics. 2020. V. 93. № 2. P. 317–323. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02123-6>
13. *Залазинский Г.А., Поляков А.А., Поляков А.П.* О пластическом сжатии пористого тела // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2003. № 1. С. 123.
14. *Карпов С.В., Стельмах Л.С., Столин А.М.* Компьютерная диагностика процесса двустороннего прессования порошковых материалов в условиях сухого трения // Инженерно-физический журн. Ноябрь–Декабрь. Т. 94. № 6. С. 1576–1582.
15. *Мержанов А.Г.* От элементарного теплового баланса к сложной компьютерной диагностике // Природа. 1996. P. 30–43.
16. *Okhlopkova A.A.* Investigation of the Influence of Complex Fillers on the Properties and Structure of Polytetrafluoroethylene // J. Friction and Wear. 2018. V. 39(5). P. 427–432. <https://doi.org/10.3103/S1068366618050148>
17. *Okhlopkova A.A.* Mechanical and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Composites with Carbon Fiber and Layered Silicate Fillers // Molecules. 2019. V. 24(2). P. 224. <https://doi.org/10.3390/molecules24020224>
18. *Бажин П.М., Столин А.М., Бузник В.М.* Деформация как мера способности политетрафторэтилена к формованию изделий при переработке в твердой фазе // Химическая технология. 2019. № 2. С. 64–69. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-2-64-69C>
19. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Стельмах Э.В.* Использование холодного прессования в переработке композиционного материала на основе фторопласта // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 117–124.
20. *Аверичев О.А., Столин А.М., Михеев М.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.* Твердофазное одноосное прессование новых износостойких полимерных композиций на основе политетрафторэтилена. // Композиты и наноструктуры. 2022. № 2(54). Т. 14. С. 131–141.
21. *Скотников М.В., Чулков В.Н., Прилепкин В.Н., Джангириян В.Г.* Распределение напряжений и скоростей при уплотнении вязких тел в замкнутых объемах // Порошковая металлургия. 1984. № 6. С. 21–27.

УДК 621

АКСИОМА НЕОДНОРОДНОСТИ И ОБОБЩЕННЫЙ ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. И. Н. Дорохов*

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

*e-mail: indorokhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 30.01.2023 г.

Сформулирована аксиома неоднородности природных объектов, позволяющая получить аналитическую форму закона сохранения и превращения энергии, пригодную для анализа реальных природных и технологических процессов путем объединения методов механики и термодинамики.

Ключевые слова: энергия, работа упорядоченная и неупорядоченная, равновесие, неоднородность, энтропия

DOI: 10.31857/S0040357123020057, **EDN:** E1XCWV

Учет термодинамических закономерностей в химико-технологических расчетах обычно сводится к экстраполяции классической термодинамики за рамки применимости ее концепций равновесности систем и обратимости процессов. Несмотря на то, что закон сохранения и превращения энергии опытным путем был установлен давно [1], на практике обычно используется только закон сохранения энергии без учета ее превращения в виде фундаментального уравнения Гиббса, отражающего первое и второе начала термодинамики для равновесных систем

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (1)$$

где внешний энергообмен учитывается теплообменом TdS , работой расширения (сжатия) pdV и многокомпонентным массообменом $\sum_k \mu_k dN_k$.

При учете других возможных видов внешнего энергообмена это уравнение переходит в уравнение энергообмена в открытой равновесной *поливариантной* системе:

$$dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где $\Psi_i = \partial U / \partial \Theta_i$ – обобщенные потенциалы.

Однако для общего случая реальных неоднородных (внутренне неравновесных) систем до недавнего времени фундаментального энергетического уравнения, аналогичного соотношениям (1) и (2), не существовало. Теплообмен и работа считались разными понятиями, а само понятие энергии разными исследователями трактовалось

по-разному [2]. Поэтому корректная аналитическая формулировка и практическое применение закона сохранения и превращения энергии актуальна как в химической технологии, так и в других дисциплинах.

Понятие работы пришло в термодинамику из механики, где она измеряется скалярным произведением вектора результирующей силы \mathbf{F} на вызванное ею перемещение $d\mathbf{R}$ объекта ее приложения (\mathbf{R} – радиус-вектор центра инерции объекта): $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{R}$. Понятие работы как количественной меры воздействия одного тела на другое было распространено на немеханические формы движения, в которых проявляются силы электрические, магнитные, гравитационные, химические, ядерные и т.п. Силы – величины аддитивные, т.е. пропорциональные некоторому фактору аддитивности. В механике сплошной среды такими факторами являются масса, объем, поверхность, а силы называются массовыми, объемными, поверхностными. Учет немеханических форм движения расширяет множество факторов аддитивности. В общем случае фактор аддитивности Θ_i представляет собой конкретный материальный носитель i -й формы энергии. Так, масса k -го вещества M_k является носителем энергии покоя; энтропия S – носитель тепловой энергии; заряд Θ_e – носитель электростатической энергии системы; импульс компонента $M_k v_k$ – носитель кинетической энергии k -го вещества и т.п. Силы также делятся на внутренние и внешние в зависимости от того, действуют ли они между частями

(частицами) внутри системы или между системой и окружающей средой.

Однако при рассмотрении реальных, т.е. неравновесных и пространственно неоднородных сред, особое значение приобретает другое свойство тех или иных сил — наличие или отсутствие у них результирующей. В механике работа любой силы есть мера воздействия одного тела или частицы на другое. Учитывая упомянутое выше разнообразие материальных энергоносителей, будем считать, что силы i -го рода действуют на частицы k -го сорта и иерархического уровня материи (ядра, атомы, молекулы, клетки, глобулы, макротела и т.д.). Обозначим силу i -го рода через F_i по природе носителя i -й формы взаимодействия, применяя для обозначения элементарной работы, зависящей от характера (пути) процесса, знак неполного дифференциала d . Введем в рассмотрение радиус-вектор r_{ik} этих объектов приложения сил F_{ik} . Тогда суммарная работа в результате силового воздействия i -го рода на систему в целом будет складываться из элементарных работ $dW_{ik} = F_{ik}dr_{ik}$ такого воздействия на каждую k -ю частицу [2]:

$$dW_i = \sum_k F_{ik}dr_{ik}.$$

Элементарная работа dW_{ik} будет различна в зависимости от направления элементарных сил F_{ik} и вызванных ими элементарных перемещений dr_{ik} . Система частиц в целом в каждый момент времени характеризуется результирующей силой i -го рода $F_i = \sum_k F_{ik}$, вызывающей результирующее перемещение системы в целом $dR_i = \sum_k dr_{ik}$. На основе анализа протекания реальных процессов постулируется аксиома неоднородности: по отношению к результирующей силе F_i и перемещений dR_i система всех частиц делится на две части, одна из которых имеет результирующие F_i и dR_i , а другая не имеет, например, из-за хаотичности смещений частиц r_{ik} под действием сил F_{ik} . Согласно принятой аксиоме, суммарная работа всех частиц системы всегда удовлетворяет неравенству:

$$\sum_k F_{ik}dr_{ik} \geq R_i dR_i = \left(\sum_{k'} F_{ik'} \right) \left(\sum_{k'} dr_{ik'} \right), \quad (3)$$

где k' — номера тех частиц, для которых существует результирующая векторов смещений и сил. Это значит, что работа всех частиц системы может быть представлена в виде суммы:

$$\sum_k F_{ik}dr_{ik} = \sum_{k''} F_{ik''}dr_{ik''} + F_i dR_i, \quad (4)$$

где k'' — номера тех частиц, для которых отсутствуют результирующие сил и перемещений частиц.

