

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 4

Июль - Август 2023



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 4, 2023

Оценка эффективности разделения пылегазовых потоков в прямоточных циклонах <i>В. С. Топталов, Ю. Г. Чесноков, В. П. Мешалкин, Н. Н. Кулов, О. М. Флисюк, Н. А. Марцулевич, И. Г. Лихачев</i>	363
Экстракция Mn(II) и Co(II) из хлоридных растворов глубоким эвтектическим растворителем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота/ментол <i>И. В. Зиновьева, А. М. Саломатин, А. В. Кожевникова, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	371
Методика расчета предельных и оптимальных режимов химико-энерготехнологического процесса прокалки кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на колосниковой решетке обжиговой конвейерной машины <i>В. П. Мешалкин, В. А. Орехов, М. И. Дли, В. И. Бобков, Т. Б. Чистякова</i>	379
Тепломассообмен в процессах распылительной сушки при конвективно-радиационном энергоподводе <i>П. В. Акулич, Д. С. Слижук</i>	389
Математическая модель и экспериментальные данные охлаждения воды в противоточных пленочных градирнях <i>Е. А. Лаптева, А. Г. Лаптев</i>	399
Полуэмпирический метод определения скоростей фаз при псевдооживлении и осаждении в автомодельной области <i>А. М. Трушин, М. А. Носырев, Л. В. Равичев, С. И. Фролова, Л. С. Сальникова, В. Е. Яшин</i>	408
Цифровые двойники пористых структур аэрогелей с использованием клеточно-автоматного подхода и кривых Безье <i>И. В. Лебедев, С. И. Иванов, Р. Р. Сафаров, Н. В. Меньшутина</i>	412
Математическое моделирование течения двухфазных сред в сепараторах с криволинейными вставками <i>Р. И. Ибятков, Ф. Г. Ахмадиев</i>	419
Воспроизводимость результатов кондуктометрического определения степени разбавления минеральной воды “Ессентуки-4” <i>С. Н. Никулина, Е. И. Смирнова, А. Е. Васюков, Н. Ю. Фатеева, Е. А. Чериканова</i>	427
Ректификационное разделение промышленной смеси изобутилацетат–уксусная кислота–изоамилацетат <i>А. В. Полковниченко, Т. В. Челюскина</i>	433
Обобщенная зависимость вязкости дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур <i>И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков</i>	445
Физическая реализуемость и синтез теплообменных систем по термодинамическим показателям <i>А. М. Цирлин</i>	454
Методы оптимизационной термодинамики в процессах ректификации <i>А. М. Цирлин, А. И. Балун, И. А. Сукин, А. М. Васильев</i>	467
Гибридная мембрана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме <i>И. И. Виноградов, Е. В. Андреев, Н. С. Юшин, А. С. Сохацкий, В. А. Алтынов, М. В. Густова, Т. Н. Вершинина, И. Зиньковская, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель</i>	479



УДК 621.928.93

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЫЛЕГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В ПРЯМОТОЧНЫХ ЦИКЛОНАХ

© 2023 г. В. С. Топталов<sup>a, \*</sup>, Ю. Г. Чесноков<sup>a</sup>, В. П. Мешалкин<sup>a, b</sup>, Н. Н. Кулов<sup>c</sup>,  
О. М. Флисюк<sup>a</sup>, Н. А. Марцулевич<sup>a</sup>, И. Г. Лихачев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: ixumuk@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

В статье приводится модель для определения эффективности фракционного разделения прямоточного циклона. Модель включает параметры, характеризующие движение частицы в циклоне, влияющие на степень сепарации: расстояние, которое проходит частица, двигаясь по спирали, и ее траекторию. Представлены результаты экспериментального исследования эффективности разделения в прямоточном циклоне новой конструкции. Эксперименты проводились с кварцевой мукой четырех дисперсных составов – 15, 20, 30 и 50 мкм. При работе с частицами малой дисперсности циклон показал высокую эффективность для аппаратов такого типа. Приведен анализ кривых эффективности разделения.

**Ключевые слова:** прямоточный циклон, пылеулавливание, закрученный поток, эффективность улавливания прямоточного циклона

**DOI:** 10.31857/S0040357123040139, **EDN:** ZBTOOQ

### ВВЕДЕНИЕ

Циклоны используют для отделения дискретной фазы – твердых частиц – от газовой фазы. Они широко применяются для очистки газов из-за их простой конструкции, низких затрат на техническое обслуживание, безопасности и стабильности [1]. Ряд этих преимуществ вместе с достаточно высокой степенью улавливания делает циклоны хорошим инструментом для осуществления инженерной защиты окружающей среды от пылевых выбросов промышленных предприятий в атмосферу. Уловленный из газовых потоков материал может быть возвращен обратно в производство, что позволяет осуществлять рециклинг ресурсов и ресурсосбережение [2].

Существует два основных типа конструкций циклонных сепараторов. Первый тип – прямоточные циклоны – это циклоны с осевым потоком и направляющими лопатками для создания вращения. Известен ряд исследований таких циклонных сепараторов с осевым потоком [3]. Второй тип – циклоны с тангенциальным подводом газа, которые являются основой для различных конструкций и новых разработок [4].

Исследователи активно занимаются разработкой новых и совершенствованием имеющихся конструкций газоочистителей. Так, в работе Джанфей Сонг и др. [5] проведено экспериментальное и численное исследование циклонного сепаратора с тангенциальным подводом газа. Основной задачей работы являлось определение угла подачи газа в аппарат, обеспечивающего наибольшую эффективность. Опыты проводились на тальке дисперсностью 1–10 мкм. Для проведения опытов исследователями была собрана экспериментальная установка, включающая в себя циклон, дозатор, вентилятор и ряд вспомогательных устройств. В.С. Асламова и др. [6] разработали прямоточный циклон для использования на производстве минеральной ваты. Опыты показали, что аппарат хорошо улавливает волокна минеральной ваты. Особенностью конструкции является наличие биконического вытеснителя, снабженного оребрением, при этом ребра представляют собой пластины с осями, направленными вдоль траектории движения газа. Лингзи Ванг и др. [7] описывают циклон с многослойным центральным каналом. Особенностью циклона является многоступенчатая и многократная закрутка

входящего потока газа. Конструкция позволила увеличить наиболее эффективную скорость входящего загрязненного газового потока в аппарат и при этом увеличить максимальную эффективность. Ик-Хуан Ан и др. [8] разработали миниатюрный циклонный сепаратор, который можно устанавливать на входном отверстии в приборах для определения концентрации сажи в газовом потоке, работающих при скорости потока менее 200 мл/мин. Был изготовлен прототип для экспериментальной оценки его характеристик, а предельный размер циклонного сепаратора определен посредством численного анализа с использованием различных моделей турбулентности.

Помимо работ по разработке новых конструкций аппаратов, можно отметить ряд статей с изучением гидродинамики закрученных газовых потоков. В работе [9] было проведено комплексное численное и экспериментальное исследование нестационарных режимов вихревого течения в модельной вихревой камере. В исследовании [10] рассматриваются гидро- и аэродинамические закономерности двухфазного закрученного потока в аппарате вихревого типа. Выполнено экспериментальное исследование структуры завихренного однофазного и двухфазного течения на системе воздух-вода в моделях вихревого полого аппарата. На основе измерения поля скоростей и статического давления выявлено совпадение профилей относительных осевой и окружной составляющих скорости газового потока на любом расстоянии от завихрителя при различных скоростях газа. Исследователями [11] установлено, что введение в закрученный поток дисперсной фазы приводит к значительному снижению тангенциальной составляющей скорости газа, а профиль осевой скорости газа при увеличении расхода дисперсной фазы изменяется постепенно и приближается к форме, характерной для осевого течения в кольцевом канале.

В настоящее время не существует четкой теории разделения, точно описывающей различные факторы, участвующие в разделении. Известно, что силы, влияющие на частицы, являются определяющим процесс разделения фактором. Однако механическое поведение частиц в циклонных сепараторах до конца не изучено [12]. Е. Сеиыед Гхасеми и др. [13] исследовали движение сферической частицы, выпущенной в закрученном потоке. Для этого применяется метод наименьших квадратов и метод моментов. Рассмотрено влияние различных параметров, а именно начального радиуса, начальной радиальной скорости, начальной угловой скорости и отношения сопротивления к инерции, на безразмерные профили скорости и распределение положения частиц. В работе [14] проведено моделирование закрученного двухфазного потока газ-твердое тело в трехмерной цилиндрической трубе промышлен-

ных габаритов с установленным в ней винтовым завихрителем. Авторами доказано, что распределение частиц по поперечному сечению всегда соответствует нормальному закону распределения, а компоненты скорости частиц у стенки значительно больше, чем частиц в центре. Жангхао Ван и др. [15] исследовали проанализировали влияние геометрических параметров завихрителя на азимутальную скорость частиц и критерий Рейнольдса частиц. Результаты показывают, что наличие завихрителя усиливает как турбулентное возмущение, так и завихренность газа. Увеличение угла наклона лопасти и диаметра завихрителя благотворно влияет на дисперсию частиц. Венбин Ли и др. [16] изучили траектории движения частиц в цилиндрической трубе с многосекционным винтовым завихрителем. Приведенная в исследовании аналитическая модель показывает, что при использовании такого завихрителя траектории частиц становятся более предсказуемыми и турбулентность оказывает на них значительно меньшее влияние. Ма и др. [17] и Соуза и др. [18] смоделировали движение частиц в циклонных сепараторах. Их результаты показали, что турбулентность вызывает унос частиц, которые могли быть уловлены аппаратом, и, следовательно, снижает эффективность сепарации. Ванг и др. [19] протестировали траектории частиц разного размера и обнаружили, что крупные частицы в основном остаются на стенке конической части циклона, при условии, что их размеры превышают критическое значение. Он объяснил это явление анализом трех сил, которые действовали на частицы в конической части. Ван и Юи [20] обнаружили, что на внешней стенке завихрителя образуется статическое электричество, которое приводит к снижению эффективности сепарации, и также, что стабилизатор завихрителя небольшого диаметра приводит к лучшей эффективности сепарации, особенно для крупных частиц. Кроме того, Ли и соавт. [21] показали, что подъемная сила Саффмана ускоряет процесс разделения и сокращает время пребывания мелких частиц в камере разделения. Куи и др. [22] пришли к выводу, что радиальное распределение частиц становится неравномерным из-за действия центробежной силы.

Математические модели циклонов, описывающие движение газовой фазы и дисперсных частиц, а также лабораторные исследования позволяют определить эффективность аппаратов, не прибегая к эксплуатационным затратам. Таким образом, разработка и изучение новых конструкций циклонных сепараторов и математических моделей к ним является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное определение эффективности улавливания мелкодисперсной пыли в прямоточном циклоне новой конструкции.

### РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ПРЯМОТОЧНОМ ЦИКЛОНЕ

#### Описание конструкции исследуемого циклона.

Прямоточный циклон состоит из соосно расположенных патрубков для входа и выхода газа. Во входном патрубке установлен лопастной завихритель с профилированными лопатками.

Профиль лопаток обеспечивает безударный вход и выход газового потока из завихрителя, что уменьшает его турбулентность. Завихритель имеет удлиненный стабилизатор в форме цилиндра, который доходит до патрубка для выхода газа. После прямого участка с завихрителем расположен участок, имеющий расширение в форме усеченного конуса. Входной диаметр этого участка равен 150 см ( $D$ ), а усеченный конус длину 185 ( $1-1.25D$ ) см и конусность  $12^\circ$ . После прохождения входного патрубка газ проходит в выхлопной патрубок для выхода газа. Первой частью патрубка для выхода газа является усеченный конус с диаметрами оснований 120 ( $0.8D$ ) см и 150 ( $D$ ) см. Схема циклона представлена на рис. 1. На описанную выше конструкцию, включающую в себя приведенные на рис. 1 соотношения, получен патент [23].

#### Оценочный расчет эффективности улавливания.

Будем считать, что скорость движения частиц в тангенциальном и осевом направлениях совпадает со скоростью газа, а скорость движения частицы в радиальном направлении определим из условия баланса сил. Иными словами, будем рассматривать движение частицы в радиальном направлении как квазистационарное. Если частицы имеют сферическую форму, диаметр частиц  $d$ , плотность частиц  $\rho_p$ , а плотность газа  $\rho$ , то равнодействующая центробежной силы и центростремительной силы (силы давления) будет равна:

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho_p - \rho) \frac{w^2}{r}. \quad (1)$$

Здесь  $w$  – тангенциальная составляющая скорости газа, которая вычисляется при помощи разработанной ранее модели,  $r$  – радиальная координата. Сумма этих сил должна уравновешиваться силой сопротивления движению частицы в радиальном направлении со стороны газа. Обозначим через  $v_p$  скорость движения твердой частицы в радиальном направлении. В том случае, если для расчета силы сопротивления можно применить формулу Стокса, условие баланса сил будет иметь вид:

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho_p - \rho) \frac{w^2}{r} = 3\pi\mu d v_p. \quad (2)$$

Здесь  $\mu$  – вязкость газа. Обобщить это выражение на случай, когда формула Стокса неприменима, не представляет никакого труда. Если частица

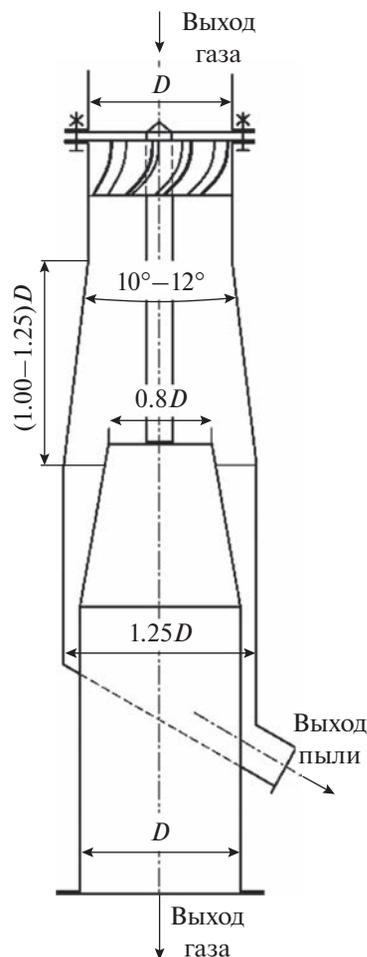


Рис. 1. Схема прямоточного циклона.

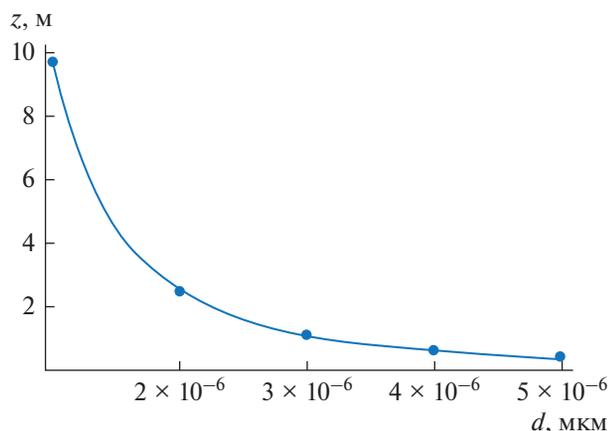
первоначально на входе в циклон) находилась на расстоянии  $R$  от оси циклона, а радиус циклона  $R_2$ , то расчет промежутка времени  $\tau$ , в течение которого частица будет двигаться до стенки, можно осуществить по формуле:

$$\tau = \int_R^{R_2} \frac{18\mu}{(\rho_p - \rho)d^2 w^2} r dr. \quad (3)$$

За это время частица в осевом направлении пройдет расстояние  $z$ , которое вычисляется следующим образом:

$$z = \int_R^{R_2} \frac{18\mu u}{(\rho_p - \rho)d^2 w^2} r dr. \quad (4)$$

В рассматриваемом соотношении  $u$  – осевая составляющая скорости газа. Если в качестве  $R$  взять радиус втулки  $R_1$ , к которой крепятся лопасти завихрителя, при помощи полученной формулы вычислим такую длину циклона, что все частицы данного диаметра окажутся у наружной стенки и будут уловлены. На рис. 2 построен гра-



**Рис. 2.** Расстояние, которое проходит частица в осевом направлении при перемещении в радиальном направлении от поверхности втулки до стенки в зависимости от диаметра частицы.

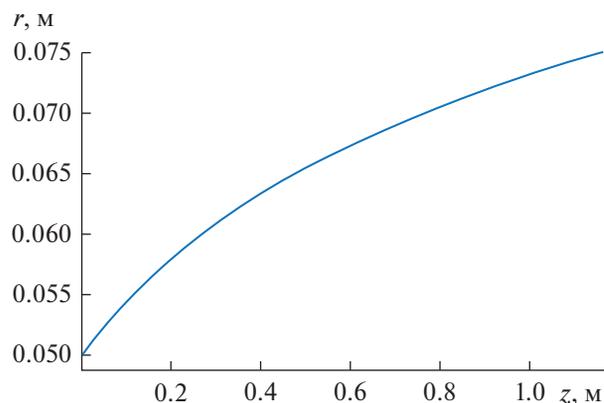
фик зависимости этой величины от диаметра частиц. Вычисления проведены при следующих значениях параметров:  $\rho_p = 2320 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho = 1.205 \text{ кг/м}^3$ ,  $\mu = 18.15 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . При расчетах составляющих скорости газа среднее значение осевой составляющей в кольцевом зазоре между двумя цилиндрами принималось  $12 \text{ м/с}$ .

Разумеется, подобные расчеты будут завышать эффективность циклона по следующим причинам. Во-первых, по направлению движения газа в циклоне у его стенок происходит торможение газа. В первую очередь здесь речь идет о тангенциальной составляющей скорости. В итоге уменьшается центробежная сила и эффективность пылеулавливания снижается. Во-вторых, осевая составляющая скорости описывается при помощи модели довольно грубо. По данным численных расчетов осевая составляющая сильнее изменяется по сечению и, поскольку есть изменение составляющих скорости в осевом направлении, появляется небольшая радиальная составляющая скорости. В-третьих, в рамках упрощенной модели не учитывается турбулентное перемешивание, которое безусловно приводит к уменьшению эффективности пылеулавливания. Учет всех этих факторов возможен при использовании для расчетов компьютерных программ.

По формуле:

$$z = \int_{R_1}^R \frac{18\mu u}{(\rho_p - \rho)d^2 w^2} r dr \quad (5)$$

можно определить осевую координату частицы, радиальная координата которой  $R$ , и которая за завихрителем находится у поверхности внутреннего цилиндра. Если в формуле (5) в качестве  $R$  взять ряд значений радиальной координаты, вы-



**Рис. 3.** Проекция траектории частицы диаметром 3 мкм на меридиональную плоскость.

числяя интеграл можно определить соответствующее значение осевой координаты. Таким путем находим координаты точек, лежащих на траектории в меридиональной плоскости, которые непосредственно за завихрителем находятся у поверхности внутреннего цилиндра. На рис. 3 такая траектория построена для частиц диаметром 3 мкм. В том случае, когда движение твердых частиц происходит только под действием центробежной силы, а турбулентное перемешивание отсутствует, эта траектория в меридиональной плоскости будет отделять прилегающую к внутреннему цилиндру область, где твердые частицы данного диаметра отсутствуют, от той области, где концентрация твердых частиц данного диаметра постоянна и равна концентрации до циклона. Аналогичным образом можно построить траектории частиц в меридиональной плоскости, которые за завихрителем находятся на другом расстоянии от стенки. Для этого в формуле (5) надо взять какое-либо иное значение вместо  $R_1$ .

Если отвод твердых частиц осуществляется на расстоянии  $L$  от завихрителя, по формуле:

$$L = \int_R^{R_2} \frac{18\mu u}{(\rho_p - \rho)d^2 w^2} r dr \quad (6)$$

вычисляется такое значение радиальной координаты  $R$ , что все частицы, которые находятся на входе в циклон на расстояниях до оси, больших чем  $R$ , будут уловлены.

Для расчета такого значения  $R$  необходимо использовать метод последовательных приближений. Для частиц сравнительно больших диаметров, траектории в меридиональной плоскости, которые начинаются у поверхности внутреннего цилиндра, достигают стенки на расстояниях от завихрителя, меньших чем  $L$ . Все такие частицы полностью улавливаются. Например, если  $L = 0.6 \text{ м}$ , полностью будут улавливаться частицы, диаметр

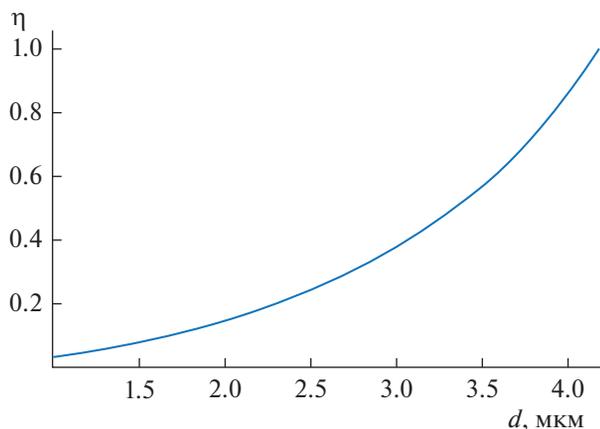


Рис. 4. Зависимость эффективности пылеулавливания от диаметра частиц.

которых превышает 4.171 мкм. В том случае, когда диаметр частицы меньше такого предельного значения, улавливаться будет только часть частиц. Поскольку будут улавливаться те частицы, которые за завихрителем находятся в кольцевой области  $R < r < R_2$ , степень улавливания для частиц данного диаметра можно определить как отношение площади этого кольца к полному поперечному сечению циклона:

$$\eta = \frac{R_2^2 - R^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (7)$$

Проделав подобные расчеты при ряде значений диаметра частиц, можно построить график зависимости фракционной эффективности от диаметра частиц. На рис. 4 такой график построен при  $L = 0.6$  м.

Разумеется, все эти расчеты следует рассматривать как ориентировочные, поскольку целый ряд важных факторов, указанных выше, при расчете не учитывается.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОНА

Эффективность пылеулавливания рассматриваемого циклона определялась на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 5.

Установка работает следующим образом. С помощью центробежного вентилятора 9 создается необходимый расход воздуха. Шнековым питателем 1 мелкодисперсный материал дозируется в поток воздуха, входящего в циклон. За счет возникшей центробежной силы частицы пыли относятся к стенкам циклона и попадают в нижнюю часть циклона, предназначенную для сбора пыли. Гидравлическое сопротивление всего аппарата измерялось дифманометром 5. Расход воздуха измерялся с помощью диафрагмы 6 и присоеди-

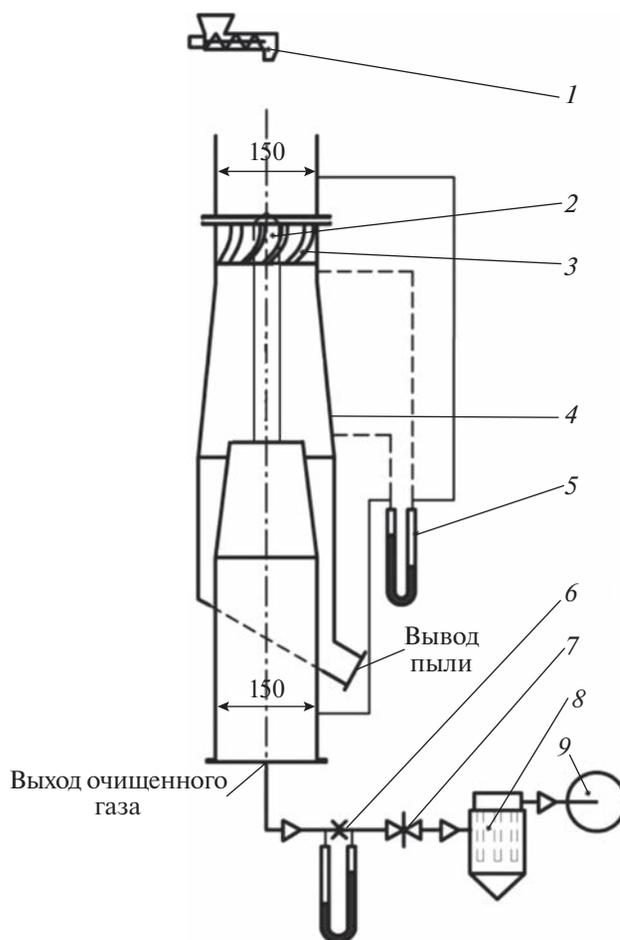


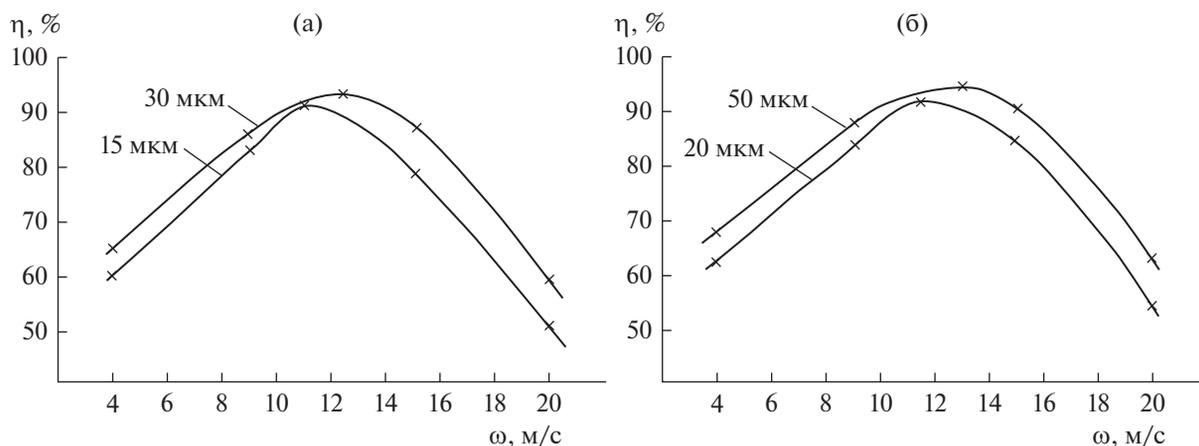
Рис. 5. Схема экспериментальной установки. 1 – шнековый дозатор; 2 – завихритель; 3 – лопасть завихрителя; 4 – корпус прямоточного циклона; 5 – дифманометр; 6 – диафрагма с присоединенным к ней дифманометром; 7 – шиберная заслонка; 8 – рукавный фильтр; 9 – центробежный вентилятор

единенного к ней дифманометра, и регулировался шиберной заслонкой 7 в пределах от 200 до 1300 м<sup>3</sup>/ч. Тканевый фильтр 8, установленный перед центробежным вентилятором улавливал частицы, которые не уловил циклон. Диапазон запыленности газа варьировался в пределах от 100 до 400 г/м<sup>3</sup>. Уловленная пыль извлекалась из пылеприемной камеры и взвешивалась на электронных весах. Погрешностью данных измерений являлась погрешность весов и составляла  $\pm 0.5$  г, что давало относительную погрешность измерений менее 0.5%.

В качестве модельного материала для проведения экспериментов была выбрана кварцевая мука – перемолотый на шаровых мельницах оксид кремния. Она обладает довольно большой насыпной плотностью и низкой образивностью. Эксперименты проводились на кварцевой муке четырех дисперсных составов 15, 20, 30 и 50 мкм. Ее крат-

**Таблица 1.** Технические характеристики кварцевой муки

Характеристики	Дисперсность			
	15 мкм	20 мкм	30 мкм	50 мкм
1. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.85	0.9	0.97	1
2. Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %	99.7	99.7	99.7	99.48
3. Массовая доля влаги, %	0.2	0.2	0.2	0.2
4. Диаметр частиц, мкм. Средний D50	17	23	34	43
5. Диаметр частиц, мкм. Максимальный D90	44	62	92	123

**Рис. 6.** Эффективность улавливания кварцевой муки дисперсностью: (а) – 15 и 30 мкм; (б) – 20 и 50 мкм; угол закрутки лопастей завертителя 60°.

кие технические характеристики приведены в табл. 1.

Постановка эксперимента осуществлялась в следующей последовательности.

1. Навеска кварцевой муки, используемая для проведения опыта, насыпалась в приемный бункер шнекового дозатора.

2. Запускался центробежный вентилятор и при помощи шиберной заслонки устанавливался требуемый расход воздуха.

4. Включался электропривод дозатора, и кварцевая мука подавалась во входящий в циклон поток воздуха.

5. После окончания опыта, уловленная пыль извлекалась из пылеприемной камеры и взвешивалась. На основе значений массы уловленной пыли определялась эффективность разделения циклона.