Если учесть, что каждая частица совершает работу не только под действием силы, но и под действием момента этой силы M_{ik} при повороте частицы на угол φ_{ik} , то соотношение (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} & \sum_k F_{ik}dr_{ik} + \sum_k M_{ik}d\varphi_{ik} = \\ & = \sum_{k''} F_{ik''}dr_{ik''} + \sum_{k''} M_{ik''}d\varphi_{ik''} + F_i dR_i + M_i d\varphi_i \end{aligned} \quad (5)$$

Данное соотношение дополняет (4) учетом в аксиоме неоднородности разбиение силовых диполей на упорядоченные и неупорядоченные. Таким образом, аксиома неоднородности приобретает окончательную формулировку: термодинамическая система с макроскопической точки зрения состоит из частиц, участвующих в трех видах движения: беспорядочном (в целом покоя), поступательном и вращательном.

В зависимости от наличия или отсутствия результирующей сил и перемещений частиц может иметь место несколько характерных ситуаций при обсуждении которых для простоты будем опускать упоминание о действии моментов сил (диполей) [2]:

1. Элементарные силы F_{ik} вызывают перемещения dr_{ik} одного знака у объектов их приложения, т.е. изменяется положение радиуса-вектора dR_i всей совокупности k -х объектов приложения элементарных сил F_{ik} . Это возможно, когда система однородна и перемещается как единое целое. Именно такую работу совершают механические системы и технические устройства (машины), предназначенные для целенаправленного преобразования одних видов энергии в другие. Такую работу обычно называют полезной внешней или технической. Однако в общем случае такую работу совершают не только технические устройства, но и химические, биологические, астрофизические и другие системы, поэтому для такой работы удобнее ввести общий термин “упорядоченная работа” и обозначать верхним индексом “Т” — техническая:

$$dW_i^T = F_i dR_i. \quad (6)$$

2. Упорядоченная работа совершается и в том случае, когда вся система в целом неподвижна, а существует лишь относительное однонаправленное смещение dr_{ik} ее элементов относительно начального равновесного состояния. Это происходит при перераспределении k -х веществ в многокомпонентной системе, положительных и отрицательных зарядов или полюсов электрических диполей, полюсов магнитных диполей, импульсов, электронов и “дырок” в полупроводниках и других энергоносителей между частями изначально однородной системы. При этом силы F_{ik} вызывают смещения dr_{ik} противоположного знака и сумма

$\sum_k \mathbf{F}_{ik} d\mathbf{r}_{ik}$ разбивается на две части, имеющие одинаковый знак величин \mathbf{F}_{ik} и $d\mathbf{r}_{ik}$, что дает отличную от нуля результирующую силу \mathbf{F}_i . Тогда работа i -го рода над системой в целом определяется тем же соотношением (5), т.е. имеет векторное происхождение. Таким образом, при совершении упорядоченной работы изменяется положение либо центра масс системы в целом, либо центр каждого ее энергоносителя в отдельности (заряда, импульса, энтропии и т.п.), т.е. изменяется лишь внутренняя энергия системы.

3. Элементарные объекты под действием сил \mathbf{F}_{ik} двигаются хаотично, т.е. перемещения $d\mathbf{r}_{ik}$ не однонаправлены. Упорядоченное движение k -х объектов отсутствует, т.е. $d\mathbf{R}_i = 0$. Равнодействующей силы нет, однако в целом работа совершается: $dW_i = \sum_{k^n} \mathbf{F}_{ik} \cdot d\mathbf{r}_{ik} \geq 0$. Такого рода работа на-

зывается *неупорядоченной* и обозначается W^n . Она не имеет результирующей силы, т.е. для нее не работает правило (6). Можно сказать, что неупорядоченная работа имеет скалярное происхождение. Примером такой работы является работа $p dV$, совершаемая при всестороннем сжатии или расширении газа в свободное пространство. Локальное давление p можно рассматривать как механическую силу, действующую на элемент df замкнутой поверхности системы по нормали к этому элементу. Очевидно, что результирующая сила давления на всю поверхность однородной системы равна нулю $\mathbf{F}_p = 0$, т.к. работа всестороннего расширения (сжатия) не связана с изменением положения тела как целого: $d\mathbf{R}_f = 0$. Эту неупорядоченную работу системы в целом можно выразить как произведение двух скалярных величин, одна из которых характеризует интенсивность Ψ_i общего хаотического движения i -го рода, а вторая – изменение $d\Theta_i$ i -й экстенсивной характеристики системы в результате внутреннего силового взаимодействия i -го рода: $dW_i^n = \Psi_i d\Theta_i$. Здесь Ψ_i – обобщенный потенциал, являющийся интенсивной величиной (абсолютная величина скорости v , абсолютная температура T , давление p , электрический потенциал ϕ , химический потенциал k -го вещества μ_k и т.п.); $d\Theta_i$ – изменение соответствующей экстенсивной координаты состояния системы в целом (количество движения Mv , энтропия S , объем V , заряд Θ_e , масса k -го компонента M_k и т.п.).

4. Промежуточное положение между этими двумя видами работ занимает *работа диссипативного характера* W^d . Эта работа совершается упорядоченными силами \mathbf{F}_i против так называемых “сил рассеяния”, не имеющих результирующей

вследствие их хаотической направленности. Диссипативная работа носит смешанное скалярно – векторное происхождение, т.е. сопровождается переходом упорядоченных форм энергии в неупорядоченные (и обратно).

Общим выводом из рассмотренных ситуаций является то, что работа одного и того же силового воздействия i -го рода может быть как упорядоченной, так и неупорядоченной в зависимости от того, имеется или нет у преодолеваемых сил результирующая. Она может быть также внешней или внутренней в зависимости от происхождения приложенной силы, полезной или диссипативной в зависимости от целенаправленности процесса. Отсюда следует, что одна и та же i -я форма внутренней энергии U_i ($U = \sum_i U_i$) изменяется в результате совершения над системой как упорядоченной, так и неупорядоченной работы. При этом неупорядоченная работа всегда связана с переносом энергии в одной и той же форме, а упорядоченная – с ее превращением (например, кинетической в потенциальную для механических сил). Таким образом, аксиома неоднородности, выраженная в виде соотношения (5) с учетом $dW_i^n = \Psi_i d\Theta_i$ и $dU = \sum_i dU_i$, соответствует уравнению сохранения и превращения энергии в виде:

$$dU = \sum_i dU_i = \sum_i \Psi_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i d\mathbf{R}_i + \sum_i M_i d\phi_i, \quad (1, 2, \dots, n), \quad (7)$$

где Ψ_i – аналог обобщенного потенциала (2), а вся внутренняя энергия U становится общей мерой всех видов работы, которые может совершить система (упорядоченных и неупорядоченных). Например, тепловая форма энергии U_T входит одним из слагаемых в сумму (6) изменений различных форм энергии U_i , а соответствующий экстенсивный энергоноситель тепловой энергии $\Theta_T = S$ – энтропия становится обычным термодинамическим импульсом, утративший свои векторные свойства в результате хаотического теплового движения. Аналогичные импульсы с утраченными векторными свойствами возникают у всех остальных форм энергии. Следовательно, *энтропия характеризует только одну (тепловую) форму движения и никак не может быть обобщенной характеристикой внутренней энергии всей системы, как это обычно принято в классической термодинамике.*

Вышесказанное позволяет ввести классификацию работ, показанную на рис. 1. Видно, что работа одного и того же i -го рода может быть как упорядоченной, так и неупорядоченной (в зависимости от того, имеется или нет у преодолеваемых сил результирующая); она может быть также внешней или внутренней (в зависимости от места

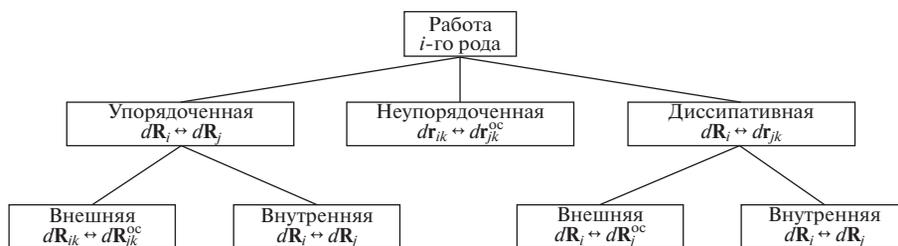


Рис. 1. Классификация работ в неравновесных системах [2].

приложения силы), полезной или диссипативной (в зависимости от целенаправленности процесса). Факт наличия энергопревращения в процессах совершения упорядоченной работы отражен здесь сменой индекса i на $j = 1, 2, \dots, n$ в соответствии с изменением природы преодолеваемых сил. Совершение внешней работы (против сил окружающей среды) отмечено верхним индексом “ос”. Эта работа сопровождается передачей части энергии в измененной форме другим телам (окружающей среде). Внутренняя работа оставляет энергию системы неизменной и сопровождается ее превращением из одной формы в другую (как это происходит в колебательных процессах или в циклических химических реакциях типа Белоусова–Жаботинского).

Понимание принципиального различия упорядоченной и неупорядоченной работы приводит к выводу, что одна и та же i -я форма внутренней энергии U_i пространственно неоднородной системы может быть изменена в результате совершения над ней как той, так и другой работы, поэтому число степеней свободы такой системы (т.е. число независимых процессов, которые могут протекать в ней) *удваивается* по сравнению с однородной (внутренне равновесной) системой. Это явно отражает выражение обобщенного закона сохранения и превращения энергии в виде (7). Такая запись закона сохранения энергии придает ей простой и ясный изначальный смысл способности системы к совершению работы, причем такой смысл был утрачен в прошлом на стадии введения в термодинамику понятий теплоты и внутренней энергии.

В равновесных (однородных) системах выражение (6) естественно переходит в основное уравнение классической термодинамики поливариантных открытых систем в виде обобщенного соотношения Гиббса: $dU = \sum_i \Psi_i d\Theta_i$. Все процессы такого рода характеризуют перенос энергии в одной и той же i -й форме без ее превращения. Напротив, силы F_i их моменты M_i , смещения поступательные R_i и их углы поворота φ_i в выражении (7) являются дополнительными параметрами, отсутствовавшими в равновесной термодинамике, а

суммы $\sum_i F_i dR_i$ и $\sum_i M_i d\varphi_i$ характеризуют процесс превращения энергии.

Как видно, соотношение (7) получено на основе аксиомы неоднородности и эвристических (правдоподобных) рассуждений, однако нетрудно показать, что оно переходит в строгое математическое тождество. Для этого достаточно сравнить положение центра какого-либо параметра Θ_i в равновесном R_{i0} (с плотностью ρ_{i0}) и произвольном неравновесном R_i (с плотностью ρ_i) состояниях:

$$R_i = (1/\Theta_i) \int_V \rho_i r dV; \quad R_{i0} = (1/\Theta_i) \int_V \rho_{i0} r dV.$$

Отсюда ясно, что удаление системы от однородного (внутренне равновесного) состояния сопровождается возникновением смещения $\Delta R_i = R_i - R_{i0}$ и соответствующего “момента распределения” Z_i параметра Θ_i :

$$Z_i = \Theta_i (R_i - R_{i0}) = \int_V (\rho_i - \rho_{i0}) r dV,$$

характеризующего неоднородное состояние системы в целом. Полная производная по времени от этого параметров $J_i = dZ_i/dt = \Theta_i dR_i/dt = \Theta_i \bar{v}_i$, называемая *обобщенным потоком*, имеет смысл импульса энергоносителя Θ_i . Ниже будет показано, что частная производная от внутренней энергии U системы по этому параметру определяет *обобщенную силу* $X_i = ((\partial U / \partial Z_i)_{\Theta_i})$. Важно подчеркнуть, что обобщенные силы X_i и потоки J_i отличаются от таковых в термодинамике необратимых процессов (ТНП) тем, что они реальные, а не полученные на основе “производства энтропии”. Для их определения не надо прибегать к понятию энтропии и их можно измерять непосредственно с помощью контрольно-измерительных приборов.

Появление в неравновесной системе смещения $\Delta R_i = R_i - R_{i0}$ можно наблюдать при возникновении в неподвижной жидкости подвижных элементов из-за механического перемешивания в калориметре Джоуля с мешалкой, приводящего к нагреванию жидкости в результа-

те преобразования механической энергии в тепловую при установлении механического эквивалента теплоты (Дж. Джоуль, 1843) [1]. Наблюдение процессов отклонения системы от равновесия ведется в абсолютной системе отсчета, где за начало отсчета принимается равновесное состояние системы, при котором никакие процессы невозможны. При этом сам объект исследования вместе с окружающей средой объединяется в единую систему, которая в таком расширенном состоянии принимается изолированной и замкнутой. В абсолютной системе отсчета для любого объекта исследования $\mathbf{R}_{i0} = 0$, а радиус-вектор \mathbf{R}_i смещения центра каждого энергоносителя Θ_i совпадает с его отклонением от равновесного значения. При этом параметр \mathbf{Z} становится произведением количества энергоносителя Θ_i на вектор смещения \mathbf{R}_i ($\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i$). Например, для механической системы $\mathbf{Z}_m = M\mathbf{R}$, где M – масса системы, \mathbf{R} – вектор смещения центра масс. Как видно, параметры неоднородности \mathbf{Z}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) определены через интегральный оператор по объему индивидуальной области V и относятся к классу обобщенных функций со специальными свойствами [3–5]. В отличие от однородных обобщенных функций равновесной термодинамики, эта функция позволяет описывать неоднородные (внутренне неравновесные) системы благодаря двум ее замечательным свойствам: 1) неаддитивность по отношению к объему V области в силу зависимости средней плотности ρ_{i0} от V для неоднородной системы; 2) $\mathbf{Z}_i \rightarrow 0$ при $V \rightarrow 0$ ($\rho_i \rightarrow \rho_{i0}$). Это значит, что протекание самопроизвольных природных процессов релаксации соответствуют самопроизвольному обращению в нуль параметров \mathbf{Z}_i , так что для характеристики диссипативных процессов излишне прибегать к понятию энтропии и принципу возрастания энтропии.

Обобщенная функция \mathbf{Z}_i , являющаяся функцией области, играет роль, аналогичную дельта-функции Дирака в теоретической физике, построенной на понятии функции области. Последняя была введена Дираком с целью “легализации” понятия точечной массы и точечного заряда. Обобщенная \mathbf{Z} – функция и ее дифференциал $d\mathbf{Z}$ вводятся для “легализации” понятия протекания равновесного или неравновесного процессов, а также скрытых процессов преобразования энергии в неоднородных (внутренне неравновесных) средах. Параметр неоднородности \mathbf{Z} есть функция области $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}(V)$, а определяющий ее интеграл можно понимать не как интеграл Римана, а как интеграл Лебега по областям V с различными значениями $\rho_{i0} = \rho_{i0}(V)$ [3–5].