На рис. 6 приведен график зависимости эффективности улавливания частиц от скорости газового потока для четырех дисперсных составов. Кривые имеют явно выраженный максимум, соответствующий скорости потока порядка 12 м/с. Это обуславливается возрастанием значения тангенциальной составляющей скорости газового

потока при увеличении расхода газа и, следовательно, центробежной силы, действующей на частицы. При дальнейшем увеличении расхода газа определяющим становится турбулентное перемешивание в потоке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель движения частиц в разделительной камере прямооточного циклона новой конструкции и на ее основе проведена оценка эффективности пылеулавливания. Проведенные эксперименты по оценке степени пылеулавливания циклона показали, что аппарат с такими конструктивными соотношениями имеет хорошую эффективность даже при очистке газов, содержащих частицы до 15 мкм. Предложенный подход к оценке эффективности разделения может быть использован и для оценки эффективности разделения в прямооточных циклонах других конструкций.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 21-79-30029.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$d$	диаметр частиц, м
$r$	радиальная координата, м
$L$	расстояние от завихрителя до патрубка отвода твердых частиц, м
$R$	расстояние от оси циклона до рассматриваемой частицы во входном сечении, м
$R_1$	радиус втулки, к которой крепятся лопасти завихрителя, м
$R_2$	радиус циклона (цилиндрической части циклона), м
$u$	осевая скорость газа, м/с
$v_p$	радиальная скорость частицы, м/с
$w$	тангенциальная составляющая скорости газа;
$z$	осевая координата, м
$\mu$	вязкость газа, Па с
$\tau$	время, с
$\rho$	плотность газа, кг/м <sup>3</sup>
$\rho_p$	плотность твердых частиц, кг/м <sup>3</sup>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мешалкин В.П. Введение в проектирование энергосберегающих химико-технологических систем. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020.
2. Long Huang, Songsheng Deng, Zhi Chen, Jinfa Guan, Ming Chen. Numerical analysis of a novel gas-liquid pre-separation cyclone // Separation and Purification Technology. 2018. V. 194. P. 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.066>
3. Zheng-Wei Zhang, Qing Li, Yan-Hong Zhang, Hua-Lin Wang. Simulation and experimental study of effect of vortex finder structural parameters on cyclone separator performance // Separation and Purification Technology. 2022. V. 286. 120394. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120394>
4. Mohamadali Mirzaei et al. A hybrid multiphase model accounting for particle agglomeration for coarse-grid simulation of dense solid flow inside large-scale cyclones // Powder Technology. 2022. V. 399. 117186. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117186>
5. Jianfei Song, Yaodong Wei, Guogang Sun, Jianyi Chen. Experimental and CFD study of particle deposition on the outer surface of vortex finder of a cyclone separator // Chemical Engineering J. 2017. V. 309. P. 249–262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.019>
6. Асламова В.С., Асламов А.А., Ляпустин П.К., Мусева Т.Н., Брагин Н.А. Прямочный циклон для производства минеральной ваты // Экология и промышленность России. 2007. № 6. С. 26–27.
7. Lingzi Wang, Biyuan Liu, Jianmei Feng, Xueyuan Peng. Experimental study on the separation performance of a novel oil-gas cyclone separator // Powder Technology. 2023. V. 415. 118124. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118124>
8. Ik-Hyun An, Chang-Hoon Lee, Jun-Hyung Lim, Hyo-Young Lee, Se-Jin Yook. Development of a miniature cyclone separator operating at low Reynolds numbers as a pre-separator for portable black carbon monitors // Advanced Powder Technology. 2021. V. 32. I. 12. P. 4779–4787. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.10.027>
9. Guoyin Yu, Sijie Dong, Linna Yang, Di Yan, Kejun Dong, Yi Wei, Bo Wang. Experimental and numerical studies on a new double-stage tandem-nesting cyclone // Chem. Eng. Sci. 2021. V. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116537>
10. Турубаев Р.Р., Шваб А.В. Численное исследование аэродинамики закрученного потока в вихревой камере комбинированного пневматического аппарата // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2017. № 47. С. 87–98. <https://doi.org/10.17223/19988621/47/9>
11. Николаев А.Н., Харьков В.В. Описание профилей окружной и осевой компонент скорости в полном вихревом аппарате // Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 17. С. 71–74.
12. Chengming Song, Binbin Pei, Mengting Jiang, Bo Wang, Delong Xu, Yanxin Chen. Numerical analysis of forces exerted on particles in cyclone separators // Powder Technology. 2016. V. 294. P. 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.052>
13. Seiyed E., Ghasemi M., Vatani D.D., Ganji. Efficient approaches of determining the motion of a spherical particle in a swirling fluid flow using weighted residual methods // Particuology. 2015. V. 23. P. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.12.008>
14. Wenbin Li, Feng Wu, Liuyun Xu, Jipeng Sun, Xiaoxun Ma. CFD-DEM investigation of gas–solid swirling flow in an industrial-scale annular pipe // Chinese Journal of Chemical Engineering. V. 461. 141975. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.03.011>
15. Zhanghao Wan, Shiliang Yang, Duzuo Tang, Haibin Yuan, Jianhang Hu, Hua Wang. Particle-scale modeling study of coaxial jets of gas–solid swirling flow in an industrial-scale annular pipe via CFD-DEM // Powder Technology. V. 419. 118307. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118307>
16. Wenbin Li, Feng Wu, Liuyun Xu, Jipeng Sun, Xiaoxun Ma. Numerical and experimental study on the particle erosion and gas–particle hydrodynamics in an integral multi-jet swirling spout–fluidized bed // Chinese J. Chemical Engineering. 2023. 159655. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.03.011>
17. Ma L., Ingham D.B., Wen X. Numerical modelling of the fluid and particle penetration through small sampling cyclones // J. Aerosol Sci. 2004. V. 31. P. 1097–1119.
18. Francisco José de Souza, Ricardo de Vasconcelos Salvo, Diego Alves de Moro Martins. Large eddy simulation of the gas–particle flow in cyclone separators // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 94. P. 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.006>

19. *Wang B., Xu D.L., Chu K.W., Yu A.B.* Numerical study of gas–solid flow in a cyclone separator // *Appl. Math. Model.* 2006. V. 30 P. 1326–1342.  
<https://doi.org/10.1016/j.apm.2006.03.011>
20. *Wang B., Yu A.B.* Numerical study of the gas–liquid–solid flow in hydrocyclones with different configuration of vortex finder // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 135. P. 33–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.009>
21. *Xiaodong Li, Jianhua Yan, Yuchun Cao, Mingjiang Ni, Kefa Cen.* Numerical simulation of the effects of turbulence intensity and boundary layer on separation efficiency in a cyclone separator // *Chem. Eng. J.* 2003. V. 95. P. 235–240.  
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00109-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00109-8)
22. *Cui J., Chen X., Gong X., Yu G.* Numerical study of gas–solid flow in a radial-inlet structure cyclone separator // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 5450–5460.  
<https://doi.org/10.1016/j.apm.2006.03.011>
23. *Флисюк О.М., Топталов В.С., Марцулевич Н.А., Муратов О.В.* Прямоточный циклон. Пат. 195672U1 РФ 2020.

УДК 561.42

## ЭКСТРАКЦИЯ $Mn(II)$ И $Co(II)$ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА/МЕНТОЛ

© 2023 г. И. В. Зиновьева<sup>a</sup>, А. М. Саломатин<sup>a, b</sup>, А. В. Кожевникова<sup>a</sup>, Ю. А. Заходяева<sup>a, \*</sup>, А. А. Вошкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 03.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Изучена экстракция ионов  $Mn(II)$  и  $Co(II)$  из хлоридных растворов в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем (HDES) на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и ментола в зависимости от кислотности водной фазы, состава HDES, концентрации хлорид-иона и объемного соотношения фаз системы. Установлен механизм экстракции исследуемых металлов. Проведен термодинамический анализ процесса экстракции в предложенной системе. Впервые проведена оценка возможности повторного использования HDES Д2ЭГФК/ментол на примере экстракции ионов  $Mn(II)$ . Показана перспективность использования предложенного HDES для выделения металлов из водных растворов.

**Ключевые слова:** межфазное распределение, глубокий эвтектический растворитель, ионы металлов, литий-ионные аккумуляторы

**DOI:** 10.31857/S0040357123040188, **EDN:** ZEACAL

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы на сегодняшний день являются практически основными накопителями энергии и активно используются в электромобилях, портативных электронных устройствах (компьютерах, мобильных телефонах и планшетах), во возобновляемых источниках энергии (солнечной и ветровой) и др. [1, 2]. Как правило, литий-ионные аккумуляторы с расчетным сроком службы около 3–10 лет генерируют огромное количество отходов. По расчетам, до 2030 г. будет выброшено более 11 млн тонн отработанных литий-ионных аккумуляторов и только около 5% из них будут переработаны [3]. Более того, из-за быстро растущего спроса на литий-ионные аккумуляторы цена на важнейшие элементы (Li, Ni, Co, Mn и др.) [4] также значительно увеличивается. Поэтому эффективное восстановление ценных элементов из отработанных литий-ионных аккумуляторов чрезвычайно важно.

Наиболее доступным, универсальным и эффективным методом извлечения, разделения и очистки металлов является гидрометаллургический метод, включающий в себя выщелачивание, осаждение, жидкостную экстракцию и др. Оса-

ждение чаще всего используется для удаления примесей Fe, Al и Cu. Экстракция растворителем обычно применяется для разделения NMC-металлов, таких как Mn, Co и Ni. В случае, если концентрация Cu в растворе высока, для его извлечения вместо осаждения также применяется экстракция. Литий обычно извлекается путем осаждения карбонатом натрия или диоксидом углерода [5]. Для проведения процесса выщелачивания уже предложены экологичные методы с применением гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (DES) [6–8]. Они представляют собой смесь преимущественно двух компонентов, донора (HBD) и акцептора водородной связи (HBA), имеющую более низкую температуру плавления по сравнению с исходными компонентами. Их особенностями являются простота приготовления, дешевизна, возможность синтеза из растительного сырья, селективность, а также зачастую большая эффективность, чем растворов минеральных кислот или щелочей. Но необходимость выделения и очистки индивидуальных металлов из растворов выщелачивания является не менее важной задачей, для решения которой чаще всего применяют экстракцию.

Жидкостная экстракция является одним из наиболее перспективных, доступных, универсальных и эффективных методов извлечения, разделения и очистки металлов [9, 10]. В настоящее время наиболее перспективным классом растворителей для извлечения металлов из водных растворов являются гидрофобные глубокие эвтектические растворители [11]. Основными преимуществами данных растворителей являются доступность и большой выбор реагентов, что позволяет варьировать физико-химические свойства и достигать селективности по отношению к экстрагируемым металлам [12–14]. Совокупность этих и других преимуществ HDES делает их одним из самых перспективных экстрагентов, выгодно отличая от ионных жидкостей и классических экстрагентов.

В работе [15] впервые изучена экстракция металлов (индия и таллия) из соляно- и щавелево-кислых растворов с помощью HDES на основе солей четвертичных аммониевых оснований, карбоновых кислот и ибупрофена. Авторы показали различие в механизме извлечения металлов в зависимости от содержания кислоты в водной фазе. Экстракция исследуемых ионов металлов синтезированным HDES в среде соляной кислоты происходила по анионообменному механизму. Интересно, что те же самые HDES способны извлекать металлы также и по катионообменному механизму при  $\text{pH} \approx 3$  благодаря карбоновой кислоте в своем составе. Ван Ош и др. использовали HDES на основе карбоновых кислот для извлечения ионов переходных и щелочных металлов [16]. Экстракция зависела от молярного соотношения HBA : HBD и была эффективна для ионов переходных металлов (степень экстракции  $>99\%$ ) из-за сродства карбоновых кислот к этим металлам. Ола и Мацумото использовали те же HDES (лидокаин и декановую кислоту) для разделения пары Fe/Mn [17]. Было установлено, что в зависимости от кислотности среды экстракция может происходить путем обмена с лидокаином или образования ионных пар с декановой кислотой, причем последний вариант является более благоприятным, так как предотвращает загрязнение водной фазы. Авторы показали высокую эффективность экстракции железа ( $\sim 100\%$  для 10 ммоль/л железа) и хорошую селективность по отношению к марганцу (коэффициенты разделения  $>100$ ). С целью улучшения экологических преимуществ использования HDES Шеффер с соавторами синтезировали полностью натуральные гидрофобные HDES из терпенов для экстракции меди [18]. Авторы сообщили о высокой эффективности экстракции, особенно Cu, Fe и Zn при использовании декановой кислоты в сочетании с тимолом или ментолом. Однако экстракция сильно зависела от исходной концентрации металла. Когда концентрация Cu была ниже 0.01 моль/л, степень изв-

чения превышала 90%, но при исходной концентрации Cu 0.02 моль/л степень извлечения падала до значений ниже 50%.

Настоящее исследование направлено на изучение возможности выделения и разделения ионов Mn(II) и Co(II), зачастую совместно присутствующих в катодных материалах литий-ионных аккумуляторов [19], в экстракционной системе на основе HDES. В качестве донора водородной связи в HDES был выбран распространенный и эффективный экстрагент для извлечения ионов металлов – Д2ЭГФК [20, 21]. Акцептором водородной связи был выбран экологичный и доступный компонент – ментол, использование которого позволит не только избежать применения органических растворителей, но и снизить вязкость Д2ЭГФК [22].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экстракции использовали HDES на основе Д2ЭГФК (Acros Organic, 95%) и L-ментола (квал. “х. ч.”) без дополнительной очистки в мольном соотношении 1:1. Взвешенные на аналитических весах (Acculab ALC-210d4, США) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. Для приготовления глубокого эвтектического растворителя пробирки помещали в термостатированный шейкер (Enviro-Genie SI-1202, США) при температуре 343.15 К и перемешивали при 35 об/мин в течение 30 мин до образования гомогенной смеси. Растворы Mn(II) и Co(II) получали растворением хлоридов металлов (Химмед,  $>99\%$ ) в дистиллированной воде ( $\text{pH}$  4.5, исходная концентрация металлов – 0.01 М).

Экстракцию проводили в градуированных центрифужных пробирках объемом 15 мл при соотношении водной и органической фаз 5 : 1 при стандартных условиях с использованием термостатированного шейкера. Реэкстракцию металлов проводили 0.5 М раствором соляной кислоты при соотношении водной и органической фаз 1 : 1. Градуированные пробирки помещали в шейкер и перемешивали при постоянной температуре в течение 20 мин (до установления термодинамического равновесия). Образцы после перемешивания центрифугировали при 2500 об/мин в течение 5 мин до полного расслоения фаз на центрифуге (SIA ELMI CM-6MT, Латвия). Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию металлов в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра на следующих длинах волн, нм: Mn (502), Co (510) относительно холостых растворов [23]. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по разности между concentra-

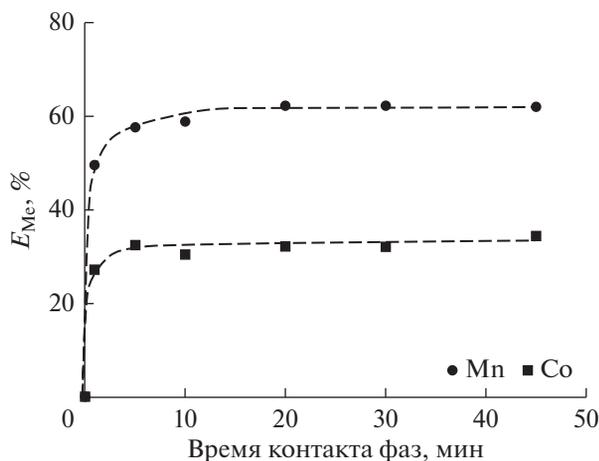


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от времени контакта фаз;  $[Me] = 0.01$  моль/л, pH 4.5.

циями в исходном растворе и в водной фазе после экстракции. Определение значений оптической плотности проводили на спектрофотометре (Экросхим ПЭ-5400УФ, Россия) в стеклянных кюветках  $l = 10$  мм. Погрешность определения концентраций составляла  $<5\%$ .

Значение pH водной фазы до и после экстракции определяли с использованием pH-метра (ОНАУS Starter 5000, США) с комбинированным стеклянным электродом (STMICRO5 RU). Для расчета концентрации Д2ЭГФК в HDES была определена плотность растворителя на плотномере (Anton Paar DMA 1001, Австрия) с точностью измерения  $\pm 0.0001$  г/см<sup>3</sup>. Инфракрасные спектры органических растворов до и после экстракции были получены на ИК-спектрометре (Shimadzu IRTracer-100, Япония) в диапазоне  $4000\text{--}600$  см<sup>-1</sup> с использованием приставки НПВО (Shimadzu MIRacle 10, Япония).

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

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение времени установления экстракционного равновесия является ключевым параметром процесса экстракции, особенно в случае гетерогенных систем на основе глубоких эвтектических растворителей. В сравнении с традиционными экстракционными системами, вязкость фазы HDES относительно высока вследствие образования водородных связей в HDES, замедляющих массоперенос веществ. Ранее было установлено, что значения плотности и вязкости HDES Д2ЭГФК/ментол при соотношении компонентов 1 : 1 при стандартных условиях являются

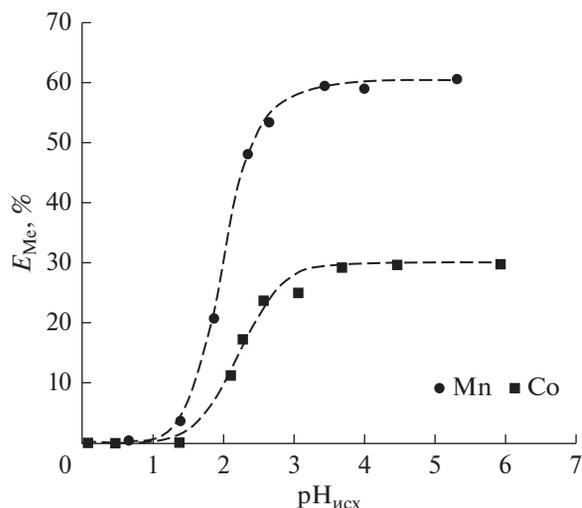


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от исходного значения pH водной фазы;  $[Me] = 0.01$  моль/л.

удовлетворительными для проведения экстракционного процесса [22]. На рис. 1 представлены результаты исследования кинетики экстракции Mn(II) и Co(II) из хлоридных растворов в диапазоне от 1 до 60 мин. Видно, что время достижения термодинамического равновесия составляет 20 мин; все последующие эксперименты были выполнены при этом времени.

Сравнение полученных значений степени извлечения ионов Co(II) и Mn(II) предложенным HDES с извлечением металлов раствором Д2ЭГФК в толуоле (1.97 моль/л) в аналогичных условиях показало, что использование в качестве экстрагента HDES на основе Д2ЭГФК и ментола позволяет проводить экстракцию исследуемых ионов металлов из хлоридных растворов без потери эффективности извлечения и при этом избежать использования органического растворителя.

Изучена экстракция ионов Mn(II) и Co(II) в экстракционной системе на основе HDES Д2ЭГФК/ментол в зависимости от кислотности среды в диапазоне значений pH от 0 до 6 (рис. 2). Как видно из полученных данных, зависимости для ионов металлов имеют схожий характер: с увеличением значений pH степень извлечения возрастает для Mn(II) и Co(II) и достигает максимальных значений при pH 3.5 – 59.49 и 29.27%, соответственно.

Экспериментальные данные по экстракции Mn(II) и Co(II) из хлоридных растворов HDES Д2ЭГФК/ментол разного состава показывают возможность как совместного извлечения ионов металлов, так и возможность их разделения при большем содержании Д2ЭГФК в HDES (рис. 3). В табл. 1 представлены значения плотности и

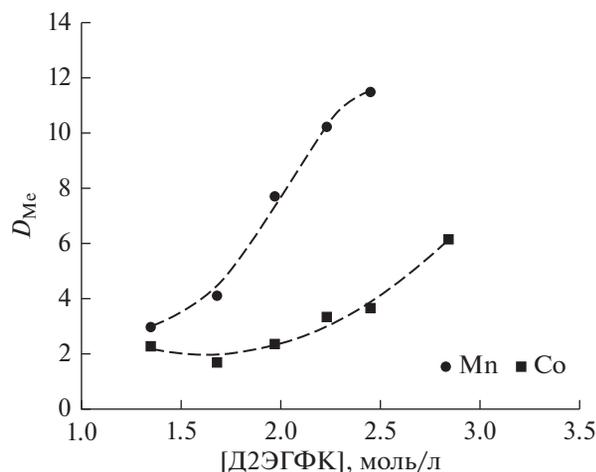


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения ионов Mn(II) и Co(II) от концентрации Д2ЭГФК в HDES;  $[Me] = 0.01$  моль/л, pH 4.5.

концентрации Д2ЭГФК при разном соотношении компонентов в HDES.

Для интерпретации полученных данных по межфазному распределению ионов металлов в исследуемой системе было выполнено спектроскопическое исследование органической фазы до и после экстракции. Получены ИК-спектры HDES Д2ЭГФК/ментол до и после экстракции Mn(II) исходной концентрации 0.1 и 0.75 М (рис. 4).

Сигналы групп P=O, P—O—C и O—H в обоих образцах HDES после экстракции сдвигаются относительно исходных. Валентным колебаниям группы P=O в гидрофобном глубоком эвтектическом растворителе до экстракции соответствует частота  $1228\text{ см}^{-1}$ , после —  $1226$  и  $1225\text{ см}^{-1}$  при концентрациях 0.1 и 0.75 моль/л соответственно, что свидетельствует о координации P = O  $\rightarrow$  Mn<sup>2+</sup> ионов марганца к кислороду этой группы в комплексе, причем при увеличении исходной концентрации металла сдвиг увеличивается. Более четкий сдвиг наблюдается в случае деформационных колебаний O—H группы с  $1681\text{ см}^{-1}$  в HDES до  $1660$  и  $1651\text{ см}^{-1}$  при увеличении концентрации Mn в HDES после экстракции. Частота валент-

ных колебаний фрагмента P—O—C [24] в HDES до экстракции —  $1016\text{ см}^{-1}$ , после —  $1020$  и  $1022\text{ см}^{-1}$  при концентрациях 0.1 и 0.75 моль/л соответственно, что может быть объяснено тем фактом, что ионы марганца обмениваются на протоны молекул кислоты в процессе экстракции, что оказывает влияние на частоту колебаний соседних связей, а увеличение концентрации ионов сдвигает равновесие и частота колебаний изменяется существенно.

В слабокислой среде экстракция цветных металлов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой протекает по катионообменному механизму, заключающемуся в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента на границе раздела фаз [21, 25]. Поскольку Mn(II) и Co(II) присутствуют в водной фазе при данных условиях преимущественно в виде катионных комплексов [26, 27], то их распределение в HDES фазу может происходить в виде солей ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Таким образом, экстракцию ионов металлов можно представить в общем виде следующим уравнением:



с константой экстракции:

$$K_{\text{экстр}} = \frac{[MeX_2]_{\text{орг}} \cdot [H^+]_{\text{вод}}^2}{[Me^{2+}]_{\text{вод}} \cdot [HX]_{\text{орг}}^2} \quad (2)$$

Вышеприведенное уравнение можно записать в логарифмическом виде:

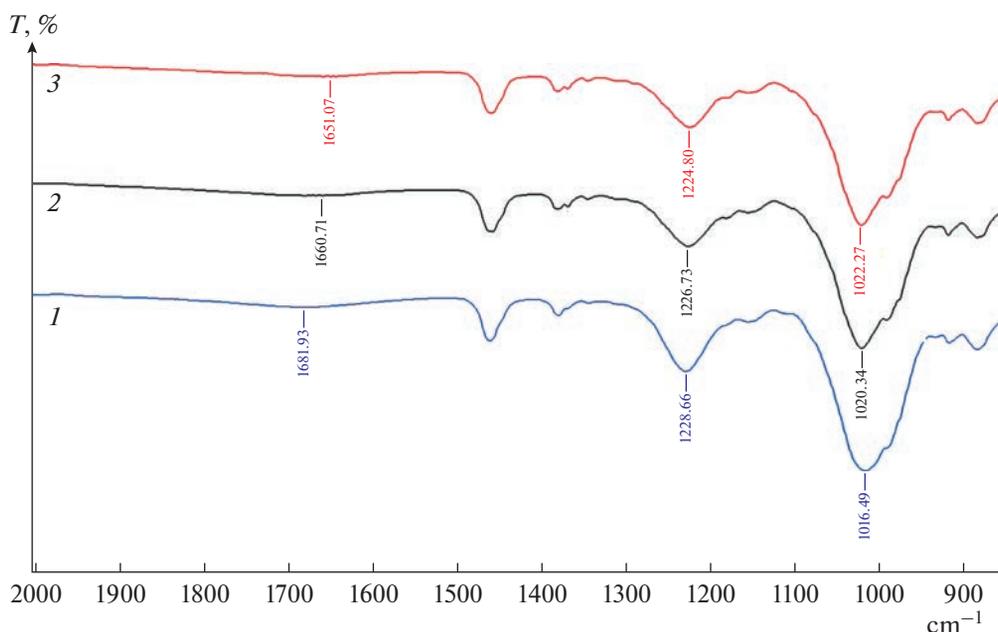
$$\lg D_{Me} = \lg K_{\text{экстр}} + 2 \lg [HX]_{\text{орг}} - 2 \lg [H^+]_{\text{вод}} \quad (3)$$

$$\lg D_{Me} = \lg K_{\text{экстр}} + 2 \lg [HX]_{\text{орг}} + 2pH \quad (4)$$

Исходя из уравнения (4), изменение  $\lg D_{Me}$  в зависимости от изменения pH равновесной водной фазы должно быть линейным для Mn(II) и Co(II) с углом наклона 2, что подтверждается полученными результатами для обоих металлов (рис. 5). Видно, что углы наклона на билогарифмической зависимости показателя  $D_{Me}$  от концентрации Д2ЭГФК в HDES равны 2.43 и 2.36 для Mn и Co, соответственно (рис. 6), что также подтверждает

Таблица 1. Плотность и концентрация Д2ЭГФК в HDES Д2ЭГФК/ментол различного состава при 25°C

Д2ЭГФК/ментол	Плотность, г/см <sup>3</sup>	[Д2ЭГФК], моль/л
9 : 1	0.9641	2.84
7 : 3	0.9548	2.45
6 : 4	0.9497	2.23
5 : 5	0.9469 [22]	1.97
4 : 6	0.9365	1.68
3 : 7	0.9305	1.35



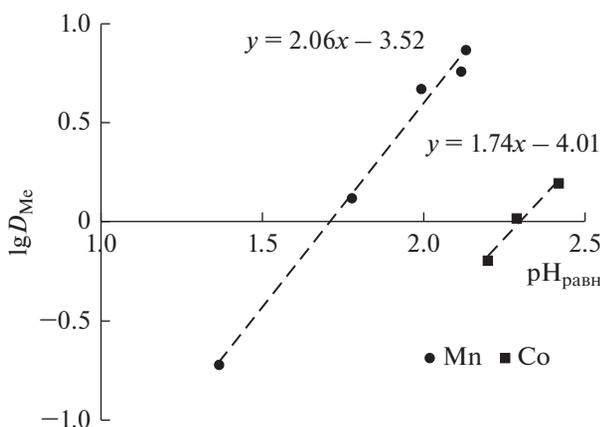
**Рис. 4.** ИК-спектры 1 – HDES, 2 – HDES после экстракции Mn из раствора с концентрацией 0.1 М, 3 – HDES после экстракции Mn из раствора с концентрацией 0.75 М.

предложенный механизм экстракции. Анализ данных позволяет сделать вывод, что ионы металлов из хлоридных растворов с использованием HDES Д2ЭГФК/ментол извлекаются в виде катиона  $Me^{2+}$ .

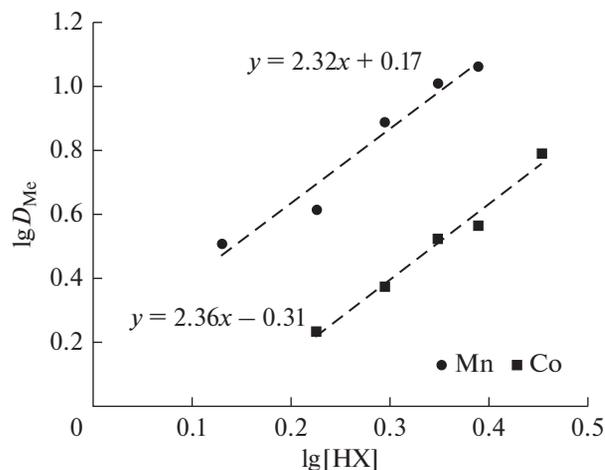
Изучено влияние хлорид-ионов на эффективность экстракции исследуемых металлов (рис. 7). Концентрация введенного в систему NaCl находилась в диапазоне 0.01–1 моль/л. Степень извлечения Mn(II) и Co(II) уменьшается с увеличением концентрации  $Cl^-$  в водной фазе, что, вероятно, связано с образованием катионных комплексов

марганца и кобальта, особенно при более высокой концентрации хлорид-ионов, которые не участвуют в механизме экстракции при использовании HDES на основе Д2ЭГФК. Тем самым, подтверждено, что ионы  $Cl^-$  не принимают участие в предложенном механизме экстракции.

Установлена зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от объемного соотношения водной и органической фаз (рис. 8). Экстракционный эксперимент был проведен при соотношении фаз 1 : 1 и далее с уменьшением органической



**Рис. 5.** Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Mn(II) и Co(II) от значения pH равновесной водной фазы.



**Рис. 6.** Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Mn(II) и Co(II) от концентрации Д2ЭГФК в HDES.

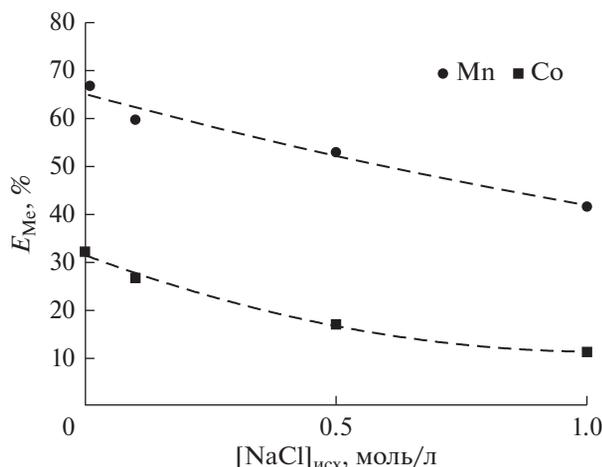


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от концентрации NaCl; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

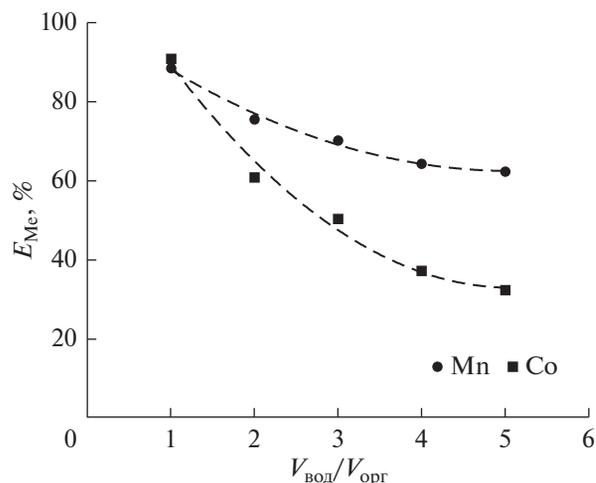


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от соотношения фаз системы; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

фазы. С уменьшением объема органической фазы степень извлечения Mn(II) снижается с 88.64 до 62.29%, а в случае Co(II) – с 90.75 до 32.17%. Видно, что с увеличением объема водной фазы тенденция к разделению двух ионов металлов возрастает.

Разработка химико-технологического процесса, его изучение и практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа. В ходе исследования были определены коэффициенты распределения ионов Mn(II) и Co(II) в диапазоне температур от 288.15 до 338.15 К. По полученным результатам построен график зависимости  $\lg D_{Me}$  от  $1000/T$  (рис. 9), исходя из которого установлен угол наклона для расчета изменения энтальпии экстракции ( $\Delta H$ ) по формуле, вытекающей из уравнения Вант-Гоффа [28, 29]:

$$\lg D_{Me} = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C, \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль К) и  $C$  – постоянная для системы. Значения изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) рассчитывали по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{экстр}} = \Delta H - T\Delta S. \quad (6)$$

Экспериментальные значения изменения свободной энергии Гиббса и энтальпии для обоих металлов отрицательны, а изменение энтропии положительно, что означает самопроизвольное протекание реакции экстракции в исследуемой системе в условиях постоянной температуры и давления [28]. Экстракция Mn(II) и Co(II) является экзотермическим процессом, соответственно, более низкая температура наиболее благоприятна для экстракции в системе с HDES

Д2ЭГФК/ментол. Сравнение термодинамических данных в таблице 3 показывает, что значения  $\Delta H$  для Co(II) менее отрицательны, чем для Mn(II), что указывает на более слабое взаимодействие между Co-Д2ЭГФК, чем Mn-Д2ЭГФК [30].

Проведена оценка возможности повторного использования HDES Д2ЭГФК/ментол на примере извлечения ионов Mn(II). Для реэкстракции металла из органической фазы, полученной при его экстракции из хлоридных растворов pH 4.5, использовали 0.5M раствор соляной кислоты. В табл. 3 приведены данные по извлечению Mn(II) на каждой ступени экстракции после полной регенерации HDES. Степень реэкстракции Mn(II) соляной кислотой за одну ступень составляла около 90%. Использование нескольких ступеней

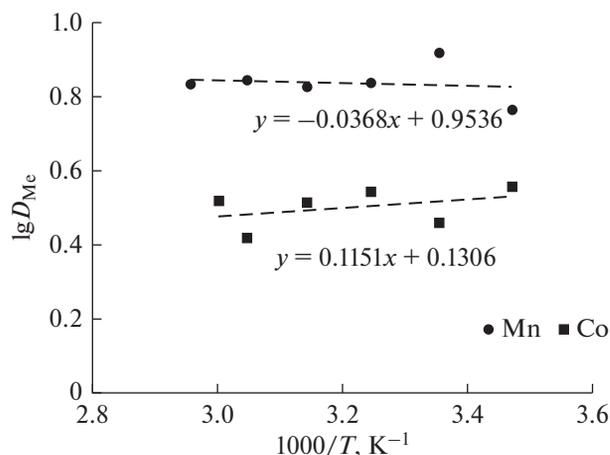


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от температуры; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

**Таблица 2.** Термодинамические параметры экстракции Mn(II) и Co(II) в системе с HDES Д2ЭГФК/ментол при диапазоне температур 288.15–338.15 К

T, К	Mn			Co		
	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль К
288.15	–3.49	–4.21	2.50	–2.34	–3.06	2.50
298.15	–4.49	–5.24	2.50	–1.87	–2.61	2.50
308.15	–4.16	–4.93	2.50	–2.43	–3.20	2.50
318.15	–4.23	–5.02	2.50	–2.33	–3.13	2.50
328.15	–4.47	–5.29	2.50	–1.79	–2.62	2.50
338.15	–4.54	–5.39	2.50	–2.46	–3.30	2.50

**Таблица 3.** Результаты последовательной экстракции Mn(II) из хлоридного раствора HDES Д2ЭГФК/ментол после его регенерации (соотношение объемов фаз = 1 : 1)

	%
Экстракция I	89.54
Реэкстракция за 4 ступени	99.36
Экстракция II	83.39
Реэкстракция за 2 ступени	99.83
Экстракция III	78.97
Реэкстракция за 2 ступени	99.73
Экстракция IV	76.36

пений реэкстракции позволяет достичь практически полного извлечения металлов в водную фазу. Показана возможность повторного использования HDES для экстракции Mn(II).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по межфазному распределению ионов марганца и кобальта из хлоридных растворов в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем дают возможность оценить поведение металлов при их экстракции из индивидуальных растворов и возможность повторного использования HDES в экстракционном цикле. В ходе настоящего исследования получены количественные характеристики экстракции Mn(II) и Co(II) в системе с HDES Д2ЭГФК/ментол. Установлен механизм экстракции металлов, который соответствует переходу металла в органическую фазу в виде  $Me^{2+}$ . Изучена кинетика экстракции, влияние кислотности водной фазы, соотношение компонентов HDES, концентрации хлорид ионов и объемного соотношения фаз экстракционной системы на извлечение Mn и Co. В ходе термодинамического анализа установлено, что процесс экстракции в исследуемой системе является экзотермическим, и протекает самопроизвольно. Показана возмож-

ность повторного использования HDES для экстракции Mn(II).