Если записать полный дифференциал функций $\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ в абсолютной системе отсчета

$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{R}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{R}_i$, то это разложение соответствует разделению всех процессов на равновесные и неравновесные. Более того, оно позволяет различать процессы между собой. В этом нетрудно убедиться, если представить дифференциал смещения $d\mathbf{R}_i$ в виде суммы произведения скаляра \mathbf{R}_i на единичный вектор \mathbf{e}_i в направлении удлинения вектора \mathbf{R}_i , и дифференциала $d\mathbf{e}_i$ как векторного произведения $d\mathbf{e}_i = d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{e}_i$, где $\boldsymbol{\varphi}_i$ – угол поворота вектора \mathbf{e}_i . В результате получим

$$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{R}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{S}_i + \Theta_i R_i [d\boldsymbol{\varphi}_i \times \mathbf{e}_i], \quad (8)$$

где $\mathbf{S}_i = \mathbf{e}_i \mathbf{R}_i$ – вектор удлинения перемещения. Дифференциал $d\mathbf{Z}_i$, записанный для системы в целом, следует отличать от дифференциала радиус-вектора частицы сплошной среды, определяемого в модели сплошной среды по теореме Коши–Гельмгольца [6]. Согласно (8) полный дифференциал функции \mathbf{Z}_i отражает различие между тремя группами независимых процессов: *равномерных* $d\Theta_i$, *перераспределения* $d\mathbf{S}_i$ и *переориентации* $d\boldsymbol{\varphi}_i$. С учетом (8) внутренняя энергия U системы, как функция ее состояния, в общем случае становится функцией трех независимых аргументов $U = U(\Theta_i, \mathbf{S}_i, \boldsymbol{\varphi}_i)$, а ее полный дифференциал выражается как

$$dU = \sum_i (\partial U / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_i (\partial U / \partial \mathbf{S}_i) d\mathbf{S}_i + \sum_i (\partial U / \partial \boldsymbol{\varphi}_i) d\boldsymbol{\varphi}_i \quad (9)$$

или с учетом обозначений:

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial \Theta_i) &\equiv \bar{\Psi}_i, & (\partial U / \partial \mathbf{S}_i) &\equiv \mathbf{F}_i, \\ (\partial U / \partial \boldsymbol{\varphi}_i) &\equiv \mathbf{M}_i, \end{aligned}$$

принимает вид тождества:

$$dU \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i d\mathbf{S}_i + \sum_i \mathbf{M}_i d\boldsymbol{\varphi}_i, \quad (10)$$

где $\bar{\Psi}_i$ – интенсивная величина в виде усредненного обобщенного потенциала (абсолютной температуры T , давления p , химического потенциала μ_k , электрического ϕ , гравитационного ψ_g и др. потенциалов); \mathbf{F}_i – силы в их обычном (ньютонском) понимании; \mathbf{M}_i – моменты этих сил, т.е. соответствующие интенсивные характеристики процессов трех типов: равномерных, перераспределения и переориентации.

Аналогия между выражением аксиомы неоднородности (7) и тождеством (10) очевидна. В результате аксиома неоднородности (7) получает аналитическое подтверждение в виде математического тождества (10), которое представляет собой выражение обобщенного закона сохранения и превращения энергии.

С введением времени t в качестве физического параметра, тождество (10) приводится к виду, содержащему полные производные по времени от всех параметров состояния:

$$dU/dt \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i/dt + \sum_i F_i v_i + \sum_i M_i \omega_i, \quad (11)$$

где $v_i \equiv e_i R_i/dt$ – поступательная скорость переноса центра энергоносителя Θ_i ; $\omega_i \equiv d\phi_i/dt$ – угловая скорость его переориентации (или вращения). В частном случае, когда параметр Θ_i имеет смысл массы системы, величины v и ω характеризуют ее линейную и угловую скорость ее как целого. В соответствии с аксиомой неоднородности соотношение (11) показывает, что в каждый фиксированный момент времени t неоднородная термодинамическая система всегда включает в себя подсистему в виде «мгновенно твердого» тела, скорость любой точки которого складывается из поступательной скорости и угловой скорости вращения вокруг мгновенного центра инерции тела [7]. Авторы [7] отмечают, что перенос начала координат наблюдателя в центр инерции механической системы предпочтителен для анализа системы в целом. Энергодинамика идет дальше и переносит начало координат наблюдателя в равновесное или стационарное состояние термодинамической системы. Такое рассмотрение системы в целом, в которой действуют обобщенные силы и потоки, особенно полезно тогда, когда целесообразно избежать излишнего переопределения механической системы параметрами состояния элемента сплошной среды, затрудняющего решение поставленной задачи. Заметим, что в ТНП теорию сплошной среды иногда называют “теорией поля” [8], которая на самом деле только привлекается для формулировки модели сплошной среды в качестве удобного формального математического аппарата [6].

Упорядоченной силе F_i в ее общефизическом понимании соответствует обобщенная сила X_i , которая определяется как частная производная от внутренней энергии U по параметру Z_i при условии постоянства Θ_i , т.е.

$$X_i = (\partial U/\partial Z_i)_{\Theta_i} = (1/\Theta_i)(\partial U/\partial R_i), = F_i/\Theta_i. \quad (12)$$

Обобщенная сила X_i имеет смысл удельной силы внутренних напряжений

$$X_i = -\nabla \psi_i = -\nabla \rho_{ui}, \quad F_i = (\partial U/\partial R_i), \quad (13)$$

где $\rho_{ui} = \psi_i = dU_i/dM$ – плотность i -й формы энергии U_i или ее локальный потенциал. Связь (12) величин X_i и F_i позволяет выразить закон сохранения и превращения энергии в свернутом виде, эквивалентном (11) [2]:

$$dU/dt = \sum_i \bar{\Psi}_i J_i + \sum_i X_i J_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (14)$$

где $J_i = d\Theta_i/dt$ – скалярный поток i -го энергоносителя (обобщенный скалярный поток, соответствующий понятию “расход”);

$$J_i = \int_V j_i dV = \int_V \rho_i v_i dV = \Theta_i \bar{v}_i = \Theta_i (dR_i/dt) = dZ_i/dt \quad (15)$$

– векторный поток i -го энергоносителя (обобщенный направленный поток, соответствующий понятию его импульса $\theta_i v_i$); $v_i = dR_i/dt$ – среднее значение скорости энергоносителя Θ_i для системы в целом.

Аналитическое выражение закона сохранения и превращения энергии в форме (11) или (14) следует также из представления его в виде, предложенном Н. Умовым (1873) [7]

$$dU/dt = -\oint_f j_e df = -\int_V \nabla j_e d\tau, \quad (16)$$

где V – фиксированный в пространстве объем, ограниченный поверхностью f , j_e – плотность потока энергии через векторный элемент df поверхности с нормалью n . Формулировка закона исходит из принципа близкодействия, согласно которому энергия системы U не просто исчезает в одних точках пространства и возникает в других, а переносится через границы системы какими-либо материальными носителями Θ_i ($i = 1, 2, \dots, n$), число которых определяется уровнем наших знаний о процессе. Под энергоносителем понимается экстенсивный параметр Θ_i : масса M , количество k -го вещества в виде N_k молей ($k = 1, 2, \dots, m$), его масса M_k , заряд Q_e , энтропия S , количество движения Mv , количество движения k -го вещества $M_k v_k$ и т.п. Поток энергии j_e через границы системы складывается из потоков энергии j_{ei} всех i -х энергоносителей Θ_i , каждый из которых, в свою очередь, выражается произведением потока самого i -го материального энергоносителя $j_i^e = \rho_i v_i$ на его потенциал $\psi_i = dU_i/dM$ (удельную энергию)

$$j_e = \sum_i j_{ei} = \sum_i \psi_i j_i^e, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (17)$$

где U_i – парциальная энергия i -й формы движения, $\rho_i = d\Theta_i/dV$ – плотность i -го энергоносителя; v_i – локальная скорость его переноса через границы системы. Подставляя (17) в (16) и учитывая, что

$$\nabla(\psi_i j_i) = \psi_i \nabla j_i^e + j_i^e \nabla \psi_i,$$

получим выражение закона сохранения энергии (2) в развернутом виде:

$$dU/dt = -\sum_i \int_V \psi_i \nabla j_i^e dV - \sum_i \int_V j_i^e \nabla \psi_i dV. \quad (18)$$

В первой сумме справа вынесем за знак интеграла некоторое среднее значение $\bar{\psi}_i$ локального потенциала ψ_i , а во второй – среднее значение X_i градиента потенциала $\nabla\psi_i$. Тогда, сохраняя принятое в термодинамике правило знаков для теплоты и работы (подведенная к системе теплота и совершенная ею работа считаются положительными), интегральную форму закона сохранения энергии (15) можно выразить параметрами неравновесной системы в целом, как это принято в термодинамике:

$$dU/dt = \sum_i \bar{\psi}_i J_i + \sum_i X_i J_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (19)$$

что эквивалентно соотношению (14). Таким образом, на основании аксиомы неоднородности (7) для закона сохранения и превращения энергии получена аналитическая форма его выражения в виде (11), (14) или (19), которую можно рассматривать как обобщение соотношений Гиббса (1) и (2) на неоднородные (внутренне неравновесные) системы.