Полученные результаты демонстрируют перспективность предложенной экстракционной системы на основе HDES Д2ЭГФК/ментол для решения практических задач.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F.* Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) Using Organic Acids as Leaching Reagents: A Review. *Resour Conserv Recycl* 2018, 136, 418–435, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
2. *Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P.* Spent Graphite from End-of-Life Li-Ion Batteries as a Potential Electrode for Aluminium Ion Battery. *Sustainable Materials and Technologies* 2020, 26, e00230, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00230>
3. *Garole D.J., Hossain R., Garole V.J., Sahajwalla V., Nerkar J., Dubal D.P.* Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities. *ChemSusChem* 2020, 13, 3079–3100. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903213>
4. *Or T., Gourley S.W.D., Kaliyappan K., Yu A., Chen Z.* Recycling of Mixed Cathode Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: Current Status and Future Outlook. *Carbon Energy* 2020, 2, 6–43. <https://doi.org/10.1002/cey2.29>
5. *Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gamarra J.D., Younesi R., Winter M., Nowak S.* Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv Energy Mater* 2022, 12, 2102917. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>
6. *Peeters N., Binnemans K., Riaño S.* Solvometallurgical Recovery of Cobalt from Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Deep-Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/D0GC00940G>

7. *Pateli I.M., Thompson D., Alabdullah S.S.M., Abbott A.P., Jenkin, G.R.T., Hartley J.M.* The Effect of PH and Hydrogen Bond Donor on the Dissolution of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 5476–5486.  
<https://doi.org/10.1039/D0GC02023K>
8. *Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulphosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2021, 55, 663–670.  
<https://doi.org/10.1134/S0040579521040370>
9. *Vasilyev F., Virolainen S., Sainio T.* Numerical Simulation of Counter-Current Liquid–Liquid Extraction for Recovering Co, Ni and Li from Lithium-Ion Battery Leachates of Varying Composition. *Sep Purif Technol* 2019, 210, 530–540.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.036>
10. *Vieceli N., Nogueira C.A., Pereira M.F.C., Durão F.O., Guimarães C., Margarido F.* Optimization of Metals Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulphuric Acid and Sodium Metabisulphite through a Techno-Economic Evaluation. *J Environ Manage* 2018, 228, 140–148.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.085>
11. *Florindo C., Branco L.C., Marrucho I.M.* Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents. *ChemSusChem* 2019, 12, 1549–1559.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201900147>
12. *Zhu A., Bian X., Han W., Cao D., Wen Y., Zhu K., Wang S.* The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resour Conserv Recycl* 2023, 188, 106690.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
13. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. *Hydrometallurgy* 2022, 207, 105777.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105777>
14. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A.* Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries. *Processes* 2022, 10, 2671.  
<https://doi.org/10.3390/pr10122671>
15. *Tereshatov E.E., Boltoeva M.Yu., Folden C.M.* First Evidence of Metal Transfer into Hydrophobic Deep Eutectic and Low-Transition-Temperature Mixtures: Indium Extraction from Hydrochloric and Oxalic Acids. *Green Chemistry* 2016, 18, 4616–4622.  
<https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>
16. *van Osch D.J.G.P., Parmentier D., Dietz C.H.J.T., van den Bruinhorst A., Tuinier R., Kroon M.C.* Removal of Alkali and Transition Metal Ions from Water with Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *Chemical Communications* 2016, 52, 11987–11990.  
<https://doi.org/10.1039/C6CC06105B>
17. *Ola P.D., Matsumoto M.* Use of Deep Eutectic Solvent as Extractant for Separation of Fe (III) and Mn (II) from Aqueous Solution. *Sep Sci Technol* 2019, 54, 759–765.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1517796>
18. *Schaeffer N., Martins M.A.R., Neves C.M.S.S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chemical Communications* 2018, 54, 8104–8107.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC04152K>
19. *Schmuck R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M.* Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nat Energy* 2018, 3, 267–278.  
<https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
20. *Vieceli N., Reinhardt N., Ekberg C., Petranikova M.* Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA. *Metals (Basel)* 2020, 11, 54.  
<https://doi.org/10.3390/met11010054>
21. *Hoh Y.-C., Chuang W.-S., Lee B.-D., Chang C.-C.* The Separation of Manganese from Cobalt by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 1984, 12, 375–386.  
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90008-2)
22. *Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 221–229.  
<https://doi.org/10.1134/S0040579522020178>
23. *Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M.* Molecular Absorption Spectroscopy of 4-(2-Pyridilazo)Resorcinol Complexes as Alternative for the Atomic Absorption Spectroscopy. *Moscow University Chemistry Bulletin* 1992, 33, 570–574.
24. *Jin Y., Ma Y., Weng Y., Jia X., Li J.* Solvent Extraction of Fe<sup>3+</sup> from the Hydrochloric Acid Route Phosphoric Acid by D2EHPA in Kerosene. *J. Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20, 3446–3452.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.033>
25. *Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M.* Organophosphorous Extractants for Metals. *Hydrometallurgy* 2021, 201, 105558.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105558>
26. *Gammons C.H., Seward T.M.* Stability of Manganese (II) Chloride Complexes from 25 to 300°C. *Geochim Cosmochim Acta* 1996, 60, 4295–4311.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00275-X)
27. *Coleman J.S.* Chloride Complexes of Cobalt(II) in Anion and Cation Exchangers. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry* 1966, 28, 2371–2378.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80128-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80128-8)
28. *Liu X.* Thermodynamics of Solvent Extraction of Rare and Scattered Metal-Indium with Diethylhexylmonothiophosphoric Acid1. *Chem Res Chin Univ* 2006, 22, 111–113.  
[https://doi.org/10.1016/S1005-9040\(06\)60057-3](https://doi.org/10.1016/S1005-9040(06)60057-3)
29. *Liu Y., Tong L.-H., Inoue Y., Hakushi T.* Thermodynamics of Solvent Extraction of Metal Picrates with Crown Ethers: Enthalpy–Entropy Compensation. Part 2. Sandwiching 1 : 2 Complexation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1990, 1247–1253.  
<https://doi.org/10.1039/P29900001247>
30. *Yuan X., Cai Y., Chen L., Lu S., Xiao X., Yuan L., Feng W.* Phosphine Oxides Functionalized Pillar[5]Arenes for Uranyl Extraction: Solvent Effect and Thermodynamics. *Sep Purif Technol* 2020, 230, 115843.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115843>

УДК 665.6

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРЕДЕЛЬНЫХ И ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОКАЛКИ КУСКОВОГО И ОКОМКОВАННОГО РУДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА КОЛОСНИКОВОЙ РЕШЕТКЕ ОБЖИГОВОЙ КОНВЕЙЕРНОЙ МАШИНЫ

© 2023 г. В. П. Мешалкин<sup>а</sup>, В. А. Орехов<sup>б</sup>, М. И. Дли<sup>б</sup>, В. И. Бобков<sup>б</sup>\*, Т. Б. Чистякова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, г. Смоленск, Россия

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 26.03.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

В данной работе предложена методика и математическая модель для расчета химико-энерготехнологического процесса обжига рудного фосфатного сырья в движущемся плотном слое на колосниковой решетке обжиговой конвейерной машины. По результатам проведенных вычислительных экспериментов на разработанной компьютерной модели, представлен анализ предельных и оптимальных режимов процессов сушки и обжига кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на конвейере обжиговой машины. Определены предельные условия прокаливания кускового и окомкованного рудного сырья при засыпке в виде монослоя кусков, совместном обжиге и в виде слоя фосфоритовых окатышей, с учетом технологических ограничений функционирующих обжиговых конвейерных машин. Для фосфатного рудного сырья установлено, что предельно достижимая степень декарбонизации при высокотемпературном обжиге в виде кусков в обжигово-конвейерной машине составляет 60%. Обжиг в виде окатышей, позволяет обеспечить степень декарбонизации в 80%. Предложенная в настоящей работе методика теплофизических и кинетических исследований может быть распространена на изучение закономерностей термически активируемых эндотермических химико-металлургических процессов прокаливания в широком классе железорудных сырьевых материалов. Представленная компьютерная модель для расчета предельных и оптимальных условий функционирования обжиговых конвейерных машин используется для оперативной адаптации промышленных установок, к периодически изменяющимся свойствам рудных сырьевых материалов, поступающих на термическую обработку.

**Ключевые слова:** температура, рудное сырье, фосфорит, окатыши, прокалка, обжиг, сушка, химико-энерготехнологический процесс, обжиговая конвейерная машина

**DOI:** 10.31857/S0040357123040073, **EDN:** ZAQDZE

### ВВЕДЕНИЕ

В данной работе предлагается методика численного поиска предельных параметров химико-энерготехнологических процессов сушки и высокотемпературного обжига фосфатного рудного сырья в плотном слое на колосниковой решетке с целью определения оптимальных режимов реализации указанных энергоемких процессов в обжигово-конвейерных технологических аппаратах [1, 2]. Под предельными, понимаются такие режимные условия протекания химико-энерготех-

нологического процесса прокаливания, которые обеспечивают его максимальную эффективность и производительность обжигово-конвейерных технологических аппаратов, работающих на заданном рудном сырье, при высоте и фракционном составе засыпки, учитывающие выполнение технологических ограничений [3, 4]. Так как скорости процессов сушки, высокотемпературного обжига и спекания при термической подготовке возрастают с повышением температуры, предельные условия будут достигаться, если нагрев плотного слоя рудного сырья до требуемой или пре-

дельно допустимой температуры происходит на кратчайшем путем и при этой температуре материал выдерживается в течении времени, необходимого для завершения термически активируемых химико-энерготехнологических процессов обжига [5, 6]. При этом температура газов на входе в слой  $T_g^*$  не должна превышать предельно допустимых для данного аппарата значений  $T_g^{*\max}$ . Ограничения накладываются и на температуру газов, покидающих слой  $T_g^{**}$  согласно условиям безаварийной работы колосниковой решетки. Максимальные скорости прососа газов в предельных режимах должны обеспечить производительностью тяго-дутьевых установок – эксгаустеров обжиговой конвейерной машины [7, 8].

Определенные ограничения на предельный режим функционирования обжигово-конвейерной машины накладывают специфические особенности обрабатываемого фосфатного рудного сырья [9, 10]. В частности, температура, поступающего в зону сушки, греющего газа, не должна превышать некоторого заданного значения –  $T_d^*$ , во избежание разрушения зерен кускового или окомкованного рудного сырья парами воды, образующимися при дегидрации кристаллогидратов и испарения физической влаги [11, 12]. То есть, повышение  $T_g^{*\max}$  выше  $T_d^*$ , может осуществляться при достижении заданной степени сушки  $\alpha_w^z$ . Перепад температур в зернах дисперсного рудного материала, вызванный нестационарными условиями нагрева и протеканием эндотермических химико-энерготехнологических процессов, не должен превышать, допустимых условиями термической прочности значений [13, 14].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОБЖИГА

Таким образом, определение предельных условий реализации процессов прокалики сводится к поиску таких зависимостей  $T_g^*(\tau)$  и  $\omega_g(\tau)$ , которые удовлетворяли бы следующим условиям:

$$\frac{dT_g^*}{d\tau} \rightarrow \max, \quad (1)$$

$$T_g^{**} \rightarrow T_r^{\max}, \quad (2)$$

$$\omega_g \rightarrow \omega_g^{\max}, \quad (3)$$

при выполнении ограничений:

$$T_g^* \leq T_r^{*\max}, \quad (4)$$

$$T_g^{**} \leq T_r^{\max}, \quad (5)$$

$$\Delta T_m \leq \Delta T_m^{\max}, \quad (6)$$

$$\omega_g \leq \omega_g^{\max}, \quad (7)$$

где:  $\omega_g^{\max}$  – максимальная скорость прососа газов,  $T_r^{\max}$  – предельная температура газов на колосниковой решетке,  $\Delta T_m$ ,  $\Delta T_m^{\max}$  – текущий и предельный перепады температур в зерне рудного материала.

Учитывая, что плотный слой по каналу воздействия – скорость газов – температура газов на выходе из слоя характеризуется распределенностью параметров и значительной инерционностью, условие (2) с ограничением (5) сформируется следующим образом в уравнение:

$$\Theta \frac{dT_g^{**}}{d\tau} + (T_g^{**} - T_r^{\max}) = 0, \quad (8)$$

где:  $\Theta$  – постоянная времени процесса прокалики – может быть определена если задаться длительностью процесса  $\tau_p$  и относительной величиной недогрева:

$$\Delta = \frac{T_r^{\max} - T_g^{**}}{T_r^{\max} - T_m^0} \Bigg|_{\tau=\tau_p}, \quad (9)$$

где:  $T_m^0$  – начальная температура рудного материала.

Тогда из условия (8), можно определить

$$\Theta = -\frac{\tau_p}{\ln \Delta}.$$

При постановке численного поиска, с целью упрощения задачи скорость повышения температуры газа на входе в слой, условие (1), задавалась постоянной. Ее значение определялось на основании допущения о том, что скорость повышения температуры зерен рудного материала не превышает температуры газа теплоносителя [15, 16]. Тогда с учетом ограничений, функция  $T_g^*(\tau)$  примет вид:

$$T_g^*(\tau) \leq T_d^*, \quad \text{при } 0 < \alpha_w \leq \alpha_w^z, \quad (10)$$

$$\frac{dT_g^*}{d\tau} = \frac{\Delta T_m^{\max} \cdot 6a^{\min}}{X^2} = \text{const}, \quad (11)$$

$$\text{при } T_d^* < T_g^* < T_g^{*\max},$$

где:  $a^{\min}$  – минимальное значение коэффициента температуропроводности в интервале температур обжига.

С учетом принятых допущений, определение предельных режимов сводится к определению момента времени, в который выполняется условие (10) и определение вида функции  $\omega_g(\tau)$ , при котором процесс обжига протекает с минимальным отклонением от функции (8).

Поиск предельных режимов осуществлялся путем численных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных вида:

$$\begin{cases} \rho C_p(T_m, \alpha_w, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T_m}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T_m) \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) - \\ - \left( C_1^0 Q_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + C_2^0 Q_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} + W^0 Q_w^0 \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} \right); \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_m}\right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right) f_2(\alpha_2); \\ \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} = k_{0w} \exp\left(-\frac{E_w}{RT_m}\right) f_w(\alpha_w). \end{cases} \quad (12)$$

При этом начальные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} T_m(x, 0) = T_m^0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \\ \alpha_2(x, 0) = 0; \quad \alpha_w(x, 0) = 0; \end{aligned} \quad (13)$$

граничные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} \lambda(T_m) \left( \frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=X} &= K_F (T_g - T_m)_{x=X}, \\ \left( \frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=0} &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь:  $\alpha$  – 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  $\tau$ ,  $\alpha_1$  – степень превращения  $MgCO_3$ ,  $\alpha_2$  – степень превращения  $CaCO_3$ .  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - Q_1^0$  и  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - Q_2^0$ , 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/м<sup>3</sup>,  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии активации диссоциации карбонатов, Дж/моль,  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  – предэкспоненциальные множители. Аналогично, для процесса сушки, представленным уравнением Арениуса:  $\alpha_w$  – степень

сушки,  $W^0$  – начальное влагосодержание, кг/м<sup>3</sup>,  $Q_w^0$  – удельная теплота парообразования,  $k_{0w}$  и  $E_w$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации процесса сушки. Вид функций  $f_1(\alpha_1)$ ,  $f_2(\alpha_2)$ ,  $f_w(\alpha_w)$  также считается известным.  $x$  – координата по толщине пластины с полутолщиной  $X$ ,  $x \in [-X; X]$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\lambda$  – удельная теплопроводность,  $\rho$  – плотность. В настоящей работе предполагается известной зависимость объемной теплоемкости от температуры и степени превращения, она имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho C_p(T_m, \alpha_w, \alpha_1, \alpha_2) = \rho C_p(T_m)^0 + \\ + \left[ \rho C_p(T_m)^c - \rho C_p(T_m)^o \right] (1 - \alpha_\Sigma) + \\ + \rho C_p(T_m) (1 - \alpha_w), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\alpha_\Sigma = 0.5(\alpha_1 + \alpha_2)$  – суммарная степень превращения (декарбонизации),  $\rho C_p(T_m)^c$ ,  $\rho C_p(T_m)^o$  – 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 (15) основывается на свойстве аддитивности теплоемкости смеси [17, 18].

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

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

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{dT_g}{dy} = Q, \quad (16)$$

где:  $Q$  – тепло, воспринимаемое слоем рудного материала, включает в себя тепловые потоки, расходуемые на нагрев материала и покрытие эндотермических эффектов гетерогенных превращений. Значение определяется из решения внутренней задачи теплообмена пластины, толщиной  $2X$

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

В конечных разностях уравнение (16) имеет вид:

**Таблица 1.** Химический анализ образца – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца, содержание компонентов, %

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	SiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Прочие	ρ, кг/м <sup>3</sup>
21.7	44.2	8.0	19.1	2.9	0.3	0.2	0.5	0.7	2.4	2850 до обжига 2300 после обжига

$$\omega_g(\tau)\rho_g(T)C_{pg}(T)\frac{(T_{gi}-T_{gi-1})}{\Delta Y_i} = Q_i, \quad (17)$$

где  $Q_i$  определяется с учетом принятой физической модели

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

Выражение (17) используется для определения температур газа-теплоносителя в плотном слое:

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

#### МЕТОДИКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для вычислительного поиска бала создана компьютерная модель на языке Borland C++. Вид зависимости  $\omega_g(\tau)$  определялся путем минимизации отклонения от функции, определяемой уравнением (8). Для этого изменения скорости газа теплоносителя в каждый момент времени определялись из условия:

$$\Theta \frac{dT_g^{**}}{d\tau} + \left( T_g^{**} - T_r^{\max} \right) = K \frac{d\omega_g}{d\tau},$$

где:  $K$  – коэффициент, определяемый опытным путем.

Вычислительные эксперименты проводились с использованием разработанной компьютерной модели, на основе представленной методики численного поиска, проводились вычислительные эксперименты. Анализ результатов многочисленных вычислительных экспериментов показал влияние на эффективность энергоемкого процесса обжига монослоя кускового рудного сырья: температуры греющего газа и высоты слоя засыпки рудного сырья на колосниковую решетку обжиговой конвейерной машины [19, 20]. Определены оптимальные условия реализации химико-энерготехнологического процесса обжига монослоя, а также сушки и прокалики окомкованного рудного фосфатного сырья на постели кускового фосфорита, в плотном слое на конвейере обжиго-

вой машины [21, 22]. Обоснованы также, оптимальные условия сушки и обжига окомкованного рудного фосфатного сырья на постели из обожженных фосфоритовых окатышей, применительно к обжиговой машине ОК-108. Все варианты расчетов проведены для слоя со средним размером зерен 0.025 м. В вычислительных экспериментах использовались теплофизические, кинетические закономерности процессов сушки и обжига, полученные ранее авторами [23, 24] для кускового и окомкованного фосфорита, из рудной породы – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца, химический состав которого представлен в табл. 1.

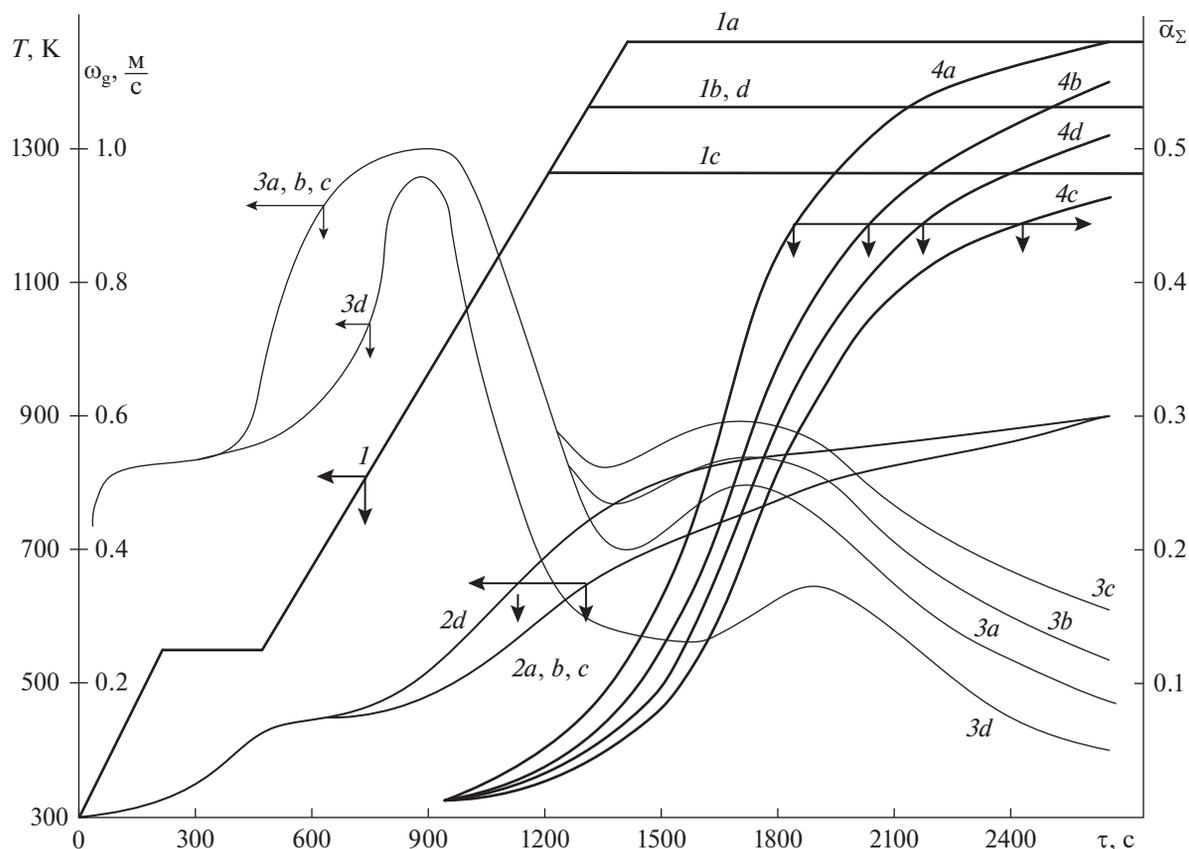
**Анализ результатов экспериментов.** Результаты вычислительных экспериментов представлены графически.

На рис. 1 приведены результаты четырех вычислительных экспериментов по определению предельных режимов обжига монослоя кускового фосфорита в зависимости от высоты слоя засыпки и температуры греющего газа [25, 26]. Кривые 1 и 2 соответствуют расчетным температурам газа-теплоносителя на входе и выходе из слоя, соответственно. Кривая 3 соответствует расчетным значениям скорости прососа нагревающих газов. Средние значения по слою степени декарбонизации сырья, соответствующие вычислительным экспериментам, отмечены кривыми 4.

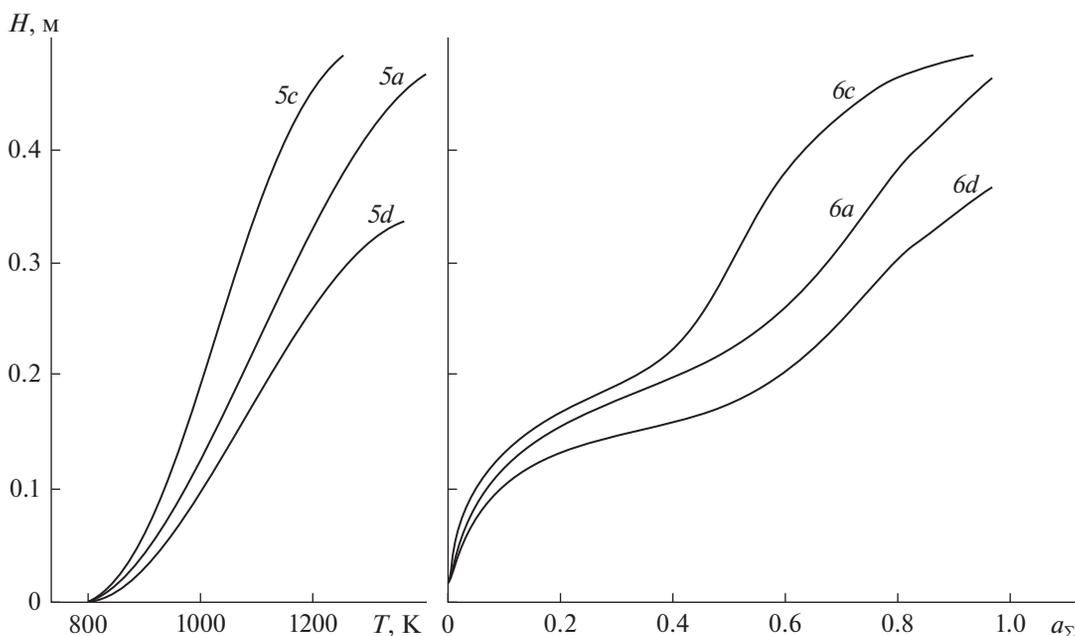
На рис. 2 приведены распределения температур рудного материала и степеней превращения по высоте слоя, соответствующие окончанию процесса обжига  $\tau = 2650$  с. Обжиг считался законченным при достижении температурой уходя-

щих газов значения:  $T_g^{**}(\tau) = T_r^{\max} - \Delta$ , где  $\Delta = 20$  К,  $T_r^{\max} = 923$  К.

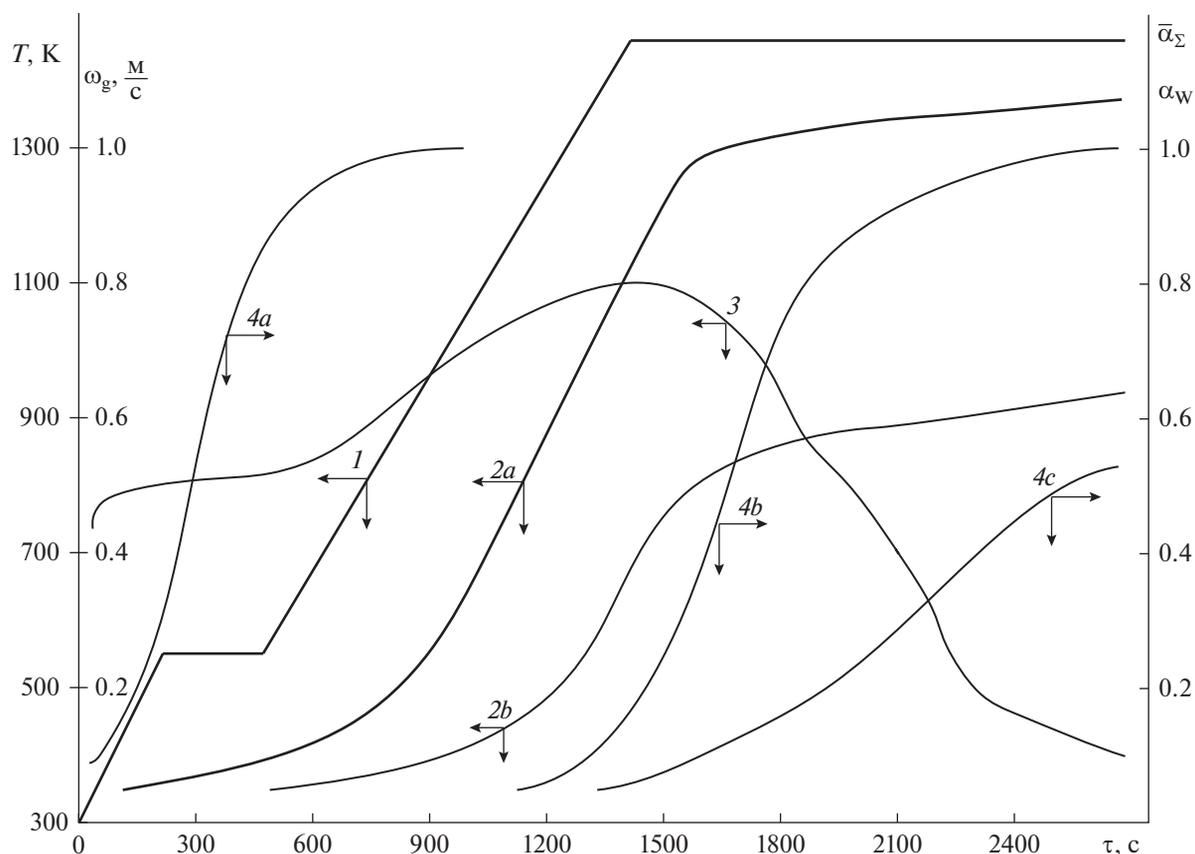
Вычислительные эксперименты показывают, что предельно достижимые степени декарбонизации для принятых условий и при предельных параметрах, соответствующих функционирующим обжиговым машинам составляют около 60%. Установлено, что увеличение высоты засыпки незначительно повышает качество обожженного рудного материала. Повышение температуры греющего газа в пределах 1273–1473 К позволяет интенсифицировать химико-энерготехнологический процесс обжига. Предельные степени декарбонизации возрастают при этом на 15%. Из



**Рис. 1.** Предельные режимы обжига кускового фосфорита – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца. 1, 2 – температуры греющих газов на входе и выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4 – средняя по слою степень декарбонизации; варианты *a, b, c* – соответствуют температурам газа на входе в слой: 1473 К, 1373 К, 1273 К, соответственно, при высоте засыпки 0.5 м; вариант *d* – соответствует температуре газа теплоносителя 1373 К, при высоте засыпки 0.35 м.



**Рис. 2.** Распределение температуры и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига  $\tau = 2650$  с. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации, буквенные индексы соответствуют рис. 1.



**Рис. 3.** Оптимальный режим обжига фосфоритовых окатышей на “постели” кускового фосфорита. 1, 2а, 2б – температуры греющих газов на входе, границы окатышей и на выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4а, 4б и 4с – кривые сушки, средней по слою степени декарбонизации фосфоритовых окатышей и “постели”, соответственно.