Силы F_i или $X_i = F_i/\Theta_i$ выражаются через внутренние параметры состояния системы и поэтому также являются параметрами ее состояния. Этим они отличаются от сил реакции типа сил инерции Ньютона, которые возникают только в процессе ускорения и потому являются функциями процесса, а не состояния. Определенные таким образом силы относятся к внутренним напряжениям, являясь причиной, а не следствием возникновения в системе процессов релаксации, поэтому их можно назвать *активными*. В этом их отличие от “термодинамических” сил, вводимых в теории необратимых процессов [8], исходя из выражения для скорости возникновения энтропии $d_i S/dt$. Последние имеют не только иное аналитическое выражение, но и смысл сил реакции, исчезающих при отсутствии процесса релаксации. Введенная здесь сила $F_i = \Theta_i X_i$ внутренних напряжений i -го рода определена как градиент (14) от энергии системы в целом по отношению к смещению R_i или как полная производная от i -ой парциальной энергии U_i по этому смещению $F_i = dU_i/dR_i$. Тем самым она приобретает обобщенный смысл, т.е. не зависит от выбора той или иной конкретной модели внутренних напряжений, как это делается в модели сплошной среды [6] или в процедуре их определения через производство энтропии [8, 10–11].

Из обобщенного закона сохранения и превращения энергии, аналитически выраженного в виде (11), и связи (12), (13) между силами X_i и F_i следует, что в любых реальных системах всегда совершается внутренняя работа, элементарные количества которой определяются двояким образом $dW_i^T = F_i dR_i = X_i dZ_i$. Такие работы связаны с превращением энергии и называются упорядо-

ченными (полезными или техническими) [2]. На практике они широко применяются и исследуются в механике, энергетике, электродинамике, теплотехнике и во многих других дисциплинах, оперирующих понятием силы. Они являются количественными мерами процессов превращения различных видов энергии из одной формы в другую. Однако при обработке экспериментальных данных обычно исходят из традиционных представлений об однородной (внутренне равновесной) системе, в которой происходит только перенос энергии. Ясно, что корректный анализ и расчет подобных процессов невозможны без учета превращения энергии.

Теперь внутренняя (собственная) энергия U становится количественной мерой всех видов работы, которые может совершить пространственно неоднородная изолированная система. Такое ее понимание очень близко к данному К. Максвеллом определению энергии как “суммы всех действий, которые может оказать система на окружающие ее тела” [12]. Оно позволяет устранить известную неопределенность понятия энергии как “одного из семи интегралов движения” (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц) [13], когда “мы не можем сказать об энергии ничего сверх того, что существует нечто, остающееся неизменным” (А. Пуанкаре) [14], а закон ее сохранения – “формулой для расчета определенных численных величин” (Р. Фейнман) [15].

Сформулированные здесь аксиома неоднородности и аналитическая форма обобщенного закона сохранения и превращения энергии имеют далеко идущие последствия при анализе природных и технологических процессов, которые подробно рассмотрены в [2, 3]. Они позволяют корректно учитывать термодинамические закономерности при анализе природных и технологических процессов. Однако, эта форма выражения энергетического закона до сих пор не находила применения в механике сплошной среды, которая традиционно строится на трех законах Ньютона, инерциальной системе отсчета, соотношении Гиббса для открытых равновесных систем и законе сохранения энергии без учета ее превращения в другие формы. В результате оказалось, что многие природные эффекты невозможно описать методами традиционной механики, а все попытки как-то их осмыслить и объяснить отвергались официальной наукой. Поэтому представляет интерес рассмотреть то новое, что вносит сформулированный закон прежде всего в механику.

1. Учет термодинамических закономерностей в механике сплошной среды обычно сводится к формулировке теоремы живых сил, уравнения сохранения энергии для однородных сред в виде уравнения притока тепла и использования гипотезы локального равновесия [6]. Такой учет явля-

ется неполным, т.к. принимается во внимание только перенос энергии без учета ее превращения, хотя этот закон экспериментально был установлен давно [1]. Поэтому корректное использование закона сохранения энергии с учетом ее превращения актуально как в механике сплошной среды, так и в других дисциплинах. Попытка учесть неоднородность сплошной среды содержится в [10–11], однако она касается только многофазных сред, состоящих из однородных составляющих фаз, и основана на гипотезе локального равновесия и нахождении диссипативной функции в виде производства энтропии. В механике сплошной среды постулируется уравнение движения индивидуального объема V среды, ограниченного замкнутой поверхностью f и движущегося вдоль пути центра масс [6]:

$$\frac{d}{dt} \int_V \mathbf{v} \rho d\tau = \int_V \mathbf{F} \rho d\tau + \oint_f \mathbf{p}_n df, \quad (20)$$

где \mathbf{F} – внешняя далекодействующая объемная сила; \mathbf{p}_n – вектор плотности поверхностной силы, определяемый на основе модели внутренних поверхностных напряжений Коши [16]. Однако постулируемая модель не охватывает все возможные виды внутренних напряжений, возникающих в сплошной среде. Например, явно не учитывается внутренняя сила противодействия действию внешней далекодействующей силе \mathbf{F} . Уравнение (20) исходит из ньютоновского понимания силы, сформировавшегося в те времена, когда понятия энергии вообще не существовало. Здесь принят дедуктивный подход к введению сил в механику сплошной среды, не связанный с постулированием конкретной модели внутренних напряжений и учитывающий закон сохранения и превращения энергии.

2. Вместо ньютоновской неоднозначной трактовки силы (с одной стороны как функции *инерционного процесса*, а с другой – как функции *состояния системы двух гравитирующих тел*) обобщенный энергетический закон, выраженный в виде (11), (14) или (19), дает однозначное определение силы как градиента соответствующей формы энергии (13). Это значит, что напряженность силового поля любого независимого процесса выражается градиентом от энергии U системы в целом по величине ее смещения \mathbf{R}_i от равновесия или полной производной по \mathbf{R}_i от парциальной энергии U_i системы, т.е. потенциалом $\psi_i = dU_i/dM$. Другими словами, она целиком определяется пространственной неоднородностью распределения материального энергоносителя Θ_i , определяющего этот процесс. Отсюда следует принципиальное положение, что любые силовые поля порождены не самими массами, зарядами или токами, а их неравномерным распределением в пространстве, т.е. наличием энергоносителей яв-

ляется лишь необходимым, но не достаточным условием возникновения сил и процессов. Необходимым и достаточным условием возникновения сил и природных процессов является именно неравномерность распределения энергоносителя в пространстве. Поэтому любое силовое поле (гравитационное, тепловое, электрическое, магнитное и т.п.) представляет собой не физическую реальность (как это сейчас принято считать), а абстрактное математическое понятие, вводимое для характеристики указанной неравномерности. В данном подходе механические, тепловые, химические, электрические, магнитные, гравитационные, гидродинамические и т.п. силы \mathbf{F}_i получают единый смысл, единое математическое выражение и единую размерность, т.е. формулируется единый метод непосредственного нахождения обобщенных сил природных и технологических процессов. Немаловажно и то, что сама процедура нахождения обобщенных сил в виде градиентов парциальных энергий соответствующих степеней свободы системы существенно упрощается: для этого нет необходимости составлять и манипулировать уравнениями баланса массы, импульса и энергии, чтобы выделить члены с производством энтропии, как это делалось до сих пор [8, 10–11]. Тем самым открывается путь к детальной классификации разнообразных обобщенных сил и открытию новых видов сил в природе, например, гравитационной, лучевой (радиантной), электрической, магнитной, гироскопической и др. Всего на сегодня установлено около 30 видов таких сил [2].