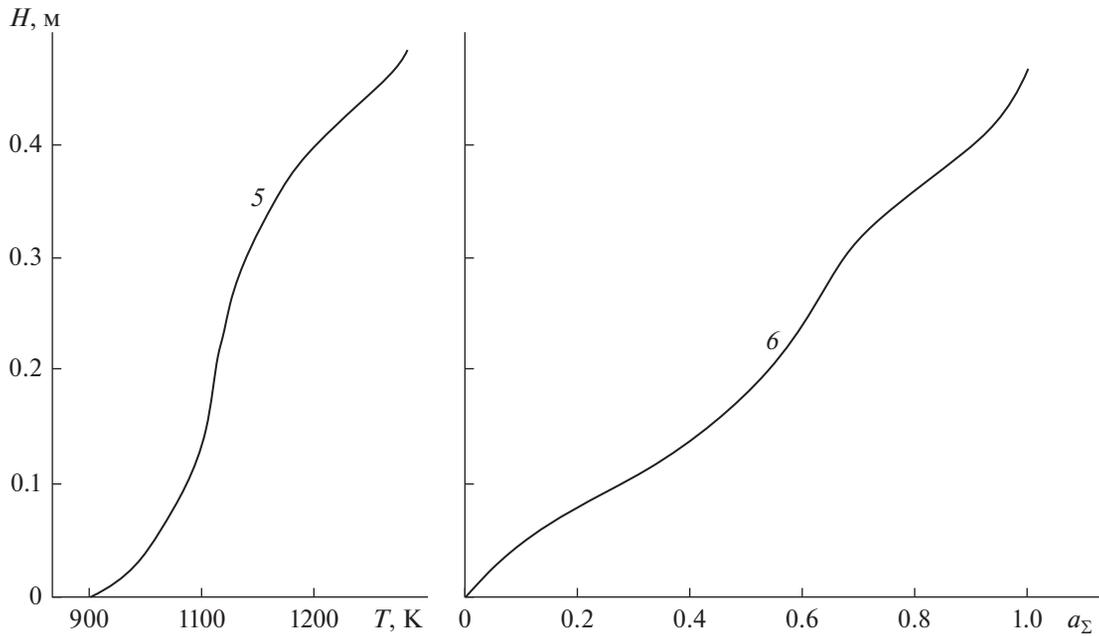
числа приведенных режимов, наиболее эффективным следует считать режим 1а, соответствующий обжигу слоя рудного материала, высотой 0.5 м, нагреваемым газом теплоносителем с предельной температурой 1474 К. Он позволяет получать наиболее качественно обожженный рудный материал при максимальной производительности аппарата. Зависимости температуры и скорости прососа газов от времени, соответствующие этому режиму, могут рассматриваться как оптимальные для принятого в вычислительных экспериментах рудного фосфатного сырья.

На рис. 3 приведены результаты расчетов оптимальных условий сушки и обжига окомкованного сырья – фосфоритовых окатышей (высота засыпки 0.4 м) и постели кускового фосфорита (высота засыпки 0.1 м) при технологических ограничениях, соответствующих действующим обжиговым конвейерным машинам.

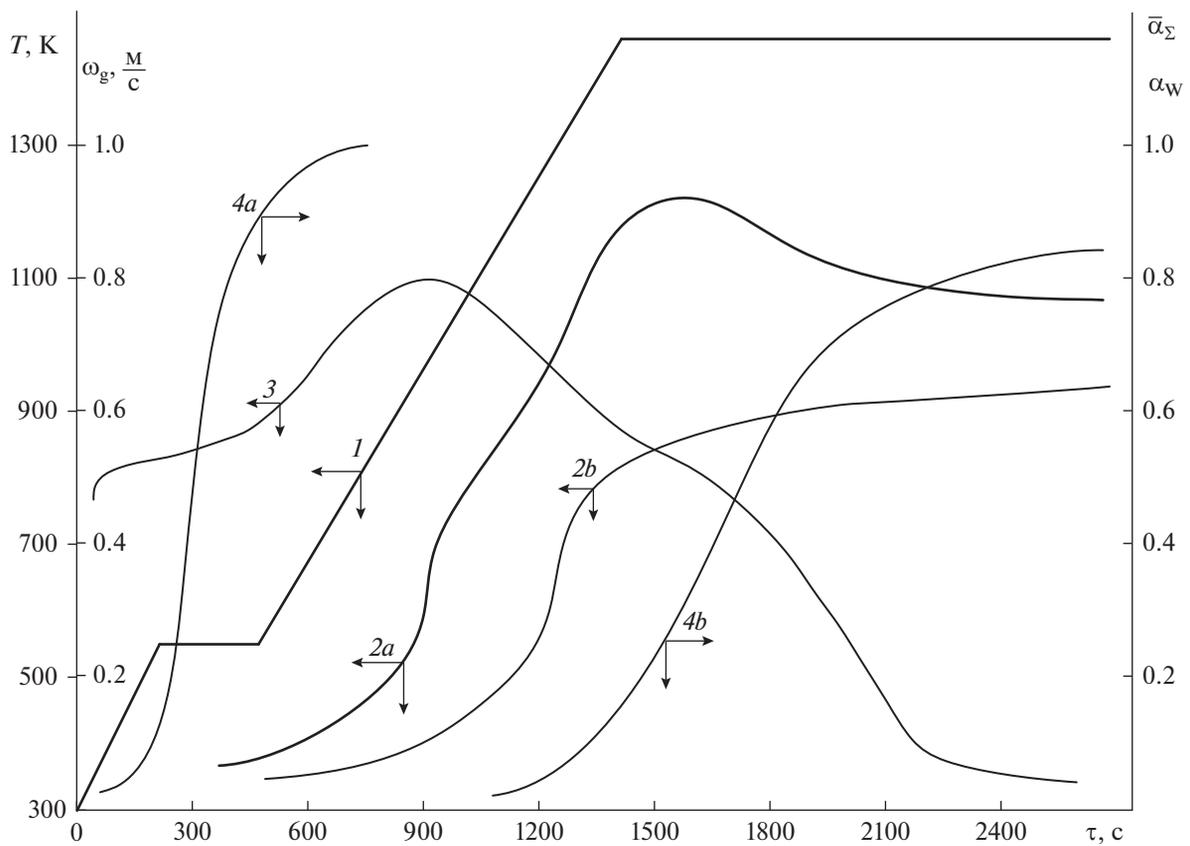
Распределения температур материала по высоте слоя и степени декарбонизации, по окончании процесса обжига  $\tau = 2650$  с, показаны на рис. 4.

Реализация расчетного режима на обжиговой машине позволит получать практически нацело обожженные и упрочненные окатыши. При этом средняя степень декарбонизации кускового фосфатного сырья составит 50%.

Результаты расчетов оптимальных условий сушки и обжига окомкованного рудного фосфатного сырья (высота засыпки 0.24 м) на постели обожженных окатышей (высота засыпки 0.06 м) приведены на рис. 5, 6. В расчетах предельная температура газов, покидающих слой, принималась равной 1073 К, что соответствует технологическим ограничениям действующих обжиговых конвейерных машин [24]. Расчеты показывают, что реализация оптимального режима позволяет получать фосфоритовые окатыши со средней степенью декарбонизации около 80%. При этом только 65% окатышей прокаливается до температуры выше 1150 К, соответствующей началу спекания. Таким образом, 35% готовых фосфоритовых окатышей будет иметь неудовлетворительное качество.



**Рис. 4.** Распределение температуры материала и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига  $\tau = 2650$  с. Совместный обжиг. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации.



**Рис. 5.** Оптимальный режим обжига фосфоритовых окатышей на “постели” из отожженных окатышей в машине типа ОК. 1, 2а, 2b – температуры греющих газов на входе, на границе сырых окатышей и на выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4а, 4b – кривые степени сушки, средней по слою степени декарбонизации окатышей соответственно.

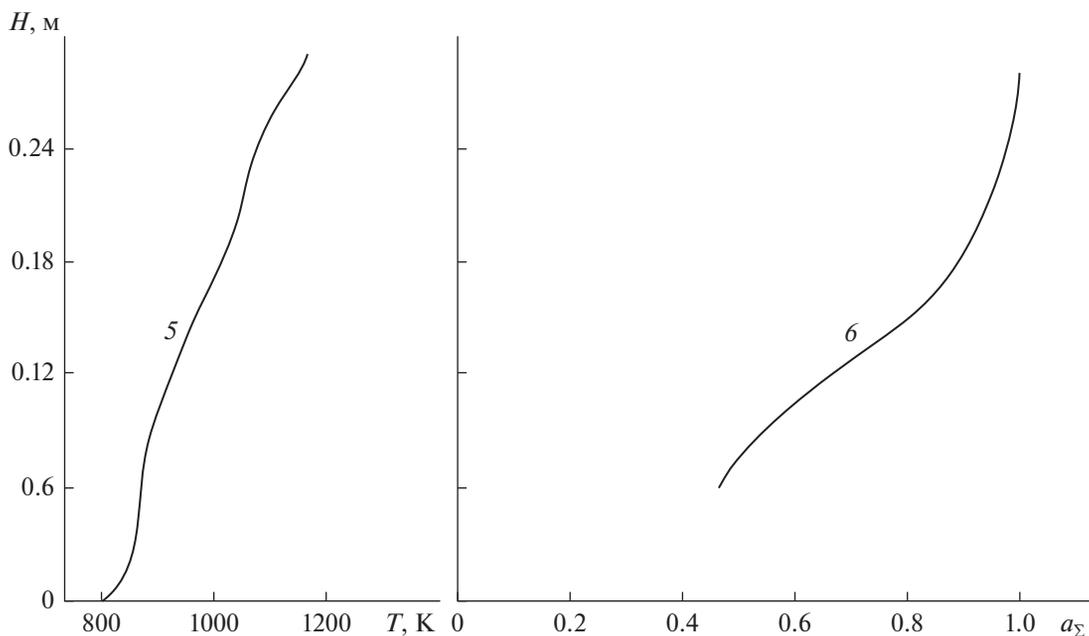


Рис. 6. Распределение температуры материала и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига фосфоритовых окатышей. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика и компьютерная модель вычислительного поиска предельных и оптимальных режимов сложного химико-энерготехнологического процесса прокалки. Определены оптимальные режимы обжига кускового рудного фосфатного сырья и окатышей на постели кускового материала применительно к современным обжиговым машинам конвейерного типа.

Научно обосновано, что наиболее высокая степень декарбонизации фосфатного рудного сырья достигается прокалкой в обжиговой машине конвейерного типа в полученном оптимальном режиме. Следует отметить, что измельчение и последующее окомкование фосфоритового рудного сырья, а также присадки связующих материалов, способствуют снижению температур размягчения рудного сырья, что может в дальнейшей переработке отрицательно повлиять на работу верхней зоны фосфорной рудотермической печи.

Методика численного поиска и разработанная компьютерная модель могут использоваться для оперативной режимной адаптации промышленных установок обжига к теплофизическим, реакционным и прочностным свойствам рудного фосфатного сырья.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\alpha$	степень реагирования реакции декарбонизации
$\omega$	скорость газа-теплоносителя, м/с
$\lambda$	коэффициент теплопроводности, Вт/м К
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup>
$\tau$	время, с
$\varepsilon$	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
$k_0$	предэкспоненциальный множитель, с <sup>-1</sup>
$\alpha_w$	степень сушки
$W^0$	начальное влагосодержание, кг/м <sup>3</sup>
$Q_w^0$	удельная теплота парообразования, Дж/моль

## ИНДЕКСЫ

<i>i</i>	номер компонента в смеси карбонатов
<i>g</i>	газ
<i>m</i>	рудный материал
<i>W</i>	процесс сушки

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самарский А.П. Динамическое моделирование непрерывных технологических процессов в среде LAVVIEW // Российский химический журн. (Журн. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. 66. № 2. С. 8–15.
2. 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 // Mendelev Communications, 2021. 31(5). P. 593–604.
3. Самтылова С.А., Торгаилов А.Ю. Применение физически обоснованной математической модели массообменного технологического процесса для повышения точности оценивания качества конечного продукта // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 379–396.
4. Zhu X., Ji Y. A digital twin-driven method for online quality control in process industry // International J. Advanced Manufacturing Technology. 2022. 119(5–6). P. 3045–3064.
5. 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.
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. Акулич П.В., Слижук Д.С. Теплообмен перенос в плотном слое при дегидратации коллоидных и сорбционных капиллярно-пористых материалов в условиях нестационарного радиационно-конвективного энергоподвода // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 148–157.
8. Zhu X., Ji Y. A digital twin-driven method for online quality control in process industry // International J. Advanced Manufacturing Technology. 2022. 119(5–6). P. 3045–3064.
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. Трушин А.М., Носырев М.А., Равичев Л.В., Фролова С.И., Яшин В.Е., Ильина С.И. Сочетание вариационного и эмпирического методов определения порозности при осаждении сферических частиц // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 205–208.
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. 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.
13. 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 м<sup>2</sup> // Сталь. 2020. № 5. С. 7–13.
14. Wang S., Guo Y., Zheng F., Chen F., Yang L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // Powder Technology. 2020. 376. P. 126–135.
15. 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.
16. Matyukhin V.I., Yaroshenko Y.G., Bragin V.V. Sintered iron-ore manufacturing capabilities when using combined fuel // Steel in Translation. 2019. Т. 49. № 11. С. 771–777.
17. Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu and Shuting Zhang. Construction of a new type of coal moisture control device based on the characteristic of indirect drying process of coking coal // Energies 2020. 13(16), 4162.
18. Деревянко М.С., Кондратьев А.В. Исследование фазовых превращений и термодинамических свойств оксидных систем // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 188–189.
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. 380. P. 408–420.
20. Савельев С.Г., Кондратенко М.Н. Системное исследование технологических параметров, определяющих интенсивность агломерационного процесса // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 184–191
21. Belyakov N.V., Nikolina N.V. Plant protection technologies: From advanced to innovative // J. Physics: Conference Series. 2021. 1942(1), 012072.
22. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Orekhov V.A., Garabadzhiu A.V. Heat Conductivity of a Composite Phosphate Ore Material with Reacting Carbonate Inclusions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2022. V. 56. № 6. P. 971–977.

23. *Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Fedulov A.S., Shinkevich A.I.* Computer-assisted decision-making system of optimal control over the energy and resource efficiency of a chemical energotechnological system for processing apatite-nepheline ore wastes // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. № 1. P. 62–69.
24. *Пучков А.Ю., Дли М.И., Прокимнов Н.Н., ШUTOва 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.
25. *Дмитриев А.Н., Смирнова В.Г., Вязникова Е.А., Долматов А.В., Витькина Г.Ю.* Влияние структуры обожженных окатышей на прочность и разрушение при испытании на статическое сжатие // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 11. С. 785–792.
26. *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.

УДК 532.5:66.047

## ТЕПЛОМАССОБМЕН В ПРОЦЕССАХ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ ПРИ КОНВЕКТИВНО-РАДИАЦИОННОМ ЭНЕРГОПОДВОДЕ

© 2023 г. П. В. Акулич<sup>а</sup>, \*, Д. С. Слижук<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН, Беларуси, Минск

\*e-mail: akul@hmti.ac.by

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Приведены математическая модель, результаты численного моделирования и экспериментальных исследований тепломассообменных процессов и параметров работы опытной распылительной установки для дегидратации концентрированных растворов при конвективно-радиационном энергоподводе. Показана возможность интенсификации тепломассообменных процессов и увеличения влагонапряженности камеры, производительности по испаренной влаге при снижении удельного расхода теплоты за счет воздействия инфракрасного излучения на область факела распыленной жидкости и создания режима встречных вертикальных потоков теплоносителя.

*Ключевые слова:* распылительная сушка, конвективно-радиационная сушка, тепломассообмен при дегидратации

**DOI:** 10.31857/S0040357123040012, **EDN:** VJKWTG

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время распылительные установки находят широкое применение для сушки большого количества жидких материалов в различных отраслях промышленности. Областью их применения являются производства высококачественных мелкодисперсных, гранулированных, быстрорастворимых, ультрадисперсных (нано дисперсных) материалов. Тем не менее, данные технологии характеризуются высокой энергоемкостью и особенно при обезвоживании высоковлажных и термостабильных материалов [1–5]. При этом распылительные установки имеют низкий съем влаги с единицы объема камеры, прежде всего при невысоких температурах теплоносителя. В связи с этим проблемам повышения их эффективности и разработки новых перспективных технологий и аппаратов в настоящее время уделяется большое внимание [1, 2, 5–8]. Развиваются различные методы повышения эффективности, например, многостадийные технологии обезвоживания (выпаривания и сушки, распылительной сушки и досушивания материала в кипящем и виброкипящем слоях); совершенствуются способы предварительной подготовки растворов и суспензий, включая подогрев и перегрев термостойких жидкостей; модернизируются системы диспергирования и ввода в факел распыла дисперсной фазы; ведутся поиски активизации гидродинамического режима на основе струйных, закрученных и

сильно нестационарных потоков теплоносителя, генерируемых камерами пульсационного горения. Большое внимание уделяется разработке перспективных технологий и новых материалов методом распыления.

В последнее время находят развитие исследования конвективно-радиационного подвода энергии в процессах распылительной сушки. Так, в работе [9] рассматривается конвективно-радиационный способ сушки распылением, в котором поток излучения создается за счет нагрева стенок камеры или от нагревателя расположенного по оси цилиндрической камеры. Известна конструкция распылительной установки [10], в которой инфракрасные излучатели расположены на боковой поверхности между жалюзи, через которые подается дополнительный поток теплоносителя. В работах [11–13] приведено описание конвективно-радиационного способа распылительной сушки и некоторые результаты его исследования. Сущность способа состоит в комбинированном энергвоздействии на капли распыляемой жидкости конвекцией и инфракрасным (ИК) излучением, фокусируемым на область факела распыла.

С развитием численных методов и программных комплексов для оптимизации процессов и поиска путей повышения их эффективности все шире применяются различные методы моделирования. Они часто основываются на механике сплошных сред, раздельном описании движения

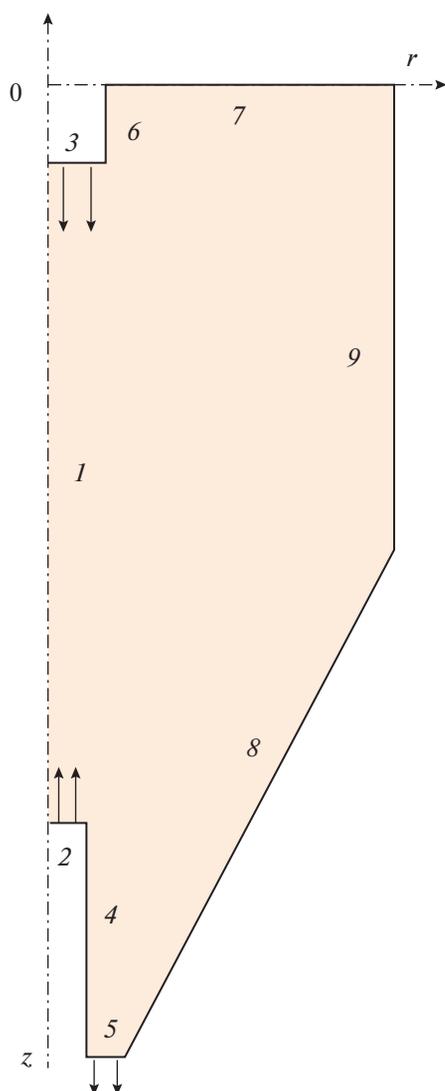


Рис. 1. Схема расчетной области модели.

фаз с учетом тепломассообмена дисперсных частиц, воспроизведении структуры потоков на основе идеализации их смешения. Вместе с тем решение задач, как правило, осложняется влиянием множества факторов и взаимосвязанных процессов. При сушке капель растворов, в частности, происходит образование неоднородной структуры твердой фазы, изменение физико-химических свойств и механизмов переноса [1, 14, 15]. Развиваются исследования тепломассообмена капель в условиях комбинированных энергетических воздействий, в том числе конвективно-радиационных, сильно нестационарных термогидродинамических течений, изучаются закономерности испарения малых капель и циркуляции одно- и многокомпонентных жидкостей внутри капель [16–20].

В работе [21, 22] приведены результаты исследования характеристик испарения одиночной не-

подвижной капли в условиях лучистого и конвективного нагрева.

Эффекты микровзрывной фрагментации капель жидкостей с многокомпонентным составом в условиях интенсивного нагрева установлены достаточно давно, но их активные исследования проводятся лишь в последние десятилетия [23]. В последние годы опыты проводятся в режимах, соответствующих топочным и контактным теплообменным камерам. Отметим, что данные эффекты в определенной степени могут иметь место и в распылительных камерах при интенсивных режимах теплового воздействия, в частности высокотемпературных продуктов сгорания и инфракрасного излучения.

Для описания фазовых превращений жидкостей используются различные подходы и модели, которые условно разделяют на две группы “диффузионные” и “кинетические” по доминирующему фактору влияния на интенсивность отрыва и последующего переноса молекул от поверхности раздела сред. При моделировании процессов испарения и конденсации часто используется закон Герца–Кнудсена [24, 25].

Наиболее исследованы процессы конвективного тепломассообмена капель. Вместе с тем потребность широкого применения данных теплотехнологий вызывают развитие исследований и поиск новых методов повышения энергетической эффективности.

Целью работы является исследование влияния комбинированного конвективно-радиационного воздействия и встречных потоков теплоносителя на интенсивность тепломассообменных процессов при распылительной сушке.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Математическая модель.** Рассматривается цилиндрикоконическая сушильная камера (рис. 1).

Первичный поток теплоносителя (нагретый воздух) подается через газораспределительное устройство, установленное в верхней части камеры. Здесь же осуществляется ввод диспергированной жидкости. Вторичный поток теплоносителя вводится в нижней части камеры встречно верхнему потоку. В результате создается встречное вертикальное взаимодействие потоков. Вывод газовой фазы (теплоносителя) и высушенных частиц производится через нижнее сечение конической части аппарата.

Рассматривается движение монодисперсных частиц в несущей двухкомпонентной газовой фазе, состоящей из смеси сухого воздуха и водяного пара. Применяется подход динамики взаимопроникающих континуумов. Поскольку в данных аппаратах объемная концентрация частиц мала ( $\epsilon_2 \ll 1$ ), пренебрегается взаимодействием и столк-

новением частиц между собой. Пренебрегается также теплообменом и трением на стенках камеры. Задача решается в двухмерной постановке для стационарного процесса в цилиндрической системе координат.

Дифференциальные уравнения сохранения масс фаз, импульса и энергии имеют следующий вид [5, 6].

Уравнения сохранения масс фаз

$$\nabla \cdot (\rho_1 \mathbf{v}_1) = nj, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho_2 \mathbf{v}_2) = -nj, \quad (2)$$

сохранения числа дисперсных частиц

$$\nabla \cdot (n\mathbf{v}_2) = 0, \quad (3)$$

сохранения массы водяных паров

$$\nabla \cdot (\rho_3 \mathbf{v}_1) = nj. \quad (4)$$

Приведенные плотности фаз  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , характеризующие массы фаз в единице объема смеси (дисперсная фаза + несущая фаза)

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= 1, \quad \varepsilon_2 = \pi d^3 n / 6, \quad \rho_1^0 = \rho_1 / (1 - \varepsilon_2), \\ \rho_2^0 &= \rho_2 / \varepsilon_2, \quad \rho_3^0 = \rho_3 / \varepsilon_1. \end{aligned}$$

Уравнения импульса фаз

$$\begin{aligned} \rho_1 (\mathbf{v}_1 \cdot \nabla) \mathbf{v}_1 &= \\ &= \left(1 - \frac{3}{2} \varepsilon_2\right) [-\nabla p - n\mathbf{f} + nj(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \rho_2 (\mathbf{v}_2 \cdot \nabla) \mathbf{v}_2 &= \\ &= \left(1 - \frac{3}{2} \varepsilon_2\right) n\mathbf{f} + \frac{3}{2} \varepsilon_2 nj(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) + \rho_2 \mathbf{g}. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнения сохранения энергии фаз

$$\nabla \cdot [(E_1 + p) \mathbf{v}_1] = -nq, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (E_2 \mathbf{v}_2) = nq - jr_n. \quad (8)$$

Полная энергия фаз (сумма внутренней и кинетической энергии), поток теплоты к дисперсной фазе и уравнение состояния

$$E_i = \rho_i \left( e_i + \frac{|\mathbf{v}_i|^2}{2} \right), \quad \text{где } i = 1, 2.$$

$$\begin{aligned} e_1 &= c_1 T_1, \quad e_2 = c_2 T_2, \quad q = \pi d \lambda_1 \text{Nu} (T_1 - T_{2R}), \\ p &= \rho_1^0 R^* T_1 / M_1. \end{aligned} \quad (9)$$

Предполагается условие равновесия фаз на межфазной границе  $T_{2R} = T_s(p)$ . При этом пренебрегается тепловым сопротивлением внутри частиц  $T_2 = T_{2R}$ . Следует отметить, что при решении приведенных уравнений вводились диффузионные члены.

Интенсивность массообмена от твердой фазы к газовой, приходящаяся на одну дисперсную частицу:

$$j = \pi d \text{Sh} (\rho_{3s}^0 - \rho_3^0), \quad \rho_{3s}^0 = p_s M_3 / (R^* T_2). \quad (10)$$

Зависимость давления  $p_s$  насыщения водяных паров от температуры определялась по формуле Антуана.

Капли жидкости (раствора или суспензии) на входе в камеру имеют начальный диаметр  $d_0$ . В начале процесса испарение влаги сопровождается уменьшением диаметра частиц до некоторого постоянного значения  $d_*$ , а затем остаточная влага испаряется при постоянном размере частиц. Если текущий диаметр частицы больше  $d_*$ , то диаметр частицы находится из выражения

$$d = \left( d_0^3 - \frac{6 \Delta V_k}{\pi} \right)^{1/3}, \quad \text{где } \Delta V_k = \frac{1}{\rho_{ж}} \left( m_0 - \frac{\rho_2}{n} \right). \quad (11)$$

Если  $d \leq d_*$ , то  $d = d_*$ .

Сила межфазного трения, действующая на одну частицу, равна

$$\mathbf{f} = \frac{1}{8} \xi \pi d^2 \rho_1^0 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2). \quad (12)$$

Коэффициент гидродинамического сопротивления каплей определяется по зависимости Брауэра

$$\xi = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}}} + 0.4, \quad (13)$$

где  $\text{Re} = d |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| / \nu$ ,  $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = \sqrt{(v_1 - v_2)^2 + (u_1 - u_2)^2 + (w_1 - w_2)^2}$ .

Коэффициент теплоотдачи определяется по корреляции Фреслинга  $\text{Nu} = 2 + 0.55 \text{Re}^{0.5} \text{Pr}^{0.33}$ . По аналогичному выражению определялся коэффициент массоотдачи. Влажность частиц определяется как  $W_2 = (m_2 - m_c) / m_2$ , где  $m_2 = \rho_2 / n$ . Влажностное содержание частиц, определяемое на массу сухого вещества  $U_2 = W_2 / (1 - W_2)$ .

Коэффициент диффузии водяных паров в воздухе  $D_n = D_0 (p_0 / p) (T / T_0)^{1.8}$ , где  $D_0 = 22 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $p_0 = 101325 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 273 \text{ К}$ .

Количество теплоты, выделяемое в частицах материала при воздействии инфракрасного излучения определяется на основе закона Бугера

$$I = \varepsilon_2 q_0 k \exp(kz) \quad \text{при } z \leq 0, \quad (14)$$

где  $k$  – показатель поглощения,  $k = 0.75 \pi d^2 n$ .

Удельная изобарная теплоемкость несущей фазы  $c_1 = (c_4 + c_3 U_1) / (U_1 + 1)$ , где  $U_1 = \rho_3^0 / (\rho_1^0 - \rho_3^0)$ .

Граничные условия на оси симметрии и стенках аппарата

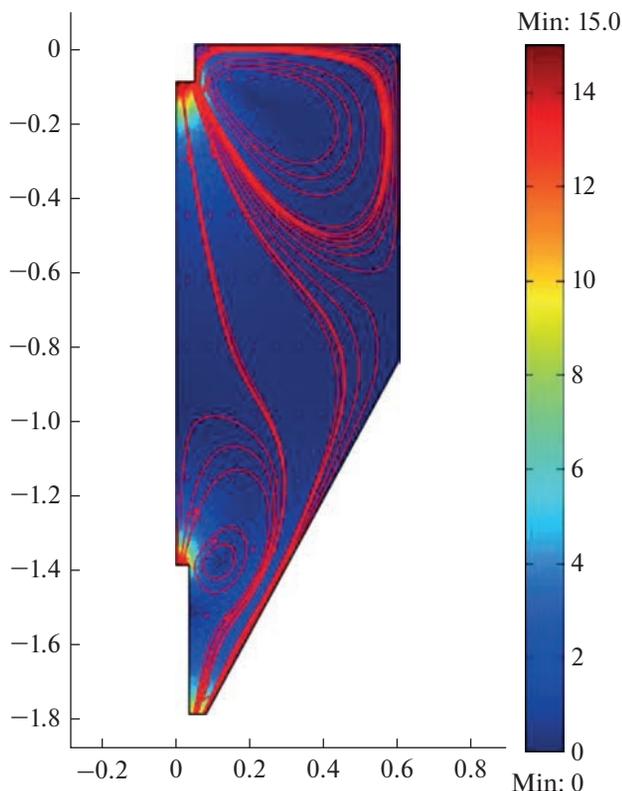


Рис. 2. Поле скоростей (поверхность), линии тока и векторы скорости газовой фазы.

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_1 &= 0, & \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_2 &= 0, & \mathbf{n} \cdot \nabla \rho_2 &= 0, \\ \mathbf{n} \cdot \nabla \rho_3 &= 0, & \mathbf{n} \cdot \nabla n &= 0, & \mathbf{n} \cdot \nabla T_1 &= 0, \\ & & \mathbf{n} \cdot \nabla T_2 &= 0, \end{aligned}$$

где  $\mathbf{n}$  – направление внешней нормали; на входе в аппарат (граница 2 и 3)  $T_1 = T_{10}$ ,  $T_2 = T_{20}$ ,  $\rho_1 = \rho_{10}$ ,  $\rho_2 = \rho_{20}$ ,  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{10}$ ,  $\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_{20}$ , а на выходе (граница 5)  $p = p_0$ .

Основные геометрические размеры аппарата: диаметр цилиндрической части – 1.2 м, ее высота – 0.85 м; высота конической части – 0.95 м; диаметр входного канала для подачи первичного (верхнего) потока теплоносителя – 0.1 м, его высота от перекрытия камеры – 0.1 м; диаметр входного отверстия канала для подачи вторичного (нижнего) потока теплоносителя – 0.07 м, а его высота от конического основания – 0.4 м; диаметр выходного отверстия нижнего основания конуса – 0.16 м.

Основные параметры:  $v_{1в} = -15$  м/с;  $v_{1н} = 15$  м/с;  $T_{10} = 423$  К;  $T_{20} = 293$  К;  $p_0 = 1 \times 10^5$  Па;  $G_2 = 16$  кг/ч;  $d_0 = 0.0002$  м;  $c_3 = 1883$  Дж/(кг К);  $c_4 = 1024$  Дж/(кг К);  $R^* = 8.314$  Дж/(моль К);  $r_{п} = 2333$  кДж/кг;  $W_0 = 0.6$  кг/кг;  $\rho_{20} = 900$  кг/м<sup>3</sup>;  $v_{2в} = G_2 / (\rho_{20} S_B)$ ;  $\rho_{2в} = G_2 / (S_B |v_{1в}|)$ ;  $\rho_{1в} = p_0 / (M_1 T_{10})$ ;  $T_{изл} = 973-1073$  К;

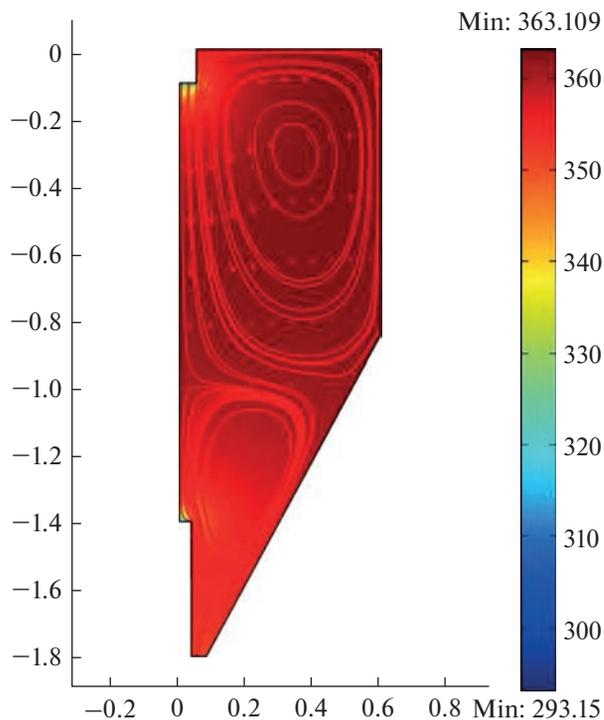


Рис. 3. Поле температур (поверхность), линии тока и векторы скорости твердой фазы.

$S_B = 7.85 \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup>. Для стационарной двухмерной задачи получено численное решение вышеприведенной системы уравнений с использованием программы “Comsol”.

**Обсуждение результатов численного моделирования.** Установлены зависимости гидродинамических и теплообменных параметров для различных режимов работы распылительной камеры. В частности, из анализа линий тока газовой и дисперсной фаз при встречных потоках теплоносителя и инфракрасном воздействии видно, что в периферийной зоне камеры образуется две области завихренности газовой и дисперсной фаз (рис. 2 и 3).

Одна имеет место в верхней части камеры, а вторая – в нижней ее части. При соударении потоков теплоносителя происходит их растекание в периферийную зону с образованием вихрей, которые вызывают подобные образования вихрей дисперсной фазы. Подобная картина движения фаз наблюдается и при отсутствии инфракрасного облучения. В режиме прямого ввода фаз, т.е. отсутствии нижнего подвода теплоносителя, завихренности газовой и дисперсной фаз наблюдаются только в верхней области камеры. Следует отметить, что образование вихрей в верхней области камеры вызывает забрасывание влажных дисперсных частиц на перекрытие и возможно образование отложений при дегидратации адгезион-

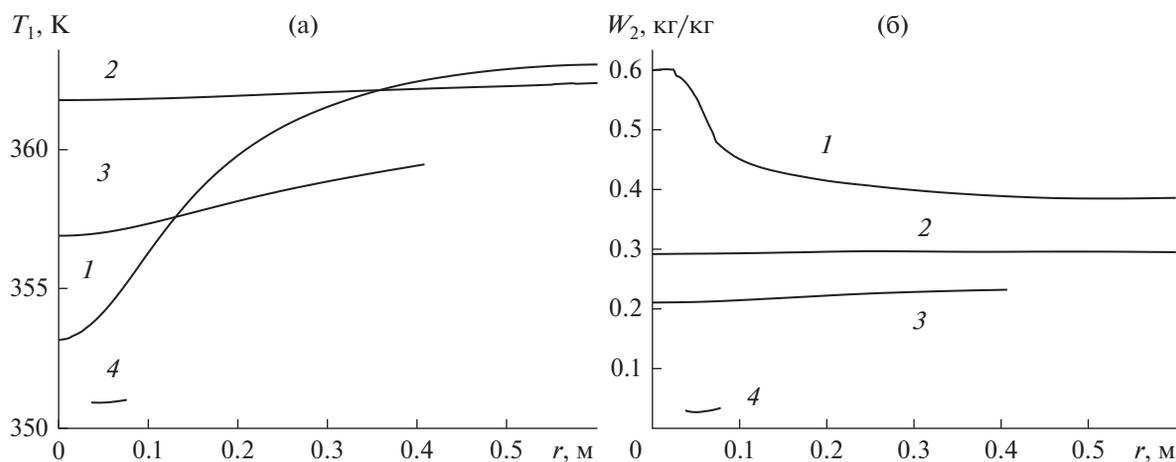


Рис. 4. Зависимости температуры газа (а) и влажности частиц (б) в различных сечениях камеры: а –  $l - z = 0.2$  м; 2 – 0.77; 3 – 1.2; 4 – 1.8; б –  $l - z = 0.1$  м; 2 – 0.6; 3 – 1.2; 4 – 1.8.

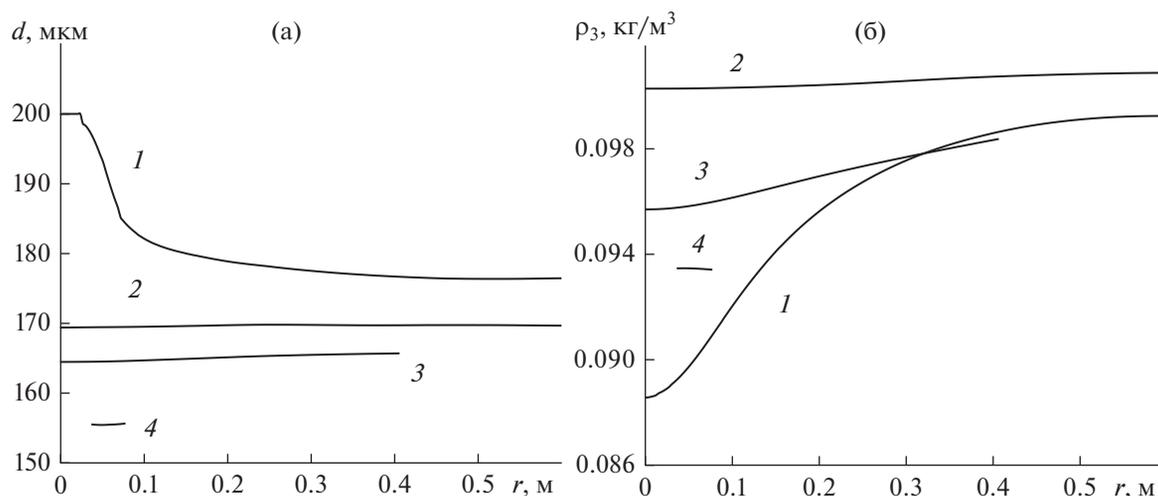


Рис. 5. Зависимости диаметра частиц (а) и концентрации водяных паров (б) в различных сечениях камеры при конвективно-радиационном энергоподводе: а –  $l - z = 0.1$  м; 2 – 0.6; 3 – 1.2; 4 – 1.8; б –  $l - z = 0.2$  м; 2 – 0.6; 3 – 1.2; 4 – 1.8.

ных материалов. Поэтому следует стремиться к предотвращению данного явления.

Температура несущей фазы на границах ввода соответствует заданным значениям. При этом в области верхнего ввода теплоносителя, где также подается жидкость, т.е. в зоне факела распыленной жидкости происходит значительное снижение температуры теплоносителя (кривая 1, рис. 4).

В периферийной зоне и нижерасположенных сечениях камеры температура газовой фазы возрастает, что обусловлено воздействием ИК-излучения. При приближении к выходу теплоносителя его температура падает. Расчетные зависимости по уровню температур согласуются с полученными опытными данными. Температура частиц вне области факела распыла выше температуры мокрого термометра, что обусловлено влиянием

ИК-излучения. В области выхода из камеры температуры частиц и газа сближаются.

Влажность частиц максимальна в месте их ввода и далее снижается по высоте камеры, причем профиль влажности по радиусу камеры выравнивается (рис. 4б). Подобный характер имеют зависимости диаметра частиц, приведенные на рис. 5а.

Концентрация водяных паров минимальна в области ввода теплоносителя и жидкости. Затем профили концентрации выравниваются по радиусу камеры и значения концентрации возрастают, а затем снижаются по мере приближения к выходному сечению (рис. 5б). При чисто конвективном энергоподводе профиль концентрации водяных паров в верхнем сечении камеры имеет подобный вид, однако значения концентрации заметно ниже (рис. 6а). В более нижних сечениях

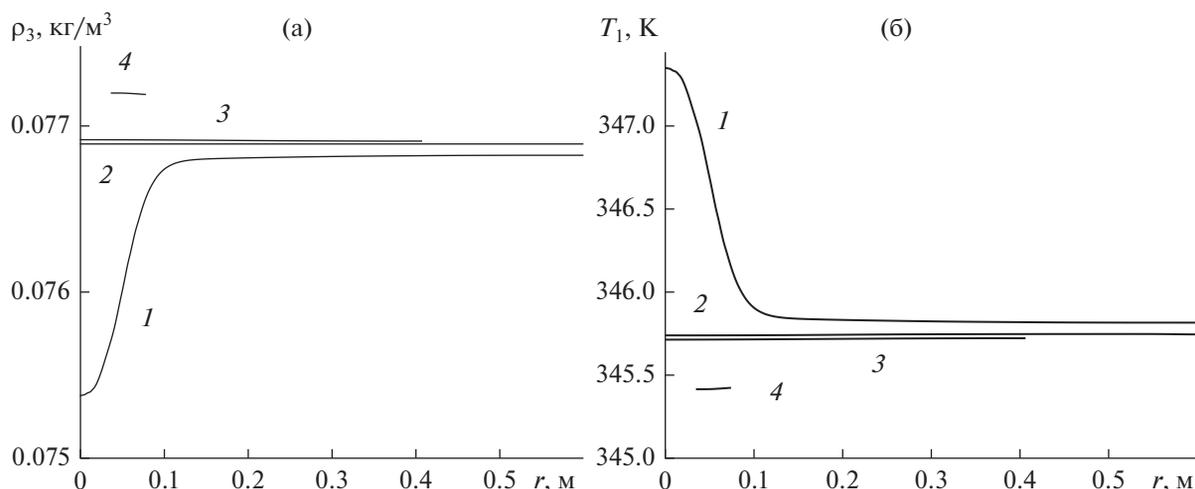


Рис. 6. Зависимости концентрации водяных паров (а) и температуры газовой фазы (б) в различных сечениях камеры при конвективном энергоподводе: а – 1 –  $z = 0.15$  м; 2 – 0.77; 3 – 1.2; 4 – 1.8.

профили выравниваются, причем в отличие от конвективно-радиационного энергоподвода значения концентрации возрастают при приближении к выходу теплоносителя из камеры.

Как и следовало ожидать, температура теплоносителя при конвективном энергоподводе наиболее высокая в области его ввода, причем она быстро снижается по вертикальной координате (рис. 6б). Температурный профиль выравнивается, а уровень температуры падает. Расчетная температура на выходе из камеры для данного режима составляет около 72°C и близка к опытным значениям, поддерживаемым на уровне 70°C. Сравнивая температурные поля для рассматриваемых режимов, отчетливо видно значительное влияние радиационного воздействия.

Следует отметить, что при конвективно-радиационном энергоподводе значительно выше производительность аппарата по влажному материалу  $G_2 = 16$  кг/ч, а следовательно и по испаренной влаге, по сравнению с конвективным способом  $G_2 = 7$  кг/ч.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выполнены экспериментальные исследования параметров распылительной установки при конвективном и конвективно-радиационном энергоподводах. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 7.

Она работает следующим образом. В сушильную камеру 1 распылителем 5 диспергируется высушиваемый раствор, который подается из емкости 7. Теплоноситель вводят в камеру двумя потоками: сверху на факел распыла через газораспределительное устройство 2 и снизу по оси камеры через канал 13, который снабжен завихрителем 14. Ввод

нижнего теплоносителя создает встречное взаимодействие вертикальных потоков, что активизирует гидродинамический режим и увеличивает время пребывания частиц в наиболее интенсивной зоне инфракрасного излучения. В качестве теплоносителя используется воздух, который нагревается в электрических калориферах 3, 4 и 15.

На факел жидкого материала воздействуют инфракрасным излучением с помощью излучателей 6. В специальном устройстве закреплено 9 инфракрасных керамических излучателей марки ИКН-101 мощностью 1 кВт, каждый из которых установлен в собственном корпусе с направляющим отражателем. Температура поверхности излучателей достигает 1073 К. Конструкция обеспечивает возможность изменения угла наклона излучателей к вертикальной оси. Теплота к распыленным частицам подводится конвекцией от теплоносителя и инфракрасным излучением, которое фокусируется на область факела излучателями 6, расположенными под углом к вертикальной оси. Высушенные частицы материала вместе с отработанным теплоносителем поступают в циклон 9, в котором сепарируются и попадают в сборник 11 для сухого продукта. Для диспергирования жидкостей используются двух- и трехканальные пневматические форсунки 5, последние позволяют вводить в факел распыла дисперсный материал – наполнитель, который подается дозатором 8. Пневматическая форсунка 5 расположена по оси инфракрасного устройства в верхней его части. При этом факел распыла жидкости находится в зоне максимального воздействия излучателей.

При необходимости стенки циклона охлаждаются водой, подаваемой в рубашку 10, для предотвращения налипания термопластичных

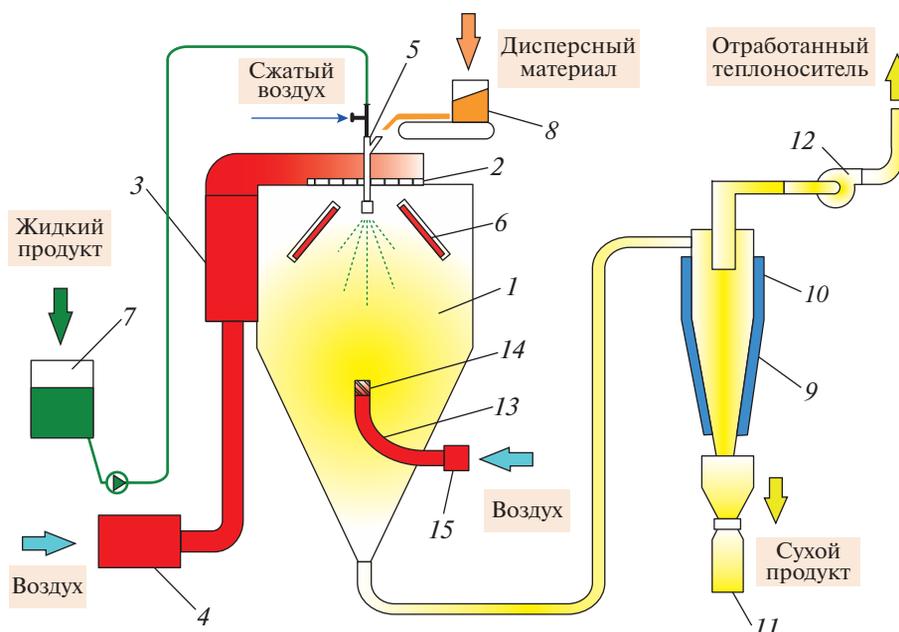


Рис. 7. Схема распылительной установки с конвективно-радиационным подводом теплоты и встречными потоками теплоносителя.

материалов. Теплоноситель подается в установку вентилятором 12.

Таким образом, в установке реализуется новый способ распылительной сушки, сущность которого состоит в комбинированном энерговоздействии на капли распыляемой жидкости конвекцией в условиях встречных потоков теплоносителя и инфракрасным излучением, фокусируемым на область факела с наибольшей концентрацией частиц [14, 15].

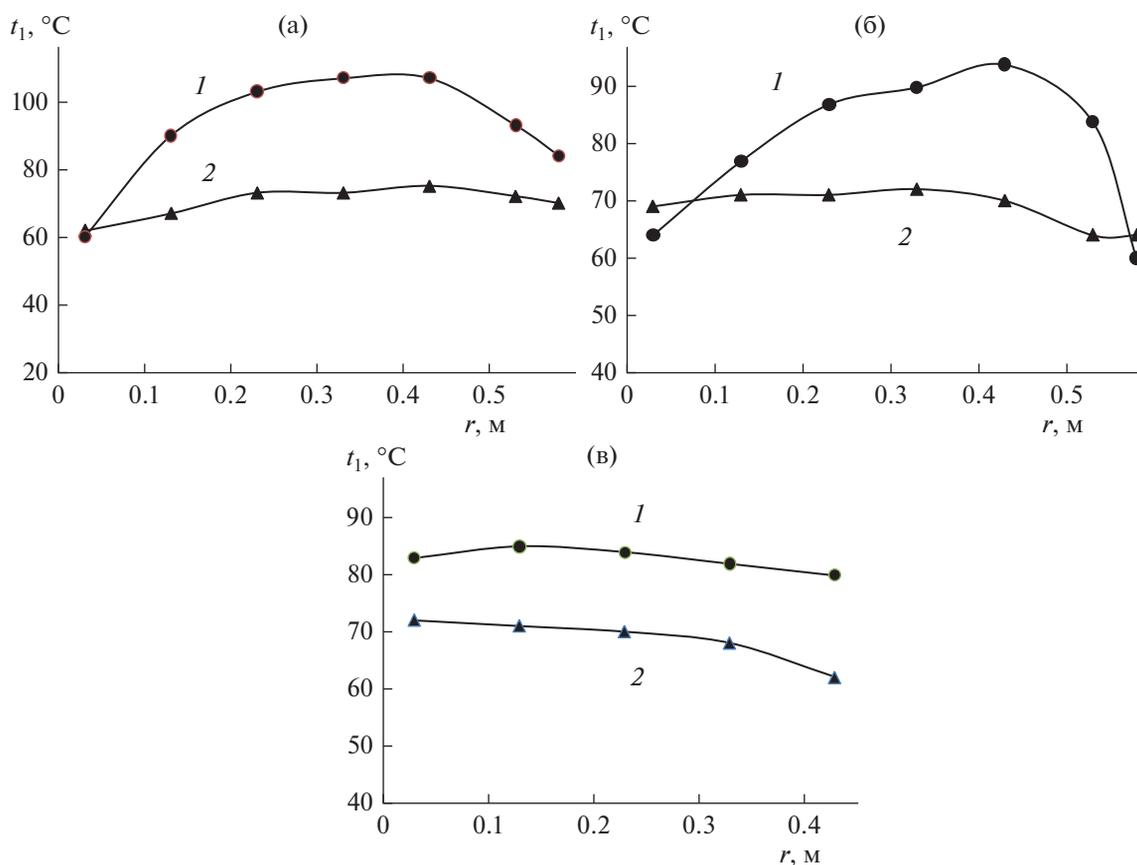
Для двух режимов работы установки получены экспериментальные температурные зависимости в различных сечениях камеры (рис. 8). Измерения температуры среды проводились хромель-копелевой термопарой. Последняя находилась в чехле цилиндрической формы, который служил экраном и предотвращал влияние инфракрасного излучения на показание термопары. При этом чехол подключался к вакуумному насосу и термопара оказывалась в потоке газа, температура которого и регистрировалась. Измерения проводились при температуре теплоносителя на входе в камеру

130°C и выходе – 70°C и установившемся режиме работы установки. Остальные параметры соответствовали данным в табл. 1 и 2. На рис. 8 видно, что температура несущей фазы выше во всех сечениях камеры при конвективно-радиационном энергоподводе по сравнению с чисто конвективным. Наибольшая разность температур наблюдается в верхних сечениях камеры. Температура газа при инфракрасном воздействии близка к 100°C в зоне ввода частиц жидкости, т.е. факеле распыла, и значительно ниже при конвективном подводе теплоты.

Определены параметры экспериментальной установки при сушке водного раствора NaCl с концентрацией 20% при конвективном и конвективно-радиационном энергоподводах. Результаты представлены в табл. 1 и 2. Анализ полученных данных свидетельствует о возможности значительного увеличения производительности установки по испаренной влаге при конвективно-радиационном энергоподводе по сравнению с чисто конвективным способом.

Таблица 1. Параметры распылительной установки со встречными потоками и конвективно-радиационным энергоподводом при сушке раствора NaCl (угол наклона излучателей к вертикали 30 град)

№ п/п	$t_1$ , °C	$t_2$ , °C	$t_0$ , °C	$p$ , МПа	$V$ , м <sup>3</sup> /ч	$Q_k$ , кВт	$Q_{изл}$ , кВт	$G_2$ , кг/ч	$W$ , кг/ч	$q_{уд}$ , кДж/кг	$A_v$ , кг/(м <sup>3</sup> ч)
1	110	70	20	0.3	210	6.4	8.6	12.3	9.8	5510	10.2
2	130	70	20	0.3	210	7.8	8.5	15.7	12.6	4657	13.1
3	150	70	20	0.3	210	9.2	8.8	17.9	14.3	4531	14.9



**Рис. 8.** Температурные зависимости по сечению камеры: а –  $z = 520$  мм; б –  $z = 770$  мм; в –  $z = 1070$  мм. 1 – конвективно-радиационный энергоподвод со встречными потоками теплоносителя; 2 – конвективный подвод теплоты со встречными потоками (без инфракрасного излучения).

**Таблица 2.** Параметры распылительной установки со встречными потоками при конвективном энергоподводе при сушке раствора NaCl

№ п/п	$t_1$ , °C	$t_2$ , °C	$t_0$ , °C	$p$ , МПа	$V$ , м <sup>3</sup> /ч	$Q_k$ , кВт	$Q_{\text{изл}}$ , кВт	$G_2$ , кг/ч	$W$ , кг/ч	$q_{\text{уд}}$ , кДж/кг	$A_V$ , кг/(м <sup>3</sup> ч)
1	110	70	19	0,3	210	6.4	0	2.78	2.2	10470	2.3
2	130	70	19	0,3	210	7.8	0	5.02	4	7020	4.2
3	150	70	19	0,3	210	9.2	0	7.3	5.8	5710	6.0

При температуре на входе в камеру  $130^\circ\text{C}$  и выходе из нее  $70^\circ\text{C}$  и установленной мощности излучателей 9 кВт производительность по испаренной влаге увеличивается в примерно в три раза. При этом очень важно, что удельный расход теплоты уменьшается примерно в полтора раза, а влагонапряженность объема камеры возрастает в три раза. Видно повышение энергоэффективности работы установки, которое достигается за счет интенсификации процессов теплообмена и сокращения удельного расхода теплоносителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель позволяет прогнозировать структуру течения фаз и теплообмен в распылительных аппаратах, выявлять возникновение обратных течений и определять температуру и влажностное содержание теплоносителя и частиц.

На основе теоретических и экспериментальных исследований показана возможность увеличения производительности установки по испаренной влаге и влажнапряженности камеры при снижении удельного расхода теплоты за счет воздействия инфракрасного излучения на область фа-

кела распыленной жидкости и создания режима встречных вертикальных потоков теплоносителя. Отметим, что способ конвективно-радиационной сушки может найти применение при дегидратации термостойких материалов, требующих интенсивной тепловой обработки. Вместе с тем следует иметь в виду, что эффективность данного способа зависит от множества факторов, в частности от интенсивности и фокусировки инфракрасного излучения, температуры теплоносителя, концентрации частиц в потоке и других параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований проект № Т22-008.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_V$	влажнапряженность камеры, кг/(м <sup>3</sup> ч)
$c$	теплоемкость, Дж/(кг К)
$d$	диаметр частиц, м
$D$	коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с
$E$	полная энергия, Дж/кг
$e$	внутренняя энергия, Дж/кг
$g$	ускорение свободного падения, м <sup>2</sup> /с
$G_2$	расход жидкости, кг/ч
$j$	интенсивность фазового превращения, кг/с
$k$	показатель поглощения излучения
$m_0, m_2$	начальная и текущая масса капли (частицы), кг
$M$	молекулярная масса, кг/моль
$n$	число частиц в единице объема
$p$	давление, Па
$q$	поток теплоты, Вт
$q_0$	плотность падающего излучения при $z = 0$ , Вт/м <sup>2</sup>
$q_{уд}$	удельный расход теплоты, кДж/кг влаги
$Q_k, Q_{изл}$	мощность калориферов и инфракрасных излучателей, кВт
$r, z$	координаты, м
$r_{п}$	теплота фазового превращения, Дж/кг
$R$	радиус частицы, м
$R^*$	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К)
$S_B$	площадь сечения верхнего ввода теплоносителя, м <sup>2</sup>
$T, t$	температура, К и °С
$V_{1в}, V_{1н}$	соответственно скорость газа на границе верхнего и нижнего вводов теплоносителя, м/с
$v, w$	векторы скорости несущей и дисперсной фаз, м/с
$U$	влажносодержание (на сухую массу), кг/кг

$V_k$	объем капли, м <sup>3</sup> /ч
$W$	производительность установки по испаренной влаге, кг/ч
$W_2$	влажность частиц (на общую массу), кг/кг
$\epsilon$	объемная концентрация частиц, м <sup>3</sup> твердой фазы/м <sup>3</sup> смеси
$\lambda$	теплопроводность, Вт/(м К)
$\mu$	динамический коэффициент вязкости, Па с
$\nu$	кинематический коэффициент вязкости, м <sup>2</sup> /с
$\rho_i$	приведенная плотность фазы, определяющая массу фазы в единице объема смеси (твердая фаза+несущая фаза), кг/м <sup>3</sup>
$\rho_i^0$	плотность фазы при $n = 1, 2$ , плотность компонента фазы, определяющая массу компонента фазы, определяющая массу компонента в единице объема несущей фазы, при $n \neq 1, 2$ , кг/м <sup>3</sup>
$t$	время, с
$Re, Nu, Sh$	числа Рейнольдса, Нуссельта и Шервуда

### НИЖНИЕ ИНДЕКСЫ

1	несущая фаза
2	дисперсная фаза
3	водяные пары
4	сухой воздух
0	начальное (постоянное) значение
в, н	соответственно граница верхнего и нижнего ввода теплоносителя
ж	влага (вода)
изл	инфракрасное излучение
с	сухой материал
$R$	поверхность капли
$s$	насыщенное состояние

### ВЕРХНИЕ ИНДЕКСЫ

0	истинные значения
---	-------------------

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долинский А.А., Малецкая К.Д.* Распылительная сушка: в 2-х томах. Т. 1. Теплофизические основы. Методы интенсификации и энергосбережения. Киев: Академперіодика, 2011.
2. Handbook of Industrial Drying. Fourth Edition. Edited by Arun S. Mujumdar. CRC Press. 2014.
3. *Тугова Э.Г., Куц П.С.* Сушка продуктов микробиологического производства. М.: Агропромиздат, 1987.

4. Kudra T., Mujumdar A.S. *Advanced Drying Technologies*. New York. Marcel Dekker, Inc. 2002.
5. Акулич П.В., Драгун В.Л., Куц П.С. *Технологии и техника сушки и термообработки материалов*. Минск: Белорусская наука, 2006.
6. Акулич П.В., Акулич А.В. *Конвективные сушильные установки: методы и примеры расчета*. Минск: Высшейшая школа, 2019.
7. *Modern Drying Technology*. V. 5: Process Intensification / E. Tsotsas and A. S. Mujumdar (Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany. 2014.
8. Wu Z., Yue L., Li Z. *et al.* Pulse Combustion Spray Drying of Egg White: Energy Efficiency and Product Quality. *Food Bioprocess Technology*. 2015. № 8. P. 148.
9. Richard Wisniewski. *Spray Drying Technology Review / NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 9403 // 45<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems 12–16 July 2015, Bellevue, Washington*. P. 1.
10. Феклунова Ю.С. Разработка и научное обоснование способа распылительной сушки пюре из тыквы при конвективно-радиационном энергоподводе. Автореф. На соискан. Уч. Степени канд. Техн. Наук по спец. 05.18.12. ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет». Астрахань. 2015.
11. Акулич П.В. Способ сушки жидких материалов. Патент № 18467 Республики Беларусь на изобретение // *Официальный бюллетень*. 2013. № 2. С. 23.
12. Акулич П.В., Бородуля В.А., Слижук Д.С. Методы повышения эффективности процессов распылительной сушки // *Энергоэффективность*. 2018. № 4. С. 28.
13. Акулич П.В., Слижук Д.С. Термогидродинамические процессы при распылительной сушке в условиях конвективно-радиационного энергоподвода // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 1. С. 34–45.
14. Акулич П.В. Теплообмен капли раствора при комбинированном энергетическом воздействии и углублении зоны испарения // *Инженерно-физический журнал*. 2016. Т. 89. № 3. С. 527.
15. Акулич П.В. Моделирование теплообмена капель при сушке перегретой жидкости в условиях комбинированного энергетического воздействия // *Инженерно-физический журнал*. 2019. Т. 92. № 2. С. 404.
16. Prakash S., Sirignano W.A. Theory of convective droplet vaporization with unsteady heat transfer in the circulating liquid phase // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1980. V. 23. P. 253.
17. Козырев А.В., Ситников А.Г. Испарение сферической капли в газе среднего давления // *Успехи физических наук*. Т. 171. № 7. 2001. С. 765.
18. Терехов В.И., Терехов В.В., Шимкин Н.Е., Би К.Ч. Экспериментальное и численное исследование нестационарного испарения капель жидкости // *Инженерно-физический журнал*. 2010. Т. 83. № 5. С. 829.
19. Varghese S., Gangamma S. Evaporation of Water Droplets by Radiation: Effect of Absorbing Inclusions // *Aerosol and Air Quality Research*. 2007. V. 7. № 1. P. 95.
20. Mezhericher M., Levy A., Borde I. The Influence of Thermal Radiation on Drying of Single Droplet/Wet Particle // *Drying Technology*. 2008. V. 26. Issue 1. P. 78.
21. Архипов В.А., Басалаев С.А., Золоторев Н.Н., Кузнецов В.Т., Перфильева К.Г., Усанина А.С. Влияние механизма теплообмена на динамику испарения одиночной капли жидкости / Тезисы докладов и сообщений XVI Минского международного форума по тепло- и массообмену, 16–19 мая 2022 г. // *Научное электронное издание*. Минск. 2021. С. 713. [https://www.itmo.by/conferences/abstracts/?ELEMENT\\_ID = 20225](https://www.itmo.by/conferences/abstracts/?ELEMENT_ID = 20225)
22. Бочкарева Е.М., Лей М.К., Терехов В.В., Терехов В.И. Особенности методики экспериментального исследования процесса испарения подвешенных капель жидкости // *Инженерно-физический журнал*. 2019. Т. 92. № 5. С. 2208.
23. Sazhin S.S., Rybdylova O., Crua C., Heikal M., Ismael M.A., Nissar Z., Aziz A.R.B.A. A simple model for puffing/micro-explosions in water-fuel emulsion droplets // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2019. V. 131. P. 815.
24. Войтков И.С., Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Высокотемпературное испарение капель воды в газовой среде // *Журн. технической физики*. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 1911.
25. Терехов В.И., Пахомов М.А. Теплообмен и гидродинамика в газокapельных потоках. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009.

УДК 66/021/3/4

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОХЛАЖДЕНИЯ ВОДЫ В ПРОТИВОТОЧНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ГРАДИРНЯХ

© 2023 г. Е. А. Лаптева<sup>а</sup>, \*, А. Г. Лаптев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

\*e-mail: grivka100@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 14.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Рассмотрены методы исследования, математического моделирования и расчета тепломассообменных характеристик пленочных блоков оросителей (насадок) в градирнях. Основными методами являются – экспериментальные, численные и приближенные. Отмечено, что для практических целей расчета градирен наибольшее применение находят экспериментальные и приближенные методы. Одним из приближенных методов заключается в применении моделей структуры потоков – диффузионной или ячеечной моделей. Рассмотрено применение ячеечной модели для газовой и жидкой фаз в виде аналитического решения с тепловым числом единиц переноса. В результате вычисляется тепловая эффективность по газовой фазе (нагрева воздуха) и с использованием уравнения теплового баланса определяется эффективность охлаждения воды. Представлены выражения для расчета основных параметров модели – числа ячеек по газовой и жидкой фазам. Даны экспериментальные данные по гидравлическому сопротивлению, объемному коэффициенту массоотдачи и тепловой эффективности в газовой и жидкой фазах, полученные на макете градирни с пакетом труб (блоком оросителей) с дискретно – регулярной шероховатой поверхностью. Показано согласование результатов расчетов по ячеечной модели с экспериментом. Даны результаты расчета мини градирни с регулярными насадками, применяемые в ректификационных и абсорбционных колоннах.

**Ключевые слова:** пленочные градирни, моделирование, тепловая эффективность, интенсификация процессов

**DOI:** 10.31857/S0040357123040048, **EDN:** VJFDSB

### ВВЕДЕНИЕ

Практически на всех промышленных предприятиях химии, нефтехимии, нефтегазопереработки, металлургии и т.д. применяются водооборотные циклы, где вода охлаждается в различных по типам и конструкциям градирнях. Наибольшее применение получили пленочные противоточные градирни, где контакт фаз организуется в блоках оросителей – регулярных или комбинированных насадочных устройствах. Известны сотни различных конструкций насадок [1–3] с интенсификаторами процесса тепломассообмена. Насадки исследуются на стендах различного размера, где получают экспериментальные данные по предельным нагрузкам, гидравлическому сопротивлению, коэффициента тепло- и массоотдачи, эффективности тепломассообмена и брызгоуносу [4–6]. В связи со сложностью и значительной стоимостью исследования перечисленных характеристик представляется целесообразным сокращение уровней (стадий) экспериментов, ограничиваясь в основном гидродинамическими параметрами, т.е. предельными нагрузками, пе-

репадом давления и структурой потоков воды и воздуха. Данные характеристики можно исследовать при нормальных условиях, т.е. без нагрева и охлаждения воды, а определение эффективности охлаждения воды и нагрева воздуха далее выполнять с применением методов математического моделирования на основе частных форм записи законов сохранения импульса, массы и энергии, а именно моделей структуры потока.