3. Совмещение точки отсчета наблюдателя с положением равновесия термодинамической системы меняет обычные представления о механической системе, в которой различаются состояния абсолютного покоя (т.е. всякие процессы вырождены), и состояния движения: поступательного и вращательного. Равновесие поступательного движения характеризуется нулевой скоростью $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt = 0$; равновесие ускоренного поступательного движения в данном направлении – постоянной ненулевой скоростью $\mathbf{v} = \text{const} \neq 0$; равновесие вращательного движения – нулевой угловой скоростью $\boldsymbol{\omega} = d\boldsymbol{\varphi}/dt = 0$; равновесие ускоренного вращательного движения в данном направлении – постоянной ненулевой угловой скоростью $\boldsymbol{\omega} = d\boldsymbol{\varphi}/dt = \text{const} \neq 0$ относительно мгновенной оси вращения, ориентируемой в пространстве. В такой абсолютной системе отсчета движение – это изменение состояния покоя (т.е. процесс, протекающий в пространстве переменных смещений \mathbf{R}_i), а ускорение – это изменение состояния движения (т.е. процесс, протекающий в пространстве скоростей \mathbf{v}). Ускорить тело или материальную точку, не изменяя их положения $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ в пространстве, невозможно. При этом ускорение $\mathbf{a} = \mathbf{a}(\mathbf{r}, t)$ должно определяться выражением [2]

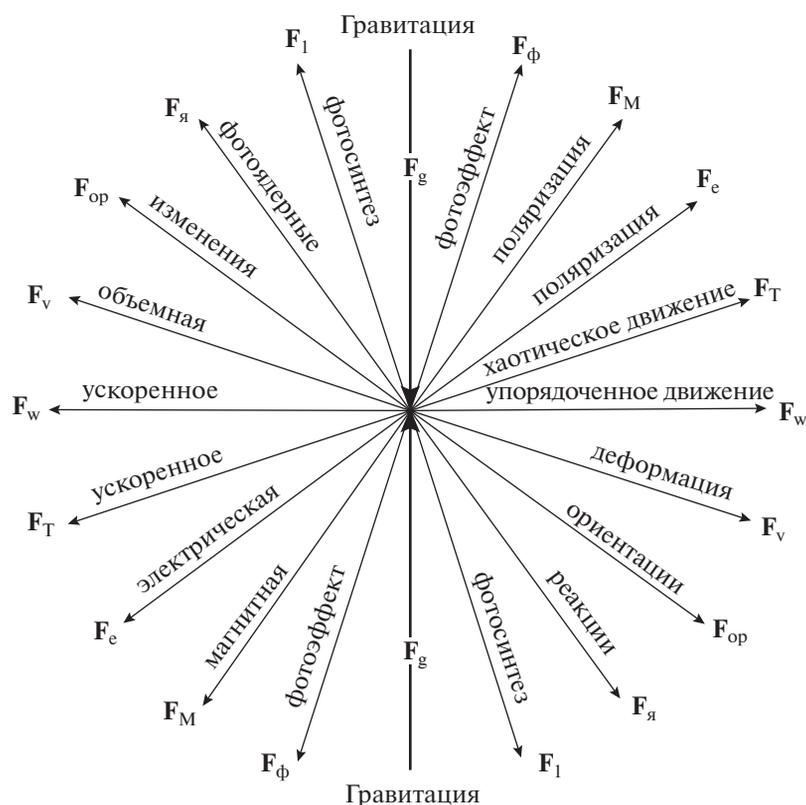


Рис. 2. Схема противодействия разнородных пар сил [2].

$$a \equiv dv/dt = (\partial v/\partial t)_R + (\partial v/\partial \mathbf{R}) d\mathbf{R}/dt = \mathbf{v}\nabla\mathbf{v}, \quad (21)$$

где \mathbf{R} – смещение центра массы частицы в абсолютной системе отсчета, а первое слагаемое, представляющее локальную составляющую ускорения частицы $(\partial v/\partial t)_R$ (при неизменном ее положении), не имеет никакого физического смысла и его можно опустить. Из определения (21) следует, что пространство, в котором ускорение возможно в любой точке, не может быть однородным (где $\nabla\mathbf{v} = 0$) и пустым (где $\rho = 0$), как это принято в современной механике. В случае поступательного движения ускоряющая сила равна и противоположна силе инерции \mathbf{F} и определяется как градиент кинетической энергии $M\mathbf{v}^2/2$ такого движения $\partial(M\mathbf{v}^2/2)/\partial\mathbf{R} = M\mathbf{v}\nabla\mathbf{v} = M\mathbf{a}$, что совпадает с (13). Таким образом, ньютоновское определение ускоряющей силы с рассматриваемых позиций представляет собой частный случай обобщенного определения силы как меры действия, направленного на удаление механической системы от равновесного состояния (т.е. от равномерного распределения скоростей по объему системы). То же самое относится и к вращательному ускорению $d\omega/dt$. Равномерному вращательному движению при $\omega = \text{const}$ соответствует неизменная кинетическая энергия $E_{\text{вр}} = I\omega^2/2 = \text{const}$, где $I\omega$ –

момент инерции системы как целого, градиент которой равен нулю, т.е. при постоянстве угловой скорости нет затраты работы, как это имеет место при поступательном ускорении.

4. В предлагаемом подходе все силы \mathbf{F}_i и их моменты \mathbf{M}_i – внутренние, являющиеся следствием напряженного состояния самой системы (т.е. активные) и служащие его мерой. В этом случае имеет значение только наличие или отсутствие результирующей $\mathbf{F} = \sum_i \mathbf{F}_i$. При этом трансформируется и 3-й закон Ньютона, согласно которому “действию всегда соответствует и равная реакция”, причем силы действия и противодействия лежат на одной прямой. Если обозначить активные силы и силы реакции как \mathbf{F}^a и \mathbf{F}^r , то это положение имеет вид $\mathbf{F}^a = -\mathbf{F}^r$. Однако в поливариантных системах имеется множество активных сил \mathbf{F}_i^a и сил реакций \mathbf{F}_j^r , причем в замкнутых системах их сумма всегда обращается в нуль. Это означает, что каждой активной силе \mathbf{F}_i^a противопоставит не одна, а нескольких сил реакции разного рода с результирующей \mathbf{F}_i^r [2]:

$$\mathbf{F}_i^a = -\mathbf{F}_i^r = -\sum_j \mathbf{F}_{ij}^r \quad (i, j = 1, 2, \dots, n), \quad (22)$$

где F_{ij}^r — силы реакции j -й природы, противодействующие активной силе F_i^a гласно третьему закону Ньютона, равновесие имеет место лишь тогда, когда силы действия F_i^a и противодействия F_i^r имеют одну и ту же природу. В противном случае возникает процесс превращения энергии i -го рода в j -ю форму, при котором их сумма остается неизменной: $F_i v_i + F_j v_j = 0$, что указывает на возможность существования “*веера*” *противодействующих сил* F_{ij}^r (рис. 2).

Наличие таких “разнородных” сил в какой-либо системе предопределяет “ветвление” траектории процесса преобразования энергии в пространстве переменных Θ_i , что порождает необратимость особого рода. Приходит более общее понимание необратимости как невозможности “вернуть всю природу в начальное состояние” [17]. Необходимо учитывать, что такая необратимость возникает и в том случае, когда механические силы консервативны и допускают обращение во времени. Она обусловлена тем, что одновременно обратить знак всех сил, сохранив при этом и соотношение сил, невозможно хотя бы в связи с повторным ветвлением траектории от каждой такой “обращенной” силы. Это говорит о необходимости принимать во внимание все виды необратимости в механике, несмотря на то, что исследуемые системы консервативны.