Методы математического моделирования в химической технологии подразделяются на точные, численные, асимптотические и приближенные. В двухфазных средах с подвижной межфазной поверхностью получить точное решение практически невозможно, поэтому для расчетов тепломассообменных процессов применяются численные и приближенные методы [7–9]. Численное моделирование основано на компьютерном решении системы дифференциальных уравнений с частными производными и в основном применяется для научно-исследовательских задач и иногда при предпроектной разработке новых контактных устройств, с привлечением экс-

периментальных данных [10–12]. Например, на основе экспериментов и численной модели исследовано влияние неравномерностей распределение воды и воздуха в блоках оросителей на эффективность тепломассообмена [13, 14].

Аналитические решения, с получением в явном виде расчетных выражений или с итерационными процедурами вычислений для тепломассообменных характеристик двухфазных сред, могут применяться при проектировании или модернизации промышленных градирен. Однако для практических целей при определении эффективности тепломассообмена чаще применяются приближенные методы, а именно теория пограничного слоя гидродинамическая аналогия, модели структуры потоков и другие подходы [15–17].

Для расчета градирен в данной статье применяется приближенный подход, апробированный для насадочных пленочных скрубберов-охлаждителей газов водой [18]. В основе лежит ячеечная модель структуры потоков для газовой и жидкой фаз с использованием решения, приведенного в монографии [19], полученное для противоточного абсорбера.

Целью данной статьи является определение тепловой эффективности в газовой фазе на основе применения ячеечной модели с числом единиц переноса и далее расчет эффективности охлаждения воды на основе теплового баланса в фазах для различных регулируемых насадок в градирнях.

### ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ

При применении ячеечной модели предполагается условное деление потоков в направлении движения газа и жидкости на ряд ячеек полного перемешивания (одномерная модель). Между ячейками перемешивание отсутствует, поэтому на границах сопряжения ячеек имеется некоторый скачок полей концентраций и температур. Число ячеек по газовой и жидкой фазам чаще всего не совпадает и определяется экспериментально для каждой конструкции контактного устройства различными методами, чаще вводом индикаторов в потоки. В результате обработки экспериментальных данных находятся коэффициенты обратного (продольного) перемешивания каждого потока и обобщаются в виде безразмерных комплексов-модифицированных чисел Пекле  $Re_{\text{эг}} = w_{\text{г}}d_{\text{э}}/D_{\text{пг}}$  и  $Re_{\text{эж}} = u_{\text{ж}}d_{\text{э}}/D_{\text{пж}}$ . Известна приближенная связь между числами Пекле и числом ячеек. Для этого число Пекле записывают относительно высоты насадочного слоя  $H$ , тогда  $Re_{\text{г}} = HRe_{\text{эг}}/d_{\text{э}}$  и  $Re_{\text{ж}} = HRe_{\text{эж}}/d_{\text{э}}$ , тогда число ячеек  $n = (Re_{\text{г}} + 1.25)/2.5$  и  $m = (Re_{\text{ж}} + 1.25)/2.5$ .

Поток теплоты в элементарном объеме насадочного слоя запишем в виде

$$dQ = KdF(T_{\text{г}} - T_{\text{ж}}) + I_{\text{пг}}\beta_{\text{г}}dF(x^* - x). \quad (1)$$

Используя подход Меркеля и аналогию Льюиса локальный поток теплоты записывается в форме  $dQ = \beta_x dF(I^* - I)$ , где  $I^*$  – энтальпия газа вблизи межфазной поверхности при температуре  $T_{\text{ж}}$  и  $\varphi=100\%$ . Тогда полный поток теплоты (Вт) представим в известной форме [20]

$$Q = G(I_{\text{к}} - I_{\text{н}}) = \beta_x F \Delta I_{\text{ср}}. \quad (2)$$

Отсюда запишем отношение

$$\frac{\beta_x F}{G} = \frac{I_{\text{к}} - I_{\text{н}}}{\Delta I_{\text{ср}}} = N_{\text{г}}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{г}}$  – тепловое число единиц переноса, предложенное к применению В.В. Кафаровым для теплообменников [21].

При известных значениях  $n$ ,  $m$  и  $N_{\text{г}}$  для противотока решение ячеечной модели представлено в монографии [19] для процесса абсорбции газов, которое после некоторых преобразований для противоточной градирни получено в виде

$$- \text{при } n > m, E_{\text{г}} = 1 - \left(1 + \frac{N_{\text{г}}m}{n}\right)^{-n/m}, \quad (4)$$

$$- \text{при } m > n, E_{\text{г}} = 1 - \left(1 + \frac{N_{\text{г}}n}{m}\right)^{-m/n}, \quad (5)$$

где тепловая эффективность по газовой фазе

$$E_{\text{г}} = \frac{I_{\text{к}} - I_{\text{н}}}{I_{\text{к}}^* - I_{\text{н}}}, \quad (6)$$

где  $I_{\text{к}}^*$  – значение энтальпии влажного воздуха на выходе из слоя насадки градирни на линии насыщения при начальной температуре воды на входе  $T_{\text{жн}}$ .

Тепловая эффективность охлаждения воды

$$E_{\text{ж}} = \frac{T_{\text{жн}} - T_{\text{жк}}}{T_{\text{жн}} - T_{\text{мт}}}. \quad (7)$$

Уравнение теплового баланса

$$Q = Lc_{\text{рж}}(T_{\text{жн}} - T_{\text{жк}}) + Q_u = G(I_{\text{к}} - I_{\text{н}}), \quad (8)$$

где  $Q_u = c_{\text{рж}}T_{\text{жк}}G(x_{\text{к}} - x_{\text{н}})$  – поток теплоты с испарившейся жидкостью, Вт.

Из выражений (6)–(8) следует отношение

$$\frac{E_{\text{г}}}{E_{\text{ж}}} = \frac{Lc_{\text{рж}}(T_{\text{жн}} - T_{\text{мт}}) + Q_u}{G(I_{\text{к}}^* - I_{\text{н}})}, \quad (9)$$

которое дает возможность вычислить эффективность охлаждения воды  $E_{\text{ж}}$  при известном значении тепловой эффективности  $E_{\text{г}}$  (4), (5).

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Таким образом, алгоритм расчета градири имеет вид:

1. Задаются расходы фаз –  $L, G$ , начальная  $T_{жн}$  и требуемая температура воды  $T_{жк}$ ; начальные параметры воздуха  $T_{гн}, x_{гн}, I_{гн}$ ; конструктивные характеристики насадки –  $a_v, \epsilon_{св}, d_э$ . Первое приближение высоты насадного слоя, например  $H = 1.0$  м.

2. Вычисляется тепловое число единиц переноса (3), которое для насадки представим в более удобной форме

$$N_r = \frac{\beta_x Ha_v \psi_w}{\rho_r w_o} \quad (10)$$

Коэффициент массоотдачи  $\beta_x$  можно определить экспериментально или вычислить с применением математической модели [22, 23], где основной информацией о насадке является коэффициент гидравлического сопротивления. Коэффициент смачиваемости  $\psi_w$  рассчитывается по эмпирическим выражениям в зависимости от материала и конструкции насадки [3, 19].

3. Числа Пекле по жидкой и газовой фазам вычисляются по выражениям для заданного типа насадки [3, 19, 24] и далее находится количество ячеек  $n$  и  $m$ .

4. По одной из зависимостей (4) или (5) находится эффективность  $E_r$  и далее эффективность охлаждения воды по соотношению (9). Находится температура воды на выходе  $T_{жк} = T_{жн} - E_{ж}(T_{жн} - T_{мт})$ . Если значение  $T_{жк}$  близко к требуемому, то расчет заканчивается, а если нет то изменяются конструктивные характеристики насадки, в первую очередь высота слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для проверки представленных выше выражений использованы экспериментальные данные, полученные авторами на макете градири с насадкой из вертикальных полиэтиленовых труб с дискретно-регулярной шероховатостью. Диаметр макета градири 200 мм (внутренний – 190 мм), высота два метра, высота трубчатой насадки  $H = 1.0$  м, диаметр труб 50 мм, число труб – 10, удельная поверхность  $a_v = 110 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ;  $\epsilon_{св} = 0.95$ .

Движение воздуха и воды пленочное противоточное. Начальная температура воды  $T_{жн} = 35\text{--}40^\circ\text{C}$ ;  $T_{гн} = 24\text{--}28^\circ\text{C}$ . Плотность орошения от 8.8 до 19.4  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , скорость воздуха на поперечное сечение градири без насадки  $w_o = 0.8\text{--}2.5$  м/с. В эксперименте измерялись температуры воды и воздуха на входе и выходе, влагосодержание на

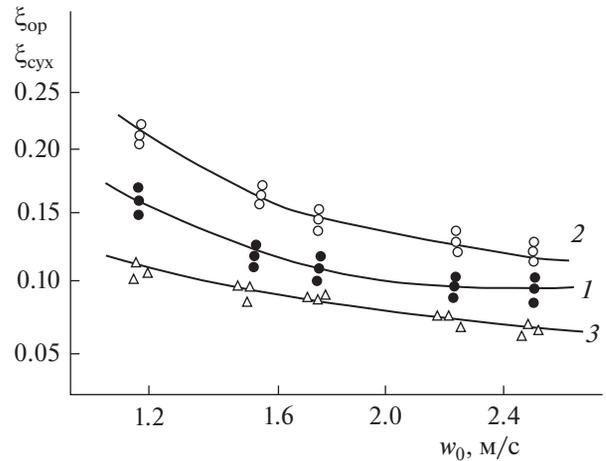


Рис. 1. Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления вертикальных орошаемых шероховатых пучков труб (насадки) от скорости воздуха: 1 –  $q_{ж} = 8.8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , 2 –  $q_{ж} = 19.4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , 3 –  $q_{ж} = 0$ ; точки экспериментальные данные авторов, сплошные линии – осредненные данные эксперимента.

входе и выходе, расходы воздуха и воды, перепад давления. В результате обработки экспериментальных данных получены значения коэффициентов гидравлического сопротивления сухой  $\xi_{сух}$ , сопротивления орошаемой насадки  $\xi_{ор}$  (рис. 1) и объемного коэффициента массоотдачи  $\beta_{xv}$ , (рис. 2), где

$$\xi = \frac{2d_э \Delta P_r}{H \rho_r (w_o / \epsilon_{св})^2}; \quad \beta_{xv} = \frac{Q}{K_r S_k H \Delta I_{ср}} \quad (11)$$

где  $\Delta P_r$  – перепад давления сухого  $\xi = \xi_{сух}$  и орошаемого  $\xi = \xi_{ор}$  насадного слоя, Па;  $K_r = 1 - c_{рж} T_{жн} / r$  – поправка Меркеля.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по коэффициентам гидравлического сопротивления насадки из шероховатых труб.

Кривые 1, 2  $\xi_{ор} = f(q_{ж}, w_o)$  и кривая 3  $\xi_{сух} = f(w_o)$  аппроксимируются эмпирическими зависимостями ( $\pm 10\%$ )

$$\xi_{сух} = \frac{2.2}{\text{Re}_{эг}^{0.38}}, \quad \xi_{ор} = \xi_{сух} + 0.23 \frac{\text{Re}_{ж}^{0.5}}{\text{Re}_{эг}^{0.45}} \quad (12)$$

где  $\text{Re}_{эг} = w_o d_э / \nu_r$  – число Рейнольдса в газовой фазе ( $2200 < \text{Re}_{эг} < 5500$ );  $\text{Re}_{ж} = 4q_{ж} / (a_v \nu_{ж})$  – число Рейнольдса в жидкой фазе ( $90 < \text{Re}_{ж} < 220$ );  $q_{ж} \sim \text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$ .

Средний поверхностный коэффициент массоотдачи можно вычислить по выражению, полученному на основе теории пограничного слоя и модификации гидродинамической аналогии для шероховатых поверхностей [23]

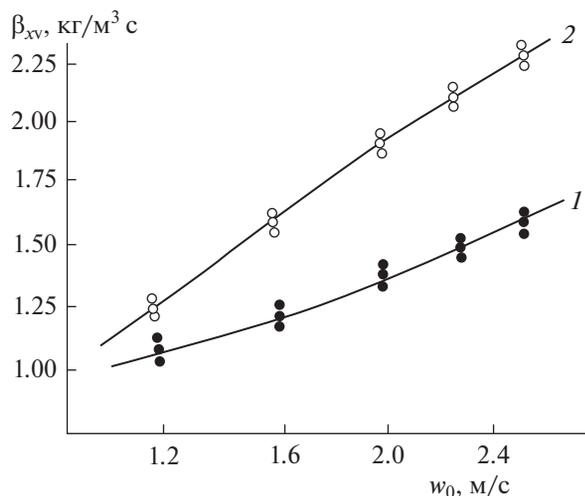


Рис. 2. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи от скорости воздуха. Обозначения на рис. 1. Линии 1, 2 – расчет по выражению (13).

$$\text{Sh}_r = 0.158 \text{Re}_{\text{ж}}^{0.85} (\xi_{\text{оп}}/8)^{0.429} \text{Sc}_r^{0.33}. \quad (13)$$

Выражение (13) применяется для регулярных насадок, как с гладкой поверхностью ( $\text{Re}_{\text{ор}} > 3000$ ), так и с поверхностными интенсификаторами ( $\text{Re}_{\text{ор}} > (500-1000)$ ). Объемный коэффициент массоотдачи  $\beta_{xv} = \rho_r \beta_{ra} \psi_w$ , вычисленный с применением выражению (13) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 2), с расхождением  $\pm 12-16\%$ .

Экспериментальные данные по структуре потоков не получены, поэтому воспользуемся эмпирическими выражениями для трубчатой насадки из работ [16, 24]. В жидкой фазе (в пленке) выражение для модифицированного числа Пекле имеет вид [19]

$$\text{Pe}_{\text{ж}} = \frac{u_{\text{ж}} H}{D_{\text{пж}}} = A \text{Re}_{\text{ж}}^m \text{Ga}_d^{0.1} (H/\theta)^{0.68}. \quad (14)$$

Коэффициенты  $A$  и  $m$  зависят от  $\text{Re}_{\text{ж}}$

$\text{Re}_{\text{ж}}$	$A$	$m$
50–340	0.0171	–0.36
340–1200	$3.88 \times 10^{-3}$	0.66
1200–2500	0.0367	–0.24

В газовой фазе для регулярной трубчатой насадки [24]

$$\text{Pe}_r = \frac{0.43H}{d_3 \sqrt{\xi_{\text{оп}}}}. \quad (15)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

При скорости воздуха  $w_0 = 1.2$  м/с и плотности орошения  $q_{\text{ж}} = 8.8$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч) экспериментально получено:  $\beta_{xv} = 1.14$  кг/(м<sup>3</sup> с);  $\xi_{\text{оп}} = 0.168$ ;  $E_{\text{ж}} = 0.251$ ;  $E_r = 0.464$ ;  $I_{\text{н}} = 43.19$  кДж/кг;  $T_{\text{жн}} = 35.0^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{мт}} = 15.4^\circ\text{C}$ .

Результаты расчета:  $\text{Re}_{\text{ж}} = 97$ ;  $\text{Ga}_d = 223941$ ;  $\theta = 4.4 \times 10^{-5}$ , м; число  $\text{Pe}_{\text{ж}} = 10.33$  при  $H = 1.0$  м. Число  $\text{Pe}_r = 30$  при  $d_3 = 0.035$  м;  $H = 1.0$  м. Число ячеек  $m = 5$ ;  $n = 15$ .

Тепловое число единиц переноса

$$N_r = \frac{\beta_{xv} H S_k}{G} = \frac{\beta_{xv} H}{\rho_r w_0} = 0.79.$$

Тепловая эффективность (4)  $E_r = 0.49$ . Экспериментально полученное значение  $E_r = 0.464$ . Расхождение около 5%, что вполне допустимо для двухфазных сред.

При  $q_{\text{ж}} = 19.4$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч);  $w_0 = 1.2$  м/с получаем  $E_r = 0.523$ ; экспериментальное значение  $E_r = 0.535$ . Расхождение около 2%.

Далее приведены результаты расчетов  $E_r$  для сеччатой трубчатой насадки из полиэтилена в колонке диаметром 200 мм с числом элементов – 18 и высотой слоя  $H = 0.4$  м,  $d_3 = 0.027$  м [25]. При скорости воздуха  $w_0 = 1.07$  м/с и  $q_{\text{ж}} = 4.93$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч) экспериментально получено тепловое число единиц переноса  $N_r = 0.542$ . Расчет числа ячеек показывает  $n = 6$ ,  $m = 5$ . Тогда из (4) имеем  $E_r = 0.35$ . Экспериментальное значение  $E_r = 0.31$ . Согласование удовлетворительное.

Таким образом, подтверждена адекватность представленной выше математической модели тепловой эффективности для двух типов регулярных трубчатых насадок в интервале  $w_0 = 1.07-2.5$  м/с и  $q_{\text{ж}} = 4.93-19.8$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч), т.е. практически во всем рабочем режиме работы пленочных градилен.

На рис. 5 представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений тепловой эффективности исследованной насадки из полиэтиленовых труб с шероховатой поверхностью. Расчеты сделаны по выражениям ячейочной модели (4), (5) и модели идеального вытеснения газа  $E_r = 1 - (-\exp N_r)$ . Из расчетов следует, что не учет структуры потока дает завышенные результаты по значениям тепловой эффективности  $E_r$  на 8–15% (кривые 1а и 2а) по сравнению с расчетом по ячейочной модели.

На рис. 6 представлены результаты расчетов по требуемой тепловой эффективности градири  $E_r$  для рекомендуемых в справочниках летних усло-

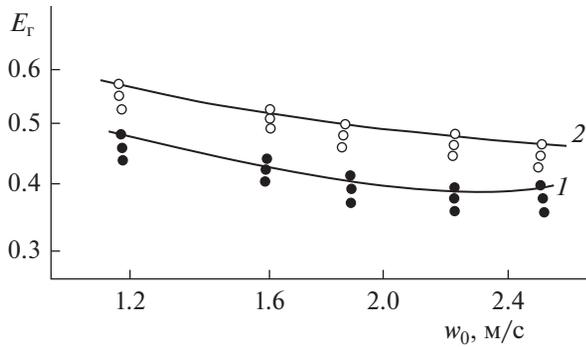


Рис. 3. Зависимость эффективности теплообмена в газовой фазе от скорости воздуха: 1 –  $q_{ж} = 8.8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , 2 –  $q_{ж} = 19.4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ . Точки – эксперимент. Сплошные линии – расчет по формулам (4), (5).

вий эксплуатации в г. Казани. Начальная температура воздуха  $T_n = 26.8^\circ\text{C}$ ; относительная влажность  $\phi = 43\%$ ; температура мокрого термометра  $T_{\text{MT}} = 18.7^\circ\text{C}$ . Энтальпия воздуха на входе  $I_n = 51100 \text{ Дж/кг}$ . Начальная температура воды, подаваемая на охлаждение  $T_n = 40^\circ\text{C}$ ; требуемая конечная температура воды  $T_{\text{жк}} = 28^\circ\text{C}$  и  $E_{ж} = 0.56$ . Из рисунка видно, что при увеличении плотности орошения требуемая тепловая эффективность в газовой фазе повышается при заданных температурах воды на выходе  $T_{\text{жк}}$  и входе  $T_{\text{жн}}$ .

На рис. 7 даны зависимости высоты блоков оросителей для трех конструкций регулярных насадок, которые обеспечивают требуемую тепловую эффективность  $E_T$  для заданных выше условий процесса охлаждения воды. Рассмотрены насадки из полиэтиленовой сетки в виде трубок (диаметром 50 мм), насадка из полиэтиленовых элементов 2К МГУИЭ [2] и насадка исследованная авторами в данной работе.

Насадка из полиэтиленовой сетки имеет удельную поверхность  $a_v \approx 140 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и исследована в работе [25].

Регулярная насадка 2КР МГУИЭ (ун-т инженерной экологии) представляет собой пакеты размером  $1.0 \times 0.5 \times 0.5 \text{ м}$ , разделение по высоте приставками размером по  $1.0 \times 0.5 \times 0.21 \text{ м}$ , выполненных в виде блока регулярно уложенных винтовых элементов из полиэтилена с условным диаметром 70 мм и шагом винта 100 мм. Удельная поверхность насадки  $115.2 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ; свободный объем 0.95. Перепад давления сухой и орошаемой насадки дан в работе [2]. Так, пример при скорости воздуха  $w_0 = 1.0 \text{ м/с}$  значение  $\Delta P/H = 12 \text{ Па}$ ; при  $w_0 = 2 \text{ м/с}$ ;  $\Delta P/H = 40 \text{ Па}$ ; при плотности орошения от 5 до  $15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ . Для сравнения перепад давления исследованной насадки из шероховатых

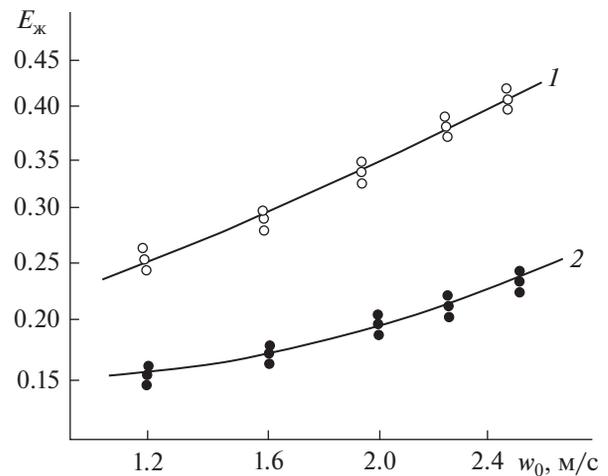


Рис. 4. Зависимость эффективности охлаждения воды от скорости воздуха при 1 –  $q_{ж} = 8.8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , 2 –  $q_{ж} = 19.4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ . Точки – эксперимент; линии расчет по формуле (9) с  $E_T$  (4) или (5).

труб при  $w_0 = 2 \text{ м/с}$  и  $q_{ж} = 8.8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$  составляет  $\Delta P/H = 14 \text{ Па}$ .

Из рис. 6 следует преимущество по тепловой эффективности насадки 2КР МГУИЭ и насадки из шероховатых труб, исследованная авторами в данной работе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА МИНИ ГРАДИРНИ

На промышленных предприятиях все чаще стали применяться мини градирни, которые характеризуются большими удельными нагрузками по воде и воздуху, а также небольшими габаритами. Тепловая и гидравлическая нагрузки мини

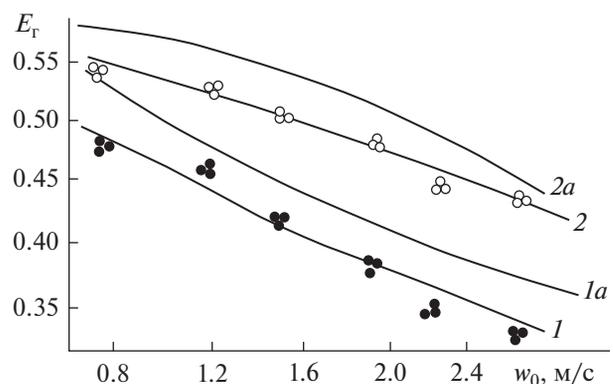
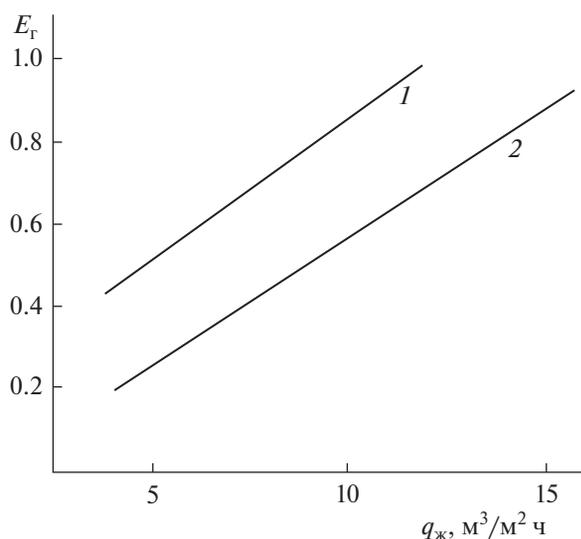


Рис. 5. Зависимость тепловой эффективности в воздушной фазе от скорости воздуха 1 –  $q_{ж} = 8.8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ ; 2 –  $q_{ж} = 19.4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ . Точки экспериментальные данные; 1, 2 – расчет по выражениям (4), (5); 1a, 2a – расчет по модели идеального вытеснения.



**Рис. 6.** Зависимость требуемой эффективности охлаждения воды в газовой фазе от плотности орошения при  $E_{ж} = 0.56$ : 1 – скорость воздуха  $w_0 = 1 \text{ м/с}$ ; 2 –  $w_0 = 2 \text{ м/с}$ .

градирен могут 2–5 раз превышать нагрузки крупномасштабных градирен. Так как объемы мини градирен относительно небольшие, то в них могут использоваться более конструктивно сложные и дорогостоящие контактные устройства с повышенной эффективностью за счет различных интенсификаторов [1–3, 26–28].

На основе применения представленной математической модели показаны примеры расчетов некоторых современных металлических регулярных насадок [2, 3], для мини градирни, которые в химической технологии в основном применяются в колоннах ректификации и абсорбции.

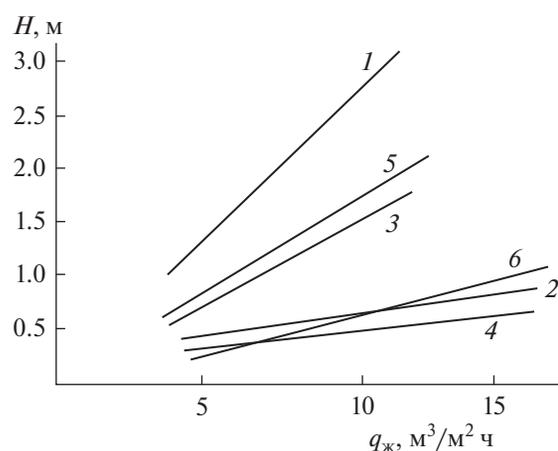
Примем термодинамические параметры воды и воздуха:  $T_{жн} = 38.4^\circ\text{C}$ ;  $T_{мт} = 16.7^\circ\text{C}$ ;  $I_{н} = 47.1 \text{ кДж/кг}$ ;  $I_{к}^* = 147.27 \text{ кДж/кг}$ ;  $E_{ж} = 0.39$ . Плотность орошения  $q_{ж} = 22.0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , скорость воздуха  $w_0 = 2.2 \text{ м/с}$ . Требуемая тепловая эффективность (9)  $E_{г} = 0.791$  при заданной  $E_{ж} = 0.39$ .

Рассмотрим три вида регулярных насадок:

1. Вертикальная металлическая насадка ПИРАПАК (вариант G) [2]. Насадка ПИРАПАК благодаря специальному расположению слоев, создает условия для зигзагообразного движения жидкости и газа. Удельная поверхность  $a_v = 180 \text{ м}^2/\text{м}^3$  ( $d_3 = 0.021 \text{ м}$ ).

Из расчетов получаем высоту насадки  $H = 0.45 \text{ м}$  и перепад давления  $\Delta P_{оп} = 55 \text{ Па}$ .

2. Сегментная регулярная рулонная насадка “Инжехим” [3], образована сдвоенными листами, один из которых имеет гофры треугольной



**Рис. 7.** Зависимость высоты блока оросителей от режимных параметров градирни для достижения требуемой эффективности  $E_{г}$  при  $E_{ж} = 0.56$ : 1, 2 – трубчатая насадка из полиэтиленовой сетки; 3, 4 – насадка 2 КР МГУИЭ [2]; насадка из шероховатых полиэтиленовых труб, исследованная в данной работе. 1, 3, 5 – скорость воздуха  $w_0 = 1 \text{ м/с}$ ; 2, 4, 6 – скорость воздуха  $w_0 = 2 \text{ м/с}$ .

формы, на сторонах гофров выполнены лепестки в виде круговых сегментов, при этом хорды сегментов смежных сторон гофров расположены под углом друг к другу. Насадка изготавливается в виде круглого пакета из перфорированных сплошных лент шириной 40 мм методом штамповки с удельной поверхностью 180–480  $\text{м}^2/\text{м}^3$  (в зависимости от размера гофр).

Примем удельную поверхность  $a_v = 180 \text{ м}^2/\text{м}^3$  при свободном объеме  $\epsilon_{св} = 0.95$  ( $d_3 = 0.021 \text{ м}$ ). При  $E_{г} = 0.791$  требуемая высота насадки  $H = 0.5 \text{ м}$ , перепад давления  $\Delta P_{оп} = 50 \text{ Па}$ .

3. Регулярная рулонная гофрированная насадка с шероховатой поверхностью (Инжехим) [3], в зависимости от высоты гофры может иметь удельную поверхность 180–350  $\text{м}^2/\text{м}^3$ . Для расчетов примем  $a_v = 180 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Необходимая высота насадки  $H = 0.54 \text{ м}$ . Перепад давления имеет значение  $\Delta P_{оп} = 43 \text{ Па}$ .

Как следует из расчетов все три рассмотренные современные регулярные насадки примерно равнозначные.

В качестве примера в табл. 1 приведены подробные результаты расчетов сегментно-регулярной рулонной насадки “Инжехим” при различной скорости воздуха.

Из приведенных расчетов следует, что при  $E_{ж} = 0.39$  целесообразно проводить охлаждение воды при  $w_0 = 2.2–2.5 \text{ м/с}$ , а при заданной эффективности  $E_{ж} = 0.5$ , целесообразная требуемая скорость воздуха в интервале  $w_0 = 2.6–2.8 \text{ м/с}$ .

**Таблица 1.** Результаты расчета гидравлических и тепломассообменных характеристик мини градирни ( $q_{ж} = 22 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ ч}$ )

$w_0$ , м/с	$E_{ж}$	$E_{г}$	$\xi_{ор}$	$\beta_x$ , кг/м <sup>2</sup> с	$H$ , м	$\Delta P_{ор}$ , Па
1.8	0.39	0.99	0.756	0.047	1.05	75
2.0	0.39	0.87	0.77	0.053	0.61	90
2.2	0.39	0.791	0.7	0.054	0.5	50
2.5	0.39	0.696	0.63	0.058	0.4	45
2.25	0.5	0.994	0.7	0.054	1.65	170
2.4	0.5	0.932	0.68	0.057	0.88	100
2.6	0.5	0.86	0.6	0.058	0.68	80
2.8	0.5	0.798	0.56	0.06	0.57	75

В рассмотренных насадках при  $w_0 \geq 3 \text{ м/с}$  резко возрастает перепад давления, поэтому скорость воздуха в насадочной мини градирне должна быть не выше 2.8 м/с.

### ВЫВОДЫ

Повышение эффективности тепломассообменных процессов возможно за счет применения как поверхностных, так и объемных интенсификаторов. В пленочных контактных устройствах наибольшее применение получили поверхностные интенсификаторы в виде различных выступов, накаток, просечек и других завихрителей потоков. При решении таких задач важное значение имеет достоверное определение гидравлического сопротивления, коэффициентов тепломассоотдачи и эффективности явлений межфазного переноса теплоты и массы. Если гидравлическое сопротивление контактных устройств с интенсификаторами практически всегда исследуется экспериментально, как и предельные нагрузки, то методы определения эффективности тепломассообмена имеют как полуэмпирический характер, так и с применением численных или приближенных математических моделей. К приближенным математическим методам относятся модели структуры потоков, активное применение которых началось во второй половине прошлого столетия для насадочных и тарельчатых колонн. Причем применение таких моделей в инженерных расчетах аппаратов обеспечивает достаточно высокую точность определения режимных и конструктивных характеристик при заданных требованиях к проведению процесса. В данной статье наглядно показано применение решения ячеечной модели структуры потока для расчета тепловой эффективности в газовой фазе пленочных блоков градирни, а на основе теплового баланса и определение эффективности охлаждения воды. Причем основными параметрами применяемых выражений являются объемный коэффициент массоотдачи, число единиц переноса и количество ячеек полного перемешивания в газовой и

жидкой фазах, которые связаны с числами Пекле обратного перемешивания потоков. Определение данных параметров может выполняться как экспериментальными, так и теоретическими методами. В статье представлены результаты экспериментальных исследований регулярной насадки из вертикального пучка труб с шероховатой поверхностью и показано удовлетворительное согласование результатов расчета тепловой эффективности по ячеечной модели с экспериментом. Таким образом, применение ячеечной модели позволяет учесть структуру потоков в газовой и жидкой фазах в расчетах эффективности пленочных контактных устройств с интенсификаторами и находить рациональные режимные и конструктивные характеристики процесса охлаждения воды в градирнях.

Представленные экспериментальные данные и алгоритм расчета пленочных градирен могут применяться при решении задач их проектирования или модернизации.

Исследование выполнено в рамках научного проекта РФ 21-79-10406.

### УСЛОВНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

$a_v$	удельная поверхность насадки, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
$d_э$	эквивалентный диаметр насадки, м
$D_{пг}, D_{пж}$	коэффициенты обратного перемешивания в газовой и жидкой фазах, м <sup>2</sup> /с
$G$	массовый расход воздуха, кг/с
$dF$	площадь контакта фаз в элементарном объеме, м <sup>2</sup>
$D_r$	коэффициент молекулярной диффузии влаги в воздухе, м <sup>2</sup> /с
$I_{п}$	удельная энтальпия пара, Дж/кг
$I$	удельная энтальпия газа, Дж/кг
$I_{н}, I_{к}$	начальное и конечное значения удельных энтальпий воздуха, Дж/кг

$\Delta I_{cp}$	средняя движущая вила теплообмена в виде разности энтальпий на входе и выходе насадки, Дж/кг
$I_k^*$	значение энтальпии влажного воздуха на выходе из слоя насадки градирни на линии насыщения при начальной температуре воды на входе $T_{жн}$
$K$	коэффициент теплопередачи, Вт/(м <sup>2</sup> К)
$L$	массовый расход воды, кг/с
$c_{рж}$	удельная теплоемкость воды, Дж/(кг К)
$F$	площадь поверхности контакта фаз, м <sup>2</sup>
$n, m$	число ячеек в газовой и жидкой фазах
$T_{г}, T_{ж}$	температуры газа и жидкости, °С
$T_{мт}$	температура окружающего воздуха по смоченному термометру, °С
$T_{жн}, T_{жк}$	начальная (на входе) и конечная температура воды, °С
$N_{г}$	тепловое число единиц переноса
$Q_u$	поток теплоты с испарившейся жидкостью, Вт
$r$	удельная теплота парообразования, Дж/кг
$\Delta P_{г}$	перепад давления, Па
$S_k$	площадь поперечного сечения градирни (макета), м <sup>2</sup>
$w_{г}, u_{ж}$	средние скорости газа и жидкости, м/с
$w_0$	скорость воздуха на полное сечении градирни (т.е. без насадки), м/с
$x_{н}, x_{к}$	начальное и конечное влагосодержание воздуха, кг/кг
$\beta_x$	средний коэффициент массоотдачи, кг/(м <sup>2</sup> с)
$\beta_{г}$	коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м/с
$\rho_{г}$	плотность газа, кг/м <sup>3</sup>
$\phi$	относительное влагосодержание
$\psi_w$	коэффициент смачиваемости поверхности насадки
$\epsilon_{св}$	свободный объем насадки
$\sigma$	поверхностное натяжение, Н/м

## КОМПЛЕКСЫ

$Sh_{г} = \beta_{г} d_{э} / D_{г}$	число Шервуда
$Sc_{г} = \nu_{г} / D_{г}$	число Шмидта
$Re_{ж} = 4q_{ж} / (a_{в} \nu_{ж})$	число Рейнольдса в жидкой фазе
$Re_{эг} = w_0 d_{э} / \nu_{г}$	число Рейнольдса в газовой фазе

$Ga_d = g \chi^3 / \nu_{ж}^2$	число Галилея
$K_r = 1 - c_{рж} T_{жн} / r$	поправка Меркеля
$\chi = \sqrt{\sigma / g \rho_{ж}}$	капиллярная постоянная, м
$\theta = (\nu_{ж}^2 / g)^{1/3}$	приведенная толщина пленки, м

## НИЖНИЕ ИНДЕКСЫ

“г”	газовая фаза
“ж”	жидкая фаза
“н, к”	значение параметров на входе и на выходе
“гр”	значение параметров на границе раздела
“п”	пар
“ч”	частица
“сух”	сухой
“э”	эквивалентный
“ор”	орошаемый
“п”	перемешивание

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пушинов А.С., Цурикова Н.П., Шинкунас С. и др.* Совершенствование конструкций контактных устройств для градирен / Под об. ред. А.С. Пушинова, А. Сакалаускаса. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. 382 с.
2. *Сокол Б.А., Чернышев А.К., Баранов Д.А.* Насадки массообменных колонн. Москва: Галилея-принт, 2009. 358 с.
3. *Каган А.М., Лаптев А.Г., Пушинов А.С., Фарахов М.И.* Контактные насадки промышленных теплообменных аппаратов: Казань: Отечество, 2013. 454 с.
4. *Laptev A.G., Farakhov T.M., Basharov M.M.* Processes and apparatuses of chemical technologies: modeling and modernization of industrial desulfurizing packed columns at refineries // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. Т. 52. № 5. С. 472–479.
5. *Скачков И.В., Бальчугов А.В., Рыжов С.О.* Гидродинамические исследования технологии газожидкостных процессов на новой регулярной насадке // *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*. 2012. № 3(35). С. 147–150.
6. *Ramkumar R., Ragupathy A.* Optimization of cooling tower performance with different types of packings using Taguchi approach. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 37. (2015). 929–36.
7. *Rahmati M., Alavi S.R., Tavakoli M.R.* Experimental investigation on 486 performance enhancement of forced draft wet cooling towers with special emphasis on the role of stage numbers. *Energy Conv Manag.* 126. (2016). 971–81.
8. *Raj G., Chandra P., Pathak P.K.* Comparative analysis of two different types of fills used in wet cooling tower for higher-scale water with conventional film type fill. *Heat Transf-Asian Res.* 48. (2019). 493. 4000-15. Г. Радж, П. Чандра, П.К. Патак.

9. Naik B.K., Muthukumar P. A novel approach for performance assessment of mechanical draft wet cooling towers. *Appl. Therm. Eng.* 121. (2017). 14–26.
10. Boyadjiev C.H.R.B., Dzhonova D.B., Popova-Krumova P.G., Stefanova K.V., Pavlenko A.N., Zhukov V.E., Slesareva E.Yu. Liquid wall flow in counter-current column apparatuses for absorption processes with random packings // *Bulgarian Chemical Communications*. 2020. V. 52. P. 74–79.
11. Cioncolini A. Pressure drop prediction in annular two-phase flow in macroscale tubes and channels / A. Cioncolini, J.R. Thome // *International J. Multiphase Flow*. 2017. № 89. P. 321–330.
12. Ван Л., Ван С., Лу Дж. Исследование модели теплопередачи и влияющих факторов для градирен с поперечным потоком // *Журн. прикладных наук и технологий*. 14 (2015). 278–82.
13. Витковская Р.Ф., Пушинов А.С., Шинкунас С. Аэрогидродинамика и тепломассообмен насадочных аппаратов: Лань-Пресс. 2019. 288 с.
14. Лантева Е.А., Столярова Е.Ю., Лантев А.Г. Численное определение эффективности тепломассообмена в пленочной градирне с учетом неравномерности распределения воды и воздуха // *Теплоэнергетика*. 2020. № 4. С. 52–59.
15. Дмитриев А.В., Мадышев И.Н., Харьков В.В., Дмитриева О.С., Зинуров В.Е. Экспериментальное исследование влияния наполнителя на теплогидравлические характеристики испарительной градирни. *ThermSciEngProg*. 22 (2021). 9.
16. Федяев В.Л., Снигерев Б.А., Моренко И.В., Гайнуллин Р.Ф., Гайнуллина Р.Ф. О модернизации градирен СК-1200 // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2009. № 5–6. С. 43–51.
17. Ramkrishnan R., Arumugam R. Experimental study of cooling tower performance using ceramic tile packing // *Processing and Application of Ceramics*. 7. (2013). 21–7. 15.
18. Laptev A.G., Lapteva E.A. Mathematical model and thermohydraulic characteristics of packed scrubbers of condensation cooling of a gas // *J. Engineering Physics and Thermophysics*. 2022. T. 95. № 1. С. 257–265.
19. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
20. Пономаренко В.С., Арефьев Ю.И. Градирни промышленных и энергетических предприятий. Москва: Энергоатомиздат, 1998.
21. Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование и системный анализ биохимических производств. М.: Лесн. Пром-сть, 1985. 280 с.
22. Laptev A.G., Lapteva E.A. Mathematical models of friction on the surface of phase separation and heat and mass transfer in film units of cooling-tower sprinklers with intensifiers // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. T. 55. № 5. С. 906–913.
23. Laptev A.G., Lapteva E.A. Mathematical models and calculation of the coefficients of heat and mass transfer in the packings of mechanical-draft towers // *J. Engineering Physics and Thermophysics*. 2017. T. 90. № 3. С. 644–650.
24. Лантев А.Г., Лантева Е.А. Определение коэффициентов турбулентного перемешивания в одно- и двухфазных средах по модели Тейлора // *Фундаментальные исслед.* 2015. № 2–13. С. 2810–2814.
25. Лантев А.Г., Ведьгаева И.А. Устройство и расчет промышленных градирен: Казань: КГЭУ, 2004. 180 с.
26. Bagomedov M.G.-G., Pushnov A.S., Berengarten M.G. Effect of packing type on hydraulic resistance of contact devices // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. T. 55. № 5–6. С. 379–383.
27. Бондарь К.Е. и др. Повышение эффективности тепломассообменных процессов в малогабаритных аппаратах охлаждения воды // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 9. 1. С. 25–29.
28. Боев Е.В., Афанасенко В.Г., Николаев Е.А., Иванов С.П. Повышение эффективности тепломассообменных насадок промышленных градирен // *Газовая промышленность*. 2010. № 7(648). С. 85–88.

УДК 66.069.82

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ФАЗ ПРИ ПСЕВДООЖИЖЕНИИ И ОСАЖДЕНИИ В АВТОМОДЕЛЬНОЙ ОБЛАСТИ

© 2023 г. А. М. Трушин<sup>а, \*</sup>, М. А. Носырев<sup>а</sup>, Л. В. Равичев<sup>а</sup>, С. И. Фролова<sup>а</sup>, Л. С. Сальникова<sup>а</sup>, В. Е. Яшин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: vnissok@list.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Получено выражение для определения безразмерной скорости в процессах осаждения и псевдоожижения для сферических, цилиндрических и кубических частиц в автомодельной области.

**Ключевые слова:** безразмерная скорость осаждения, псевдоожижения, порозность, сферические, и несферические частицы, автомодельная область движения

DOI: 10.31857/S0040357123040140, EDN: VJTNVR

### ВВЕДЕНИЕ

В расчетах аппаратуры процессов со взвешенным слоем безразмерная приведенная скорость жидкости (отношение приведенной скорости жидкости к скорости витания) в однородном псевдоожиженном слое сферических и несферических частиц в автомодельной области движения ( $Re > 500$ ) определяется по эмпирическим степенным зависимостям от порозности слоя полученным экспериментальным путем без теоретических предположений [1]. Безразмерная скорость стесненного осаждения сферических частиц (отношение скорости стесненного движения к скорости одиночной частицы) в поле силы тяжести в силу аналогии осаждения и псевдоожижения может определяться по тем же степенным зависимостям от порозности.

Целью данной работы является определение безразмерных скоростей в процессах осаждения и псевдоожижения в автомодельной области полуэмпирическим путем, основанным на уравнении гидродинамики внешней задачи определяющего силу сопротивления при движении частицы в жидкости.

### СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Получим в общем виде безразмерную скорость осаждения на основе баланса сил. При свободном осаждении сферической частицы равновесие сил приводит к следующему уравнению:

$$\frac{3}{4} \xi_0 \frac{\rho w_0^2}{d} = (\rho_d - \rho_c) g. \quad (1)$$

При составлении баланса сил для стесненного осаждения примем следующие допущения:

1) порозность равномерно распределена по слою дисперсных частиц;

2) сопротивление, испытываемое группой частиц равно сумме сопротивлений, рассчитанных для каждой частицы подобным методом, как и для одиночной частицы. При этом коэффициент сопротивления  $\xi_0$  заменяется на  $\xi_{ст}$ , учитывающий изменение поля скоростей и давлений, а также столкновение частиц при стесненном движении. Скорость движения частицы относительно стенок аппарата  $w_0$  заменяется на относительную скорость фаз  $w_{от}$ ;

3) выталкивающая сила Архимеда становится пропорциональной плотности слоя, а не плотности сплошной фазы как в случае одиночной частицы.

Из второго и третьего допущений получим баланс сил для каждой частицы слоя:

$$\xi_{ст} \frac{\pi d^2}{4} \frac{w_{от}^2 \rho}{2} = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_d - \rho_{сл}) g. \quad (2)$$

Относительная скорость фаз может быть выражена через скорость движения частиц относительно стенок аппарата и порозность:

$$w_{от} = \frac{w_{ст}}{\varepsilon}. \quad (3)$$

Разницу плотностей частиц и слоя можно представить следующим образом:

$$(\rho_d - \rho_{сл}) = \varepsilon (\rho_d - \rho_c). \quad (4)$$

Из уравнений (2)–(4) получим:

$$\frac{3}{4} \xi_{\text{ст}} \frac{w_{\text{ст}}^2 \rho}{\varepsilon^2 d} = \varepsilon (\rho_d - \rho_c) g. \quad (5)$$

Почленное деление уравнений (1) и (5) приводит к следующему выражению для безразмерной скорости стесненного осаждения:

$$\frac{w_{\text{ст}}}{w_0} = \left( \varepsilon^3 \frac{\xi_0}{\xi_{\text{ст}}} \right)^{0.5}. \quad (6)$$

Эмпирическая зависимость, связывающая безразмерную приведенную скорость жидкости в однородном псевдооживленном слое с порозностью в автомоделной области, имеет следующий вид [1]:

$$\frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{вит}}} = \varepsilon^{2.4}. \quad (7)$$

В силу аналогии однородного псевдооживления и осаждения эта зависимость сохраняется и для безразмерной скорости осаждения:

$$\frac{w_{\text{ст}}}{w_0} = \varepsilon^{2.4}. \quad (8)$$

Ввиду того, что коэффициент сопротивления для одиночной частицы ( $\xi_0$ ) применяется в расчетах постоянной величиной (в интервале 0.43–0.5), коэффициент сопротивления при осаждении в стесненных условиях согласно уравнениям (6) и (8) должен выражаться следующим образом:

$$\xi_{\text{ст}} = \frac{\xi_0}{\varepsilon^{1.8}}. \quad (9)$$

Полученное выражение для коэффициента сопротивления при движении в стесненных условиях очевидно справедливо лишь при равномерном распределении порозности в слое осаждающихся частиц (первое допущение). Поскольку есть многочисленные данные о том, что при осаждении, всплытии пузырьков и псевдооживлении наблюдается групповое движение частиц дисперсной фазы [1–6], причем локальная объемная доля дисперсных частиц в группах ( $\varphi_{\text{лок}}$ ) превышает среднюю по слою долю ( $\varphi$ ), а локальная порозность соответственно меньше средней, уравнения (6) и (9) для группового движения неприменимы.

По данным работы [3] среднее соотношение локальной и средней доли твердых частиц ( $B$ ) при осаждении в интервале значений  $\varphi$  (0–0.6) составляет 1.14. Принимая приближенно среднее соотношение локальной и средней доли твердой фазы постоянным для всех величин порозности, получим выражение для локальной порозности в осаждающихся группах частиц.

$$\varepsilon_{\text{лок}} = [1 - (1 - \varepsilon) 1.14]. \quad (10)$$

Для группового осаждения частиц уравнение (6) сохраняет свой вид при замене средней порозности на локальную. В связи с этим возникает необходимость найти зависимость  $\xi_{\text{ст}}$  от локальной порозности. Поскольку общие закономерности осаждения в слое немного более концентрированным по твердой фазе не претерпят сильных изменений, можно предположить, что зависимость  $\xi_{\text{ст}}$  от локальной порозности также имеет вид степенной функции:

$$\xi_{\text{ст}} = \frac{\xi_0}{\varepsilon_{\text{лок}}^n}. \quad (11)$$

Уравнение (11) также как уравнение (9) соответствуют граничному условию при переходе от стесненного осаждения к свободному:  $\xi_{\text{ст}} = \xi_0$  при  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{лок}} = 1$ .

Показатель степени  $n$  в уравнении (11) можно найти по методу наименьших квадратов:

$$\frac{d}{dB} \left\{ \int_{0.44}^1 \left[ \varepsilon^{2.4} - [1 - (1 - \varepsilon) B]^{(3+n) \times 0.5} \right]^2 d\varepsilon \right\} = 0. \quad (12)$$

Решением уравнения (12) относительно  $B$  при различных значениях показателя степени  $n$  позволило найти величину  $n$  равной единице при условии равенства значения  $B$  (с небольшим приближением) ранее найденному соотношению локальной и средней доли твердой фазы ( $B = 1.14$ ).

Таким образом, из уравнения (6), где средняя порозность заменяется на локальную, а также уравнений (8), (12) получен следующий результат: безразмерная скорость осаждения сферических частиц в автомоделной области равна локальной порозности в квадрате:

$$\frac{w_{\text{ст}}}{w_0} = [1 - (1 - \varepsilon) \times 1.14]^2. \quad (13)$$

Ввиду того, что уравнение (13) получено при приближенном равенстве отношений локальной доли твердой фазы к средней, полученных из уравнения (12), а также с учетом допущения о выражении коэффициента сопротивления  $\xi_{\text{ст}}$  в виде степенной функции от локальной порозности, было проведено сравнение величин безразмерных скоростей осаждения рассчитанных по уравнению (13) и уравнению (8) полученному обработкой экспериментальных данных. Результаты сравнительных расчетов приведены в табл. 1. Коэффициенты детерминации, найденные при сравнении расчетов по уравнениям (8) и (13) составляют 0.9997.

### СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ НЕСФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

В силу аналогии осаждения и псевдооживления при равномерном распределении порозности в слое безразмерную скорость осаждения частиц

Таблица 1. Зависимость безразмерной скорости осаждения от порозности слоя

Номер смеси	Форма частиц	Расчетная формула	Порозность, ε										Коэффициент детерминации	
			0.44	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90		0.95
1	Сфера	8	0.1394	0.1895	0.2382	0.2930	0.3556	0.4250	0.5013	0.5853	0.6770	0.7765	0.8840	0.9997
	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	
2	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	0.9994
	Куб	14	0.1317	0.1806	0.2285	0.2883	0.3452	0.4145	0.4915	0.5764	0.6695	0.7709	0.8810	
3	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	0.9996
	Цилиндр $L/d = 2$	14	0.1367	0.1863	0.2348	0.2889	0.3520	0.4213	0.4979	0.5822	0.6744	0.7746	0.8830	
4	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	0.9997
	Цилиндр $L/d = 2.5$	14	0.1394	0.1895	0.2387	0.2930	0.3556	0.4250	0.5013	0.5863	0.6770	0.7765	0.8840	
5	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	0.9997
	Цилиндр $L/d=3$	14	0.1413	0.1915	0.2404	0.2959	0.3581	0.4273	0.5040	0.5874	0.6782	0.7779	0.8849	
6	Сфера	13	0.1308	0.1849	0.2372	0.2960	0.3612	0.4330	0.5112	0.5960	0.6872	0.7850	0.8890	0.9998
	Цилиндр $L/d = 4$	14	0.1437	0.1943	0.2435	0.2990	0.3613	0.4305	0.5067	0.5902	0.6810	0.7796	0.8860	
7	Куб	14	0.1317	0.1806	0.2285	0.2883	0.3452	0.4145	0.4915	0.5764	0.6695	0.7709	0.8810	0.9996
	Куб	16	0.1228	0.1764	0.2285	0.2873	0.3528	0.4251	0.5041	0.5898	0.6822	0.7814	0.8870	

цилиндрической и кубической формы в автомо-дельной области можно определить по степенной зависимости, полученной для процесса псевдоожижения [1]:

$$\frac{w_{ст}}{w_0} = \varepsilon^m. \quad (14)$$

Показатель степени  $m$  определяется по следующей формуле:

$$m = 2.7 \left[ \frac{\pi \left( \frac{d_s}{d_p} \right)^3}{6} \right]^{0.16}, \quad (15)$$

где  $d_s$  – диаметр сферы с поверхностью равной поверхности несферической частицы;  $d_p$  – диаметр круга, равного по площади миделевому сечению частицы.

Уравнение (13) полученное для сферических частиц, может быть использовано и для несферических (кубических и цилиндрических) при условии равенства коэффициентов формы (отношений скорости осаждения несферических и сферических частиц для свободного и стесненного осаждения). В этом случае при почленном делении уравнений (1) и (5) получится тоже уравнение (6). Кроме того, необходимо, чтобы коэффициент  $B$  оставался прежним (1.14). Эти условия достаточно хорошо выполняются для цилиндрических частиц при соотношениях длины и диаметра больше двух. Результаты безразмерных скоростей, рассчитанных по уравнениям (13) и (14) при этом условии достаточно близки (коэффициенты детерминации составляют 0.9996–0.9998).

В случае кубических частиц величина  $B$ , характеризующая объединение частиц в группы должна быть больше 1.14, так как при столкновении частиц кубической формы возможно их объединение по плоскостям граней, поэтому коэффициент 1.14 для этого случая в уравнении (13) заменен на 1.16. Таким образом, для кубических частиц предлагается следующее выражение:

$$\frac{w_{ст}}{w_0} = [(1 - (1 - \varepsilon) \times 1.16)]^2. \quad (16)$$

Сравнению безразмерных скоростей, определенных по уравнениям (14) и (16) соответствует коэффициент детерминации 0.9996.

Исходя из вышеизложенного, безразмерные скорости частиц при осаждении и жидкости при псевдоожижении могут быть определены по уравнению:

$$\frac{w_{ст}}{w_0} = \frac{w_{пр}}{w_{вит}} = [(1 - (1 - \varepsilon) B)]^2, \quad (17)$$

где  $B = 1.14$  для сферических и цилиндрических частиц при указанных выше соотношениях  $L/d$ ;  $B = 1.16$  для кубических частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом неравномерного распределения порозности в слое осаждающихся и псевдоожиженных частиц, безразмерная скорость стесненного осаждения и безразмерная приведенная скорость жидкости при псевдоожижении могут быть приравнены локальной порозности в квадрате. Такая полуэмпирическая зависимость найдена для сферических, кубических и цилиндрических частиц.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\xi_0$	коэффициент сопротивления при свободном осаждении
$\xi_{ст}$	коэффициент сопротивления при стесненном осаждении
$\varepsilon$	средняя доля сплошной фазы (порозность), м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
$\varepsilon_{лок}$	локальная порозность, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
$g$	ускорение свободного падения, м/с <sup>2</sup>
$w_0$	скорость движения одиночной частицы, м/с
$w_{ст}$	скорость стесненного движения частиц дисперсной фазы, м/с
$w_{от}$	относительная скорость фаз, м/с
$\rho_d$	плотность частицы, кг/м <sup>3</sup>
$\rho_c$	плотность сплошной фазы, кг/м <sup>3</sup>
$\rho_{сл}$	плотность слоя, кг/м <sup>3</sup>
$n$	показатель степени
$B$	отношение локальной доли дисперсной фазы к средней доле, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidson J., Harrison F. Fluidization. Academic Press. London and New York. 1971. P. 847.
2. Couper J.R., Penney W.R., Fair J.R., Walas S.M. // Gulf professional publishing. 2005. P. 801
3. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A. The Use of the Variation Method to Define the Velocity of Constrained Turbulent Motion of Disperse Particles in Liquid // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 2. P. 155–158. [Трушин А.М., Дмитриев Е.А., Носырев М.А. Использование вариационного метода для определения скорости стесненного турбулентного движения дисперсных частиц в жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 2. С. 86–89].
4. Giusti A., Lucci F., Soldati A. Influence of the lift force in direct numerical simulation of upward/downward turbulent channel flow laden with surfactant contaminated microbubbles // Chemical Engineering Science V. 60. № 6. P. 6176–6187
5. Bakker P.J., Heertjes P.M. Porosity distributions in a fluidized bed // Chemical Engineering Science V. 12. № 4. 1960. P. 260–271
6. Равичев Л.В., Беспалов А.В. К расчету порозности псевдоожиженного зернистого катализаторного слоя // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 1. С. 4–9.

УДК 66.011:519.876.5

## ЦИФРОВЫЕ ДВОЙНИКИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР АЭРОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОГО ПОДХОДА И КРИВЫХ БЕЗЬЕ

© 2023 г. И. В. Лебедев<sup>а</sup>, \*, С. И. Иванов<sup>а</sup>, Р. Р. Сафаров<sup>а</sup>, Н. В. Меньшуткина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: chemcom@muctr.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

В статье предложена клеточно-автоматная модель на основе кривых Безье для создания цифровых двойников пористых наноструктур различной природы, разработанная с использованием клеточно-автоматного подхода. Проведены вычислительные эксперименты по созданию цифровых двойников полученных экспериментальных образцов аэрогелей на основе хитозана. Проведено сравнение структурных характеристик цифровых копий и экспериментальных образцов, на основе которых были сделаны выводы о корректной работе модели. Полученные цифровые двойники могут быть использованы для прогнозирования свойств пористых волокнистых материалов, в частности, аэрогелей на основе хитозана, что позволит частично заменить натурные эксперименты вычислительными и, следовательно, снизить затраты при разработке новых материалов с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** клеточные автоматы, моделирование, пористые материалы, кривые Безье, волокнистые материалы, аэрогели, хитозан, золь-гель процесс

**DOI:** 10.31857/S004035712304005X, **EDN:** VIZFKX

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время современные методы математического и компьютерного моделирования получили широкое распространение в различных отраслях науки и промышленности, в частности, в химической технологии. Они позволяют с достаточной точностью прогнозировать ход и результаты различных процессов, тем самым уменьшая необходимое количество натурных экспериментов при проведении исследований, что в свою очередь существенно снижает затраты времени и ресурсов.

Сегодня используется множество подходов и методов моделирования, которые существенно различаются между собой по уровню (нано-, микро-, макро-) и масштабу задачи, допущениям, точности и скорости расчетов. Одним из универсальных и простых в реализации подходов к моделированию является моделирование с использованием клеточных автоматов.

Клеточные автоматы (КА) – один из современных подходов к моделированию сложных гомогенных и гетерогенных динамических систем, который позволяет оптимизировать вычислительные процедуры и использовать технологии параллельных вычислений. КА могут отражать

саму суть динамики различных систем и давать глубокое понимание сложных процессов, таких как многофазные потоки, химические реакции, биологические процессы в клетках, образование и размещение белков, активность нейронов, высвобождение активных фармацевтических ингредиентов, создание фармацевтических рецептур, социальной стратификации, музыкальных сочинений и многое другое.

Клеточный автомат – дискретная модель, представляющая собой решетку произвольной размерности, каждая клетка которой в каждый момент времени может принимать одно из конечного множества состояний, и определено правило перехода клеток из одного состояния в другое.

Клеточные автоматы могут применяться для задач химической технологии: моделирования структуры и свойств материалов, химических реакций, процессов в аппаратах, логистики производства.

Процессы химической технологии, которые активно моделируются с помощью клеточных автоматов приведены в таблице 1.

Клеточные автоматы все чаще используются для решения сложных мультимасштабных задач. В основном это связано с ростом доступных вы-

**Таблица 1.** Существующие применения КА в химической технологии

№	Применение	Комментарии
1	Диффузия (массоперенос) [1]	Диффузия “газ в газе”, “газ в твердом”, “газ в жидкости”, “жидкость в жидкости”
2	Кристаллизация и вторичная кристаллизация [2]	В сочетании с диффузионными и теплообменными процессами кристаллизации и вторичной кристаллизацией неорганических материалов, полимеров, металлов
3	Растворение и эрозия [3]	Процессы растворения, вторичная кристаллизация, растворение лекарств, гранул, имплантов, эрозия полимеров.
4	Коррозия [4]	Процессы коррозии, коррозия в гальванических элементах, аккумуляторах, очистка воды с помощью электрофлотации
5	Адсорбция [5]	Процессы адсорбции, разделения, хроматографии, очистки газов, сверхкритических процессов для получения функциональных материалов
6	Гидратация [6, 7]	Процесс гидратации цемента
7	Химические реакции [8]	Каталитические реакции, реакционно-диффузионные процессы

числительных мощностей и развитием технологий высокопроизводительных параллельных вычислений.

Среди причин для разработки подходов и моделей КА, можно выделить следующие четыре основных:

- Возможность использования КА в мульти-масштабном моделировании (нано-, микро- и макромасштабах) имеет большое значение. В связи с этим КА-модели используются для описания химико-технологических процессов, структур материалов, тепло- и массопереноса и ряда других явлений, часто взаимосвязанных. КА – важный элемент при проектировании “цифровых двойников”. Их можно использовать для создания цифровых структур и проведения вычислительных экспериментов по прогнозированию их свойств.

- Легкое масштабирование моделей, построенных с использованием КА. В связи с тем, что для большинства цифровых структур существует линейная зависимость между количеством вычислительных ресурсов и требуемым временем расчета, увеличение пространственного и временного масштабов моделируемых систем может быть осуществлено просто путем подключения дополнительных вычислительных кластеров.

- Третья причина частично связана с первой и заключается в возможности объединения КА-моделей между собой и с моделями других классов. Гибридные модели на основе КА позволят изучать системы, в которых различные процессы могут иметь пространственные и временные масштабы, которые отличаются на целые порядки.

- Следующей причиной является то, что КА принадлежат к высокопроизводительным вычислительным инструментам, благодаря возможности эффективной реализации моделей КА с ис-

пользованием различных технологий параллельных вычислений [9].

Возможности моделирования с использованием КА на микро- и мезомасштабах позволяют описать структуру, свойства материала и различные явления, а на макроуровне – процессы в оборудовании. Кроме того, возможно сочетание различных типов и размеров КА в одной модели, а также сочетание КА и других вычислительных методов [9].

Клеточный автомат состоит из набора простых (конечных) автоматов, называемых клетками. Клетки располагаются в ячейках регулярной пространственной решетки. Так как каждая клетка – конечный автомат, в каждый момент времени она может принимать одно из конечного множества состояний. Особенностью клеточного автомата является то, что в качестве входных сигналов каждая его клетка использует входные состояния соседних клеток. Таким образом, состояние клетки меняется в соответствии с состояниями соседних клеток. Клеточно-автоматные модели обладают следующими свойствами:

- Дискретностью пространства. Клеточный автомат состоит из регулярно упорядоченного набора клеток, которые образуют дискретную решетку произвольной размерности. Все клетки считаются одинаковыми.

- Дискретностью времени. Состояния клеток автомата определены в дискретные отрезки времени – итерации. Итеративный переход всех клеток клеточного автомата из одного состояния в другое называется эволюцией клеточного автомата.

- Дискретностью состояний. Множество возможных состояний клетки дискретно и конечно.

- Окрестностью – набором клеток, которые считаются соседними с рассматриваемой.