5. В механике, базирующейся на законах Ньютона, выпадает из внимания взаимопревращение импульсов. При анализе превращения энергии в законе сохранения энергии в виде (14) или (19) учитываются только члены, содержащее обобщенные силы X_i и потоки J_i , возникающие в системе при ее смещении относительно равновесия:

$$dU/dt = \sum_i X_i J_i = 0, \tag{23}$$

откуда энергия системы в текущем неравновесном состоянии выражается интегралом: $U = \sum_i \int X_i J_i dt + U_0$, где U_0 — энергия системы в однородном (внутренне равновесном) состоянии.

Слагаемые равенства (23) выражают мощность процесса преобразования одной формы энергии в другую. При этом с исчезновением силы X_i обращается в нуль и поток J_i , являющийся обобщенным импульсом $\Theta_i v_i$. Следовательно, уравнение (23) отражает взаимопревращение не только энергии, но и импульсов в изолированной системе. Из него видно, что импульсы различных форм энергии в общем случае не сохраняются, как и сами энергоносители Θ_i . Нагляднее всего это проявляется у энтропии, которая возрастает в процессах диссипации в изолированных системах, а

также у чисел молей N_k k -х веществ, изменяющихся в ходе химических реакций. Так же ведут себя и импульсы поступательного $P' = Mv$ и вращательного $P'' = M[\omega r]$ движения как различные составляющие импульса внутреннего движения в системе, которые могут превращаться друг в друга. Традиционное выражение закона сохранения импульса остается в силе, если импульс P считать состоящим из двух составляющих P' и P'' , где P'' является моментом количества движения $L = (I\omega)\omega$. В таком случае становится очевидным, что для систем, включающих процессы вращения, в действительности законы Ньютона постулируют постоянство суммарного количества поступательно и вращательного движения: $Mv + (I\omega)\omega = const$, а не каждого из них в отдельности. Таким образом, обобщенный закон сохранения и превращения энергии обнаруживает возможность нарушения закона сохранения импульса механического движения в случаях превращения энергии в другие ее формы. Это свидетельствует о принципиальной возможности самопроизвольного возникновения внутреннего относительного движения (самодвижения) в механических внутренне неравновесных изолированных (замкнутых) системах, что обычно отвергается и объявляется не соответствующим законам природы.

6. В релаксирующей системе ее смещение относительно равновесия стремится к нулю и при наличии внешнего принуждения принимает минимальное возможное значение, что отражается выражением

$$U = \sum_i \int X_i J_i dt = \sum_i \int X_i dZ_i \rightarrow 0. \tag{24}$$

Это соотношение представляет собой обобщение вариационного принципа наименьшего действия (ПНД) в механике. Оно отражает то обстоятельство, что релаксирующая система “выбирает” из всех возможных траекторий движения системы ту, при которой она остается наиболее близкой к равновесию ($Z_i = \min, R_i = \min$). Например, при движении сплошной среды жидкости $X_i = -\nabla v$, $dZ_i = P dt$. Тогда (24) приобретает смысл минимума кинетической энергии U^k потока, включающей в себя и турбулентную составляющую, что снимает с ПНД покров “тайнственности”. Принцип (24) имеет универсальный характер и справедлив не только для механического движения, но для процессов любой другой природы. Он не мог быть получен в рамках представлений, основанных на понятии энтропии, и справедлив для консервативных и неконсервативных систем, поскольку любая необратимость, как показано выше, описывается обобщенными Z -функциями.

7. При новом подходе существенно изменяется организация самого научного исследования на

базе изложенного объединения механики и термодинамики. Чтобы в этом убедиться достаточно сравнить этапы решения типовой естественно-научной проблемы традиционным методом и предлагаемым подходом. *Традиционная методология*: механическое движение → динамика Ньютона → уравнения сохранения массы, импульса, момента импульса, заряда → инженерная задача (инерциальная система отсчета, пустое пространство без эфира как энергоносителя). *Новая методология*: фиксация условий равновесия системы в целом (в частности, механической) → закон сохранения и превращения энергии → выделение значимых парциальных энергий с учетом дополнительных условий однозначности → вариационный принцип наименьшего действия

$U = \sum_j \int X_j dZ_j \rightarrow \min \rightarrow$ движущие силы (учет существования реального носителя энергии вместо пустого пространства). Дополнительные условия однозначности включают: 1) уравнения баланса всех энергоносителей Θ_i и их смещений R_i от равновесия; 2) уравнения состояния; 3) уравнения переноса субстанций; 4) уравнения сохранения массы, импульса, момента импульса энергоносителей с учетом их взаимопревращения в изолированной системе [2, 3].

8. Важным результатом применения новой методологии научного исследования является уяснение того, что энергия может переноситься и преобразовываться не только известными энергоносителями Θ_i ($i = 1, 2, \dots, n$), относящимися к видимому нами веществу, но и любыми другими энергоносителями $\tilde{\Theta}_i$, ($i = 1, 2, \dots, k$), относящимися к субстанции, о которой можно судить лишь по косвенным признакам. Примером такого энергоносителя может служить электрический заряд, природа которого до сих пор не ясна. Другим таким энергоносителем может выступать светонесущая субстанция, которую так или иначе признавали многими предыдущими теориями, называя ее в разное время “эфиром”, “тонкой материей”, “скрытой массой”, “физическим вакуумом”, “полем”, “темной материей”, “темной энергией”. Обозначая через $\tilde{\Theta}$ количество этой скрытой субстанции, можно ввести ее плотность $\tilde{\rho} = d\tilde{\Theta}/dV$. Она всепроницаема, обладает единственной колебательной степенью свободы и соответствующая ей энергия гравитационная [2, 3]. Так как она всепроницаема и занимает 95% Вселенной, то ее взаимодействием с видимым веществом можно пренебречь. Если рассматривать все сущее как изолированную систему, то для нее нетрудно записать закон сохранения и превращения энергии в виде (11), (14) или (19). В принятой системе отсчета $\tilde{\rho}$ – отклонение плотности этой субстанции от ее равновесного значения. Тогда при отсут-

ствии силового взаимодействия этой субстанции с веществом в силу ее всепроницаемости должны выполняться законы сохранения ее количества, импульса и момента импульса [3]:

$$d\tilde{\rho}/dt = 0, \quad d(\mathbf{v}\tilde{\rho})/dt = 0, \quad d\tilde{M}/dt = 0.$$

Совместное решение первых двух уравнений, выполненное Н.А. Магницким, позволило ему построить математическую модель перехода скрытой субстанции в обычную материю в виде основных элементарных частиц (электрона, протона, нейтрона) с их структурными особенностями, а также атомов всех элементов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, не выходя за рамки классической механики [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована аксиома неоднородности природных объектов, позволяющая получить аналитическую форму закона сохранения и превращения энергии, пригодную для анализа природных и технологических процессов путем объединения методов механики и термодинамики. Переход от индуктивной аксиоматики к дедуктивной в механике сплошной среды открывает возможность решать задачи, которые до настоящего времени оставались проблематичными. Это свидетельствует о плодотворности синтеза механики и термодинамики, что может служить основой для конвергенции различных наук [19]

ОБОЗНАЧЕНИЯ

M	масса
V	объем
F	сила ньютоновская
X	обобщенная сила
W	работа
U	энергия
S	энтропия
N	число молей
T	температура
R	смещение центра инерции
Z	момент распределения
J	поток
Ψ, ψ	обобщенный потенциал
Θ	энергоноситель
I	момент инерции
f	поверхность
v	скорость
n	число форм энергии
p	давление

ρ	плотность
μ	химический потенциал
\mathbf{r}	радиус-вектор частицы
Φ	угол поворота вектора
ω	угловая скорость

ИНДЕКСЫ

i, j	форма энергии
k	компонент
k', k''	номера частиц
u	внутренняя энергия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франкфурт У.И. Закон сохранения и превращения энергии. М.: Наука, 1978.
2. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб.: Наука, 2008.
3. Дорохов И.Н. Системно-энергодинамический анализ природных и технологических процессов. М.: ЛЕНАНД, 2023.
4. Гюнтер Н.М. О постановке некоторых задач математической физики // Уч. зап. Ленингр. гос. унив. 1940. Вып. 10. № 55. С. 12.
5. Гельфанд И.М., Шилов Г.Е. Обобщенные функции и действия над ними. 2-е изд. М.: Наука, 1950.
6. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970.
7. Умов Н.А. Избранные сочинения. М.—Л., 1950.
8. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
9. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Методы механики сплошной среды для описания многофазных многокомпонентных смесей с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // Прикл. математика и механика, 1975. Т. 39. № 3. С. 485–489.
10. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Общие уравнения движения многофазных многокомпонентных монодисперсных систем с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // Теорет. основы хим.технологии. 1977. Т. 11. № 2. С. 163.
11. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Термодинамический анализ двухфазной многокомпонентной дисперсной системы с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // Теорет. основы хим. технологии. 1977. Т. 11. № 3. С. 343.
12. Максвелл Дж. Трактат об электричестве и магнетизме. В 2-х томах. М.: Наука, 1989.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1973.
14. Пуанкаре А. Избранные труды. М.: Наука, 1974.
15. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. М.: Мир, 1976.
16. *Cochy A.L.* Ex. DeMath.2. *Œuvres* (2)7. 79. 1928.
17. Планк М. Термодинамика. Изд. 5-е. М.—Л.: ГИЗ, 1925.
18. Магницкий Н.А. Теория сжимаемого осциллирующего эфира. М.: ЛЕНАНД, 2021.
19. Дорохов И.Н. Конвергенция наук как результат применения обобщенных функций в естествознании. Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. 2022. Т. 24. С. 24.

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ВАЛЕРЬЯНА НИКОЛАЕВИЧА БЛИНИЧЕВА

DOI: 10.31857/S0040357123030223, EDN: ZFASYR



8 февраля, в возрасте 85 лет ушел из жизни профессор кафедры технологических машин и оборудования Ивановского государственного химико-технологического университета Блиничев Валерьян Николаевич.

Профессор В.Н. Блиничев был одним из ведущих ученых нашей страны в области разработки теоретических основ и конструктивного оформления энерго- и ресурсосберегающих процессов интенсивного действия в дисперсных средах, получившим широкую известность не только в России, но и за рубежом.

Его судьба, наверное, в чем-то типична для человека, рожденного в СССР. Он родился в 1937 г. в семье начальника ж/д станции п. Кушва в Свердловской области и прошел путь от помощника машиниста тепловоза до ученого с мировым именем. В.Н. Блиничев в 1961 г. закончил Ивановский химико-технологический институт по

специальности “Машины и аппараты химических производств”. В 1966 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию, в 1975 г. – докторскую диссертацию, а с 1977 г. в течении 40 лет возглавлял кафедру машин и аппаратов химических производств.

Им разработаны теоретические основы создания новых высокоэффективных технологий и совмещенных процессов тепло- и массообмена химических реакций в системе газ–твердое тело, жидкость–твердое тело, инициированных мощным механическим воздействием на твердую фазу. Разработаны математические модели энергосберегающих совмещенных процессов: обжиг–измельчение–классификация–механоактивация; механоактивация–измельчение–сублимация; механоактивация–десублимация; механоактивация–измельчение–сушка.

Предложено более 10 новых конструкций машин и аппаратов интенсивного действия, защищенных авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ. По результатам проведенных исследований им опубликовано более 400 печатных работ в отечественных и зарубежных изданиях, получено более 130 авторских свидетельств и патентов РФ.

Под руководством Валерьяна Николаевича успешно подготовили и защитили диссертации 9 докторов технических наук, в том числе трое из зарубежных стран, а также более 50 кандидатов технических наук. Он регулярно оппонировал и рецензировал диссертационные работы, был участником и организатором международных научных конференций и симпозиумов.

Блиничев Валерьян Николаевич был членом редколлегий пяти научно-технических журналов: “Известия высших учебных заведений. Серия “Химия и химическая технология”, “Технология текстильной промышленности”, “Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение”, “Теоретические основы химической технологии”, “Chem. IngProcess” (Польша), заместителем председателя диссертационного совета 24.2.302.01 и членом диссертационного совета 24.2.302.01, действующих на базе ИГХТУ.

Профессор В.Н. Блиничев – известный в мире ученый. Возглавляемая им кафедра заключила договоры о содружестве с тремя аналогичными кафедрами в Краковской Политехнике (Польша,



Рис. 1. В.Н. Блиничев в окружении студентов.



Рис. 2. В.Н. Блиничев на выставке с разработанным им оборудованием.

1991 г.), Пражской Политехнике (Чехия, 2010 г.), Берлинском техническом университете (Германия, 2011 г.), а также с Научно-исследовательским институтом по экологии и ресурсам при Федеральном университете в г. Хошимине (Вьетнам, 2010 г.). В знак признания заслуг в области организации международного научного сотрудничества В.Н. Блиничеву присвоено звание почетного профессора Краковской Политехники.

Являясь крупным специалистом в области процессов и аппаратов химической технологии, Валерьян Николаевич активно сотрудничал с ведущими предприятиями химической промышленности России в решении вопросов подготовки и повышения квалификации специалистов (АО «Дорогобуж», ПАО «Акрон», АО «Химпром», АО МХК «Еврохим», АО «ФосАгро» и др.).

Он являлся действительным членом Академии инженерных наук РФ (1998 г.); членом научного совета РАН по Теоретическим основам химической технологии; более 10 лет являлся экспертом Высшей аттестационной комиссии РФ, экспертом РФФИ. Высокий уровень и актуальность

проводимых В.Н. Блиничевым исследований подтверждены грантами РФФИ, РНФ.

Награды: Заслуженный деятель науки Российской Федерации (14.11.2005), дважды лауреат Премии Правительства Российской Федерации (16.01.1996, 29.02.2000), нагрудный знак «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (25.11.1997); почетное звание «Почетный химик» (06.06.1980), медаль ордена «За заслуги перед Отечеством II степени» (2014).

Конечно, столь заметный след, оставленный В.Н. Блиничевым в науке, был бы невозможен без особых личностных качеств Валерьяна Николаевича. Он обладал уникальной памятью и на людей, и на события, и на теоретические выкладки и математические формулы, всегда был увлечен новыми идеями и планами, обладал магнетическим обаянием, мог «обратить в свою веру» любого — от студента до иностранного коллег, легко находил контакт с собеседником, был готов поделиться «последней рубашкой» не только с близкими друзьями, но и с дальними, с удивительным достоинством преодолевал любые трудности, был

“неисправимым” оптимистом, мог одновременно вести несколько дел, всегда был легок на подъем — до последнего времени постоянно находился в разъездах и командировках.

В отношениях со студентами и учениками Валерьян Николаевич исповедовал принцип — равноправие и неназойливое побуждение последних к труду и самосовершенствованию. Уважение к студенту, как к личности плюс абсолютное неприятие пренебрежения к труду и получению знаний. Своими знаниями он всегда щедро делился — вряд ли найдется человек, которому Ва-

лерьян Николаевич отказал в консультации или научной помощи.

Как отмечают многие его ученики: “самым большим его вкладом стала прививка доброты и человечности, которую получал каждый, кто соприкасался с ним, даже на несколько минут”.

Он был любим студентами, коллегами по кафедре и вузу, но самое главное — он был человеком, безмерно любящим. Любящим людей, гордившимся своими уральскими корнями, бесконечно преданным России.