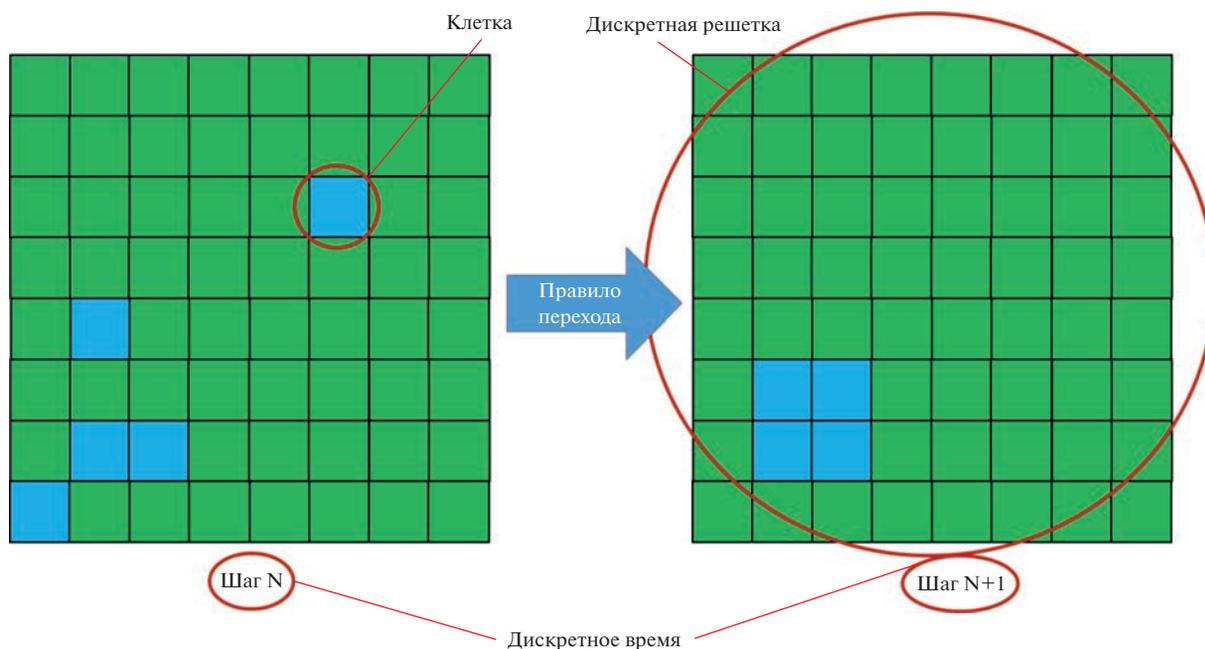


Рис. 1. Пример двумерного клеточного автомата.

• Правилами перехода, по которым изменяется состояние каждой клетки на каждом шаге по времени в соответствии с ее окрестностью [10, 11].

Клеточно-автоматный подход основан на упрощении физических систем с их одновременной дискретизацией в пространстве и времени. Таким образом, моделируемая система представляется в виде массива клеток, взаимодействующих друг с другом. На рис. 1 представлен пример двумерного клеточного автомата [9].

Масштабы отдельных клеток могут быть достаточно большими, чтобы не учитывать внутримолекулярные степени свободы и межмолекулярные взаимодействия, и в то же время остается возможным моделировать процессы, связанные с этими аспектами. КА-модели могут воспроизводить поведение довольно сложных систем, сохраняя при этом простоту правил перехода, поэтому они так интересны для решения задач химии и химической технологии, которые часто имеют крупный масштаб, но требуют учета микроскопических явлений [12].

В рамках данной работы клеточно-автоматный подход был использован для моделирования пористых наноструктур аэрогелей на основе хитозана.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Аэрогели являются материалами, которые обладают рядом уникальных свойств таких, как высокая площадь удельной поверхности (200–2000 м<sup>2</sup>/г), высокая пористость (до 99.99%), малый размер пор (2–30 нм). Аэрогели могут быть получены на

основе веществ, разрешенных к использованию в фармацевтической отрасли, и могут быть использованы в качестве матриц-носителей, в порах которых находятся активные фармацевтические ингредиенты (АФИ). Таким образом, внедрение лекарственных средств в аэрогели позволит получать фармацевтические композиции с улучшенными фармакокинетическими свойствами такими, как повышенная биодоступность, ускоренное или замедленное высвобождение, таргетная доставка. Это делает аэрогели перспективными системами доставки лекарственных средств, в том числе в мозг для терапии различных заболеваний.

Для получения аэрогелей используются технологии сверхкритических флюидов. На первом этапе получения аэрогелей используется зольгель технология. После формирования геля проводится замена исходного растворителя, который находится внутри пористой структуры геля, на соответствующий растворитель, который должен растворяться в среде сверхкритического флюида. Как правило, это различные спирты (этиловый, изопропиловый). Заключительный шаг – сушка в среде сверхкритического флюида. В качестве сушильного агента для сверхкритической сушки, как правило, используется диоксид углерода. Он обладает сравнительно низкими параметрами, соответствующими сверхкритическому флюиду: его критическая температура – 31.1°C, давление 73.4 атм. Диоксид углерода отличается низкой ценой, он экологически безопасен, его использование соответствует всем принципам “зеленой” химии. Кроме того, при нормальных условиях диоксид углерода является газом – это позволяет

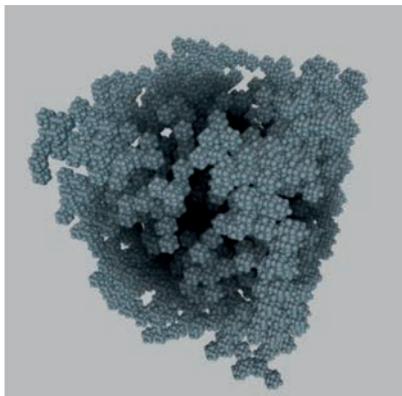


Рис. 2. Пример трехмерной цифровой структуры аэрогеля на основе хитозана, полученной с помощью модели DLCA.

легко удалять его после окончания процесса сверхкритической сушки. Благодаря развитой структуре и высокой пористости, аэрогели могут быть использованы для внедрения в них различных активных веществ, что представляет высокий интерес для современных фармацевтических разработок.

В данной работе были исследованы образцы аэрогелей на основе хитозана с различными структурными свойствами, которые могут быть использованы в дальнейшем как системы доставки лекарственных средств.

Поэтому важной задачей было построение модели аэрогельных частиц на основе хитозана с целью последующих исследований процессов адсорбции АФИ в аэрогельную матрицу и десорбции АФИ из нее в жидкой среде.

Среди моделей, которые используются для моделирования пористых структур широко распространены модели агрегации такие, как агрегация, ограниченная диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA) [13] и кластер-кластерная агрегация, ограниченная диффузией (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA) [14, 15].

Модели DLA и DLCA относятся к двум классам моделей агрегации—агрегация “частица—кластер” и агрегация “кластер—кластер” соответственно. Они могут быть модифицированы, позволяя изменять способ генерации таким образом, чтобы итоговая структура соответствовала конкретному материалу. Такие модели больше всего подходят для моделирования структур аэрогелей, образованных шарообразными глобулами (например, на основе диоксида кремния).

На основе модели DLCA была разработана программа расчета и визуализации структуры аэрогеля на основе хитозана, однако она не позволила с высокой степенью адекватности описать структуру аэрогелей на основе хитозана.

На рис. 2 представлена трехмерная цифровая копия структуры аэрогеля, полученная с помощью модели DLCA.

Это связано с тем, что главной особенностью структуры аэрогеля на основе хитозана является то, что она состоит из волокон, образующих единую сеть. Для таких волоконистых структур была разработана модель, в основе которой лежит использование кривых Безье.

Принцип работы модели состоит в том, что на поле генерации строятся кривые Безье, а волокна аэрогеля размещаются в месте их прохождения. Таким образом, модель позволяет получить структуру, состоящую из пересекающихся волокон, геометрия которых соответствует реальным.

В модели используется кривая Безье третьего порядка, которая строится в соответствии со следующим выражением:

$$B(t) = (1-t)^3 P_0 + 3t(1-t)^2 P_1 + 3t^2(1-t) P_2 + t^3 P_3, \quad t \in [0, 1], \quad (1)$$

где  $P_0, P_1, P_2, P_3$  — опорные точки, содержащие набор из трех пространственных координат.

Согласно (1) кривая строится по четырем опорным точкам.  $P_0$  и  $P_3$  — начало и конец кривой.  $P_0$  выбирается в случайном месте на границе поля.  $P_3$  выбираются в случайном месте поля и является центром пересечения нескольких волокон.  $P_1, P_2$  случайные точки на поле между  $P_0$  и  $P_3$ . При этом кривая проходит через точки  $P_0$  и  $P_3$ , но не проходит через точки  $P_1$  и  $P_2$  (рис. 3).

Разработанная клеточно-автоматная модель с использованием кривых Безье имеет следующие допущения:

- пространство, в котором производится моделирование, состоит из клеток одинакового размера, кубической формы;
- каждая клетка может иметь одно из 2 состояний: “материал” и “пустота”;
- соседними считаются клетки, имеющие общую грань;
- считается, что клетки имеют состояние “материал”, если лежат на пути прохождения кривой Безье;

На рис. 4 приведена трехмерная цифровая копия структуры аэрогеля, полученная с помощью модели на основе генерации кривых Безье.

В качестве входных параметров модель использует желаемые пористость аэрогеля и толщину волокна. Пористость и толщина волокна оцениваются в соответствии с экспериментальными данными.

Перед началом работы на поле в случайных клетках размещаются центры пересечения. После этого случайно выбираются опорные точки  $P_0, P_1, P_2$  и  $P_3$ , при этом  $P_0$  лежит на одной из граней по-

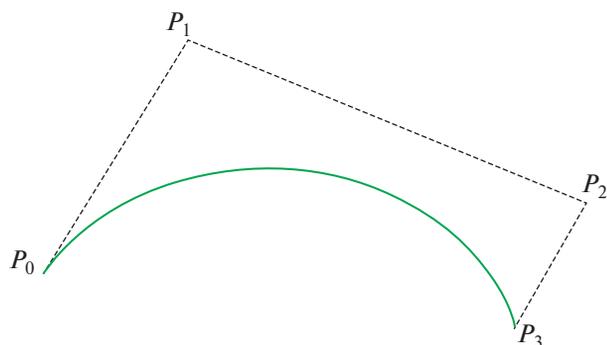


Рис. 3. Кривая Безье третьего порядка.

ля, а  $P_3$  – в одном из центров пересечения.  $P_1$  и  $P_2$  выбираются в случайных точках на поле. По этим опорным точкам в соответствии с формулой (1) строится кривая Безье. Все клетки, которые лежат на ней, переходят в состояние “волокно”. Далее толщина волокна увеличивается, пока не достигнет заданной. Расчет происходит до тех пор, пока в модели не будет не достигнута заданная пористость.

Модель на основе кривых Безье была использована далее при моделировании структур экспериментальных образцов аэрогелей на основе хитозана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы было получено 16 экспериментальных образцов аэрогелей на основе хитозана для которых были проведены аналитические исследования их структурных характеристик.

Структурные характеристики полученных аэрогелей были исследованы с помощью низкотемпературного адсорбционно-десорбционного

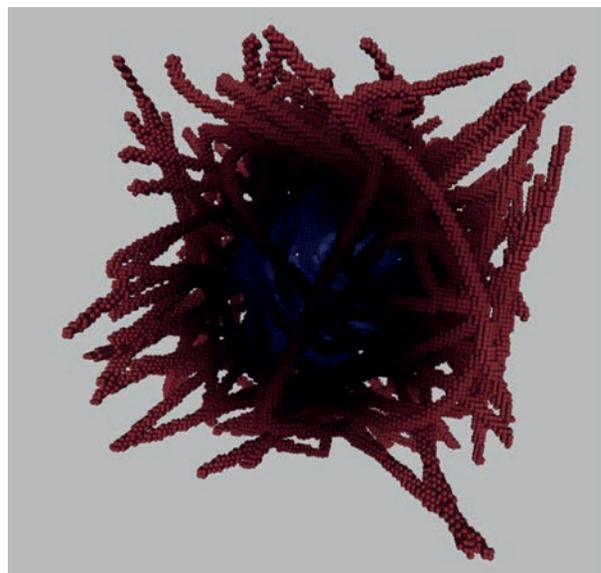


Рис. 4. Трехмерная цифровая структура аэрогеля на основе хитозана.

анализа  $N_2$  (ASAP 2020MP, Micromeritics, Norcross, (Джорджия), США). Образцы предварительно сушили в вакууме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Удельную поверхность определяли методом БЭТ. БДХ-анализ был использован для определения среднего диаметра пор частиц аэрогеля и распределения пор по размерам с использованием кривой десорбции.

Далее было сгенерировано 16 цифровых структур, которые соответствуют 16 экспериментальным образцам аэрогелей на основе хитозана. Были сгенерированы структуры размером  $320 \times 320 \times 320$  нм. Такой масштаб позволяет учитывать структурные свойства аэрогеля.

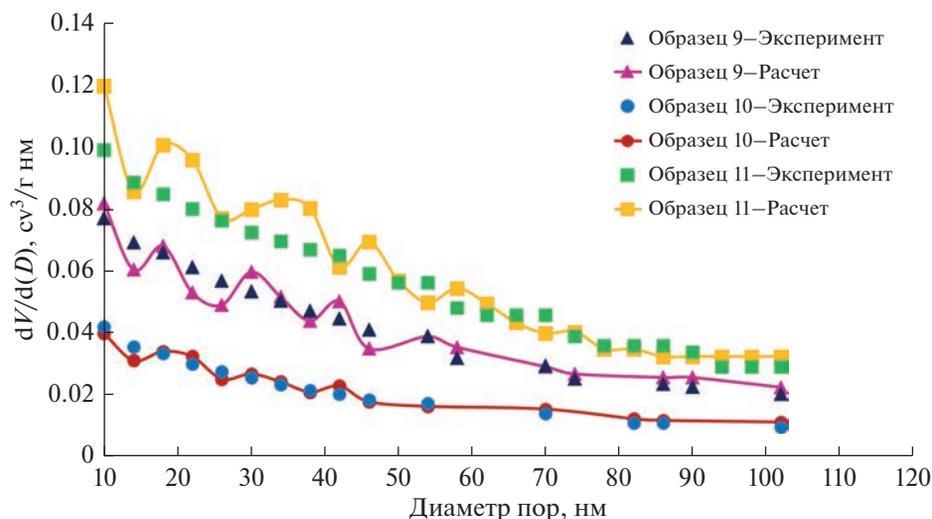


Рис. 5. Кривые распределения пор по размерам экспериментальных и соответствующих цифровых структур для образцов 9, 10 и 11.

**Таблица 2.** Характеристики экспериментальных образцов аэрогелей на основе хитозана и соответствующих им цифровых структур

№ образца	Пористость, %	$S_{уд.эксп.}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{уд.расч.}$ , м <sup>2</sup> /г	Отклонение, %
9	98	261	258	0
15	98	190	187	0
10	99	323	317	2
11	98	347	340	2
3	98	166	161	3
8	98	526	541	3
13	98	248	256	3
2	98	270	280	4
7	99	143	137	4
1	99	275	261	5
4	98	168	176	5
6	99	360	343	5
12	99	135	128	5
14	99	227	213	6
16	98	175	191	9
5	99	151	168	11

Для оценки соответствия цифровых структур и экспериментальных образцов было проведено сравнение удельной площади поверхности и кривых распределения пор по размерам.

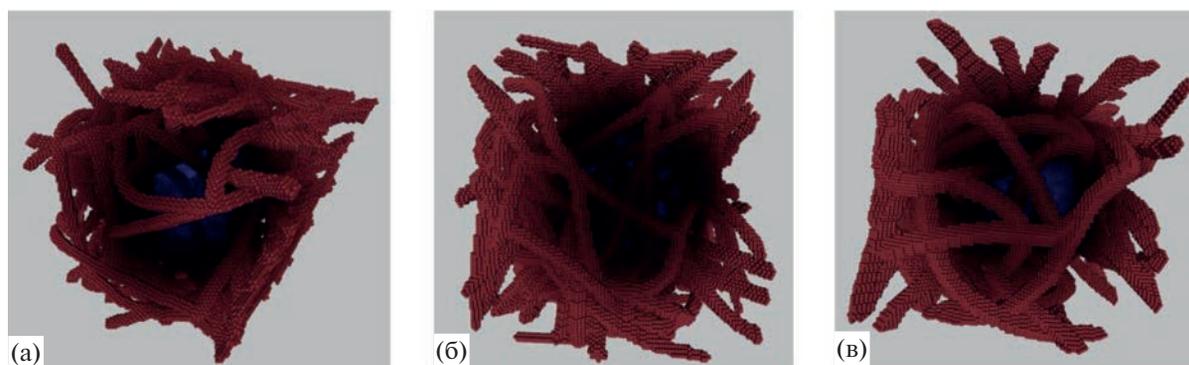
В табл. 2 приведены удельные площади поверхности полученных цифровых структур и соответствующих им экспериментальных образцов.

Как видно из табл. 2, отклонение расчетной удельной площади поверхности  $S_{уд.расч.}$  от экспериментальной  $S_{уд.эксп.}$  не превышает 11%, что говорит о соответствии данной характеристики у цифровых структур и экспериментальных образцов.

Далее было проведено сравнение кривых распределения пор по размерам. На рис. 6 показано сравнение экспериментальных образцов и соответствующих цифровых структур распределения пор по размерам для образцов 9–11.

На рис. 7 представлены визуальные изображения цифровых трехмерных пористых структур, соответствующих экспериментальным образцам 9–11 аэрогелей на основе хитозана.

В представленных кривых распределения пор по размерам отклонение расчетных значений от экспериментальных не превышает 5%, что говорит о том, что кривые соответствуют друг другу. Так как структурные характеристики цифровых структур аэрогелей, удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам, отклоняются от экспериментальных не более, чем на 5%, можно сделать вывод о том, что сгенерированные цифровые структуры соответствуют экспериментальным.



**Рис. 6.** Цифровые трехмерные структуры аэрогелей на основе хитозана, соответствующие образцам: (а) – образец 9, (б) – образец 10, (в) – образец 11.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложена модель создания цифровых двойников волокнистых пористых структур, основанная на использовании клеточных автоматов и кривых Безье.

Были созданы цифровые структуры аэрогелей на основе хитозана. Полученные цифровые копии и экспериментальные структуры сравнивали по двум параметрам: распределению пор по размерам и удельной поверхности. Структурные характеристики цифровых структур – распределение пор по размерам и удельная поверхность соответствовали экспериментальным, из чего можно сделать вывод о соответствии цифровых копий экспериментальным образцам аэрогеля на основе хитозана.

Разработанная модель позволяет создавать цифровые двойники, соответствующие экспериментальным образцам нанопористых волокнистых структур, таких как аэрогели на основе хитозана. Данные цифровые двойники можно использовать в дальнейшем для прогнозирования различных свойств аэрогеля по его структуре, таких как адсорбция, десорбция, механические свойства и прочее. Это сократит количество необходимых экспериментальных исследований при разработке новых аэрогелей с заданными свойствами путем частичной замены натуральных экспериментов вычислительными. Предложенная модель может быть реализована с использованием высокопроизводительных параллельных вычислений, что значительно повысит скорость расчетов.

Полученные цифровые структуры аэрогелей на основе хитозана будут использоваться для создания цифровых структур со встроенными активными фармацевтическими ингредиентами (АФИ). Эти цифровые структуры будут использоваться для прогнозирования высвобождения АФИ, что сократит количество необходимых экспериментов при создании новых препаратов с использованием аэрогелей на основе хитозана в качестве носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации No 075-15-2020-792 (Уникальный идентификатор: RF–190220X0031).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

КА	клеточный автомат
АФИ	активный фармацевтический ингредиент
DLA	diffusion-limited aggregation, агрегация, ограниченная диффузией
DLCA	diffusion-limited cluster aggregation, кластер-кластерная агрегация, ограниченная диффузией
БЭТ	метод Брунауэра, Эммета, Теллера

БДХ	метод Баррета, Джойнера, Халенды
$S_{уд.эксп.}$	удельная площадь поверхности экспериментального образца, м <sup>2</sup> /г
$S_{уд.расч.}$	удельная площадь поверхности цифровой структуры, м <sup>2</sup> /г

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Svyetlichnyy D.S.* A three-dimensional frontal cellular automaton model for simulation of microstructure evolution—initial microstructure module // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 22. № 8. P. 085001.
2. *Krivovichev S.V.* Algorithmic crystal chemistry: A cellular automata approach // *Crystallogr. Rep.* 2012. V. 57. № 1. P. 10–17.
3. *Kimber J.A., Kazarian S.G., Štěpánek F.* Microstructure-based mathematical modelling and spectroscopic imaging of tablet dissolution // *Comput. Chem. Eng.* 2011. V. 35. № 7. P. 1328–1339.
4. *Pérez-Brokate C.F., di Caprio D., Féron D., De Lamare J., Chaussé A.* 2014. Overview of Cellular Automaton Models for Corrosion. In *Cellular Automata*, ed J. Waş, G.Ch. Sirakoulis, S. Bandini. 8751: 187–96. Cham: Springer International Publishing.
5. *Gurikov P., Kolnoochenko A., Golubchikov M., Menshutina N., Smirnova I.* A synchronous cellular automaton model of mass transport in porous media // *Comput. Chem. Eng.* 2016. V. 84. P. 446–457.
6. *Brouwers H.J.H., de Korte A.C.J.* Multi-cycle and multi-scale cellular automata for hydration simulation (of Portland-cement) // *Comput. Mater. Sci.* 2016. V. 111. P. 116–124.
7. *Bullard J.W.* 2008. A Determination of Hydration Mechanisms for Tricalcium Silicate Using a Kinetic Cellular Automaton Model // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 7. P. 2088–2097.
8. *Bonchev D., Thomas S., Apte A., Kier L.B.* Cellular automata modelling of biomolecular networks dynamics // *SAR QSAR Environ. Res.* 2010. V. 21. № 1–2. P. 77–102.
9. *Menshutina N., Kolnoochenko A., Lebedev A.* Cellular Automata in Chemistry and Chemical Engineering // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering.* 2019. V. 10. P. 325–345.
10. *Бандман О.Л.* Клеточно-автоматные модели пространственной динамики // *Системная информатика.* 2006. Т. 10. С. 59–113.
11. *Бандман О.Л.* Метод построения клеточно-автоматных моделей процессов формирования устойчивых структур // *Прикладная дискретная математика.* 2010. № 4(10).
12. *Lis M., Pinal L., Swiatek J., Cwiklik L.* GPU-Based Massive Parallel Kawasaki Kinetics in the Dynamic Monte Carlo Simulations of Lipid Nanodomains // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8(11). № 65. 4758 p.
13. *Lee H.W., Im Y.-T.* Cellular Automata Modeling of Grain Coarsening and Refinement during the Dynamic Recrystallization of Pure Copper // *Mater. Trans.* 2010. V. 51. № 10. P. 1614–1620.
14. *Gandin Ch.-A., Rappaz M.* A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. *Acta Metall. Mater.* 1994. V. 42 № 7. P. 2233–2246.
15. *Miller W., Succi S., Mansutti D.* Lattice Boltzmann Model for Anisotropic Liquid-Solid Phase Transition // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 16. P. 3578–3581.

УДК 66.021:001.891.573

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ДВУХФАЗНЫХ СРЕД В СЕПАРАТОРАХ С КРИВОЛИНЕЙНЫМИ ВСТАВКАМИ

© 2023 г. Р. И. Ибятв<sup>а</sup>, \*, Ф. Г. Ахмадиев<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Казанский государственный аграрный университет, Казань, Россия

<sup>б</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

\*e-mail: r.ibjatov@mail.ru

\*\*e-mail: Akhmadiev@kgasu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Рассмотрено течение двухфазной среды в жидкостных тарельчатых сепараторах с криволинейными вставками. Предложен алгоритм численного расчета величины зазора между соосными криволинейными вставками. Уравнения движения двухфазной среды, записанные в ортогональной системе координат, связанной с областью течения, решаются методом поверхностей равных расходов. Численные расчеты проведены для сепараторов с параболическими вставками. Расчеты показывают, что на входном участке происходит развитие течения от начального плоского профиля до параболического вида. При этом скорости потока вблизи стенок канала замедляются, а в центре области течения, наоборот, разгоняются. Поэтому, на начальном участке линии тока имеют искривления. На форму эпюры скоростей и кривизну линий тока существенно влияет скорость вращения вставок. При значительных скоростях вращения наблюдается асимметричность профиля скорости.

DOI: 10.31857/S0040357123040036, EDN: YZPCFU

### ВВЕДЕНИЕ

В химической, нефтехимической, пищевой и других областях промышленности широко используются процессы разделения гетерогенных жидкостных сред в тарельчатых сепараторах. В жидкостных сепараторах в качестве сепарирующих элементов применяются соосные совместно вращающиеся вставки. Пакет вставок разделяет жидкостную систему на тонкие слои, что обеспечивает уменьшения пути осаждения дисперсных частиц. Эффективность процесса разделения зависит от гидродинамической обстановки в пространстве между двумя соседними вставками. Поэтому исследование работы жидкостных сепараторов и разработка расчетных методик связаны с построением гидродинамической модели течения рабочей среды в пространстве между вставками.

В настоящее время в промышленности в основном используются сепараторы с коническими вставками. Вместе с тем, существуют аппараты, где в качестве сепарирующего элемента применяются вставки другой формы [1, 2]. У вставок двойной кривизны, направление действия центробежной силы относительно касательной к образующей и расстояние между вставками по длине образующей являются переменными величинами, что влияет на скорость движущегося потока.

Эти особенности применения сепараторов с криволинейными вставками могут быть использованы для интенсификации процесса разделения многофазных сред.

Известны большое количество статей и монографий, которые посвящены к изучению гидродинамики тарельчатых сепараторов с коническими вставками. Достаточно подробный анализ литературы имеется, например, в работах [1–8]. Однако, гидродинамическая обстановка при течении жидкостных сред между криволинейными вставками остается малоизученным [1–3]. Представляет интерес изучение течений рабочей среды между криволинейными вставками на входном участке, где происходит преобразование эпюры скорости к параболическому виду.

Целью данной работы является построение математической модели осесимметрического течения гетерогенной среды в пространстве между криволинейными вставками с учетом начального участка, соответствующих алгоритмов расчета и проведение вычислительного эксперимента.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гетерогенная жидкостная среда подается с периферии криволинейных вставок и под действием

перепада давления движется к центру аппарата. Для описания гидродинамики гетерогенных сред можно использовать методы механики многофазных сред [9]. Для тонкослойных осесимметричных течений двухфазных сред упрощенные уравнения сохранения массы и импульса в ортогональной системе координат  $x_1, x_2, x_3$ , связанной с областью течения, после оценки значимости слагаемых, могут быть записаны в виде [10–11]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(H_2 H_3 \rho_1 U_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(H_1 H_3 \rho_1 V_1)}{\partial x_2} = 0, \\ & \rho_1 \left( \frac{U_1}{H_1} \frac{\partial U_1}{\partial x_1} + \frac{V_1}{H_2} \frac{\partial U_1}{\partial x_2} + \frac{U_1 V_1}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) = \\ & = -\frac{\alpha_1}{H_1} \frac{\partial P}{\partial x_1} + \tau_{12} - F_{12x_1} + \rho_1 F_1, \\ & -\rho_1 \frac{U_1^2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} = -\frac{\alpha_1}{H_2} \frac{\partial P}{\partial x_2} - F_{12x_2} + \rho_1 F_2, \\ & \frac{\partial(H_2 H_3 \rho_2 U_2)}{\partial x_1} + \frac{\partial(H_1 H_3 \rho_2 V_2)}{\partial x_2} = 0, \quad (1') \\ & \rho_2 \left( \frac{U_2}{H_1} \frac{\partial U_2}{\partial x_1} + \frac{V_2}{H_2} \frac{\partial U_2}{\partial x_2} + \frac{U_2 V_2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) = \\ & = -\frac{\alpha_2}{H_1} \frac{\partial P}{\partial x_1} + F_{12x_1} + \rho_2 F_1, \\ & -\rho_2 \frac{U_2^2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} = -\frac{\alpha_2}{H_2} \frac{\partial P}{\partial x_2} + F_{12x_2} + \rho_2 F_2, \end{aligned}$$

$$\text{Здесь } \tau_{12} = \frac{\mu}{H_1^2 H_2 H_3} \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{H_1^3 H_3}{H_2} \frac{\partial(U_1/H_1)}{\partial x_2} \right),$$

$$F_1 = \omega^2 r \sin \beta, \quad F_2 = -\omega^2 r \cos \beta,$$

$$r = R(x_1) - x_2 \cos \beta, \quad \beta = \pi/2 - \varphi.$$

Под действием центробежной силы частицы дисперсной фазы осаждаются к нижней поверхности верхней тарелки. При значительных концентрациях может образоваться тонкий слой осадка [12], который движется в обратном направлении к периферии вставки. Из-за осаждения дисперсных частиц изменится их средняя концентрация в потоке. Для учета изменения средней концентрации дисперсных частиц, при описании тонкослойных потоков, может быть использована квазигомогенная модель с переменными по продольной координате концентрацией  $\alpha_2(x_1)$  и характеристиками  $\rho(\alpha_2(x_1))$ ,  $\mu(\alpha_2(x_1))$ . Тогда уравнения сохранения массы и импульсов механики многофазных сред (1') в квазигомогенном приближении можно привести к виду

$$\frac{\partial(H_2 H_3 \rho U)}{\partial x_1} + \frac{\partial(H_1 H_3 \rho V)}{\partial x_2} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \left( \frac{U}{H_1} \frac{\partial U}{\partial x_1} + \frac{V}{H_2} \frac{\partial U}{\partial x_2} + \frac{UV}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) = \\ = -\frac{1}{H_1} \frac{\partial P}{\partial x_1} + \tau_{12} + \rho F_1, \quad (2)$$

$$-\rho \frac{U^2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} = -\frac{1}{H_2} \frac{\partial P}{\partial x_2} + \rho F_2, \quad (3)$$

где  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ,  $\rho U = \rho_1 U_1 + \rho_2 U_2$ .

Данная система уравнений должна решаться при следующих граничных и входных условиях

$$x_2 = \delta: U = U_\delta, \quad V = 0; \quad (4.1)$$

$$x_2 = h: U = 0, \quad V = 0; \quad (4.2)$$

$$x_1 = x_0: U = U_0(x_2). \quad (4.3)$$

Граничное условие (4.1) записана с учетом наличия слоя осадка толщиной  $\delta$ , который скользит под действием центробежной силы к периферии тарелок со скоростью  $U_\delta$ .

Для решения задачи (1)–(4) применим метод поверхностей равных расходов, предложенный Л.П. Холпановым, В.Я. Шкадовым [13] и развитым в работах [10–12, 14] для моделирования течений гетерогенных сред. В работе [13] была показана, что данный подход позволяет моделировать напорные течения в трубах и каналах различной геометрической формы. В соответствии с этим методом вводится в поле течения рабочей среды линии тока, которые в условиях стационарности потока совпадают с поверхностями равных расходов. Поскольку течение осесимметричное, поверхности равных расходов вводятся как функции продольной координаты [10, 13]:  $y_k = y_k(x_1)$ ,  $k = \overline{0, N+1}$ . Тогда компоненты скорости среды на введенных поверхностях тоже являются функциями координаты  $x_1$ :  $U_k = U[x_1, y_k(x_1)]$ ,  $V_k = V[x_1, y_k(x_1)]$ . Здесь поверхность  $y_0$  совпадает с верхней вставкой или с поверхностью осажженной массы, а  $y_{N+1}$  – с поверхностью нижней вставки. Задачу о развитии течения рабочей среды между криволинейными вставками теперь можно свести к численному определению линии тока и полей скоростей на них. Зная скорости сплошной фазы на линиях тока можно вычислять траектории дисперсных частиц.

Запишем интегральные условия сохранения массы между линиями  $y_{k-1}$  и  $y_k$

$$q_k = \int_{y_{k-1}}^{y_k} 2\pi r U H_2 dx_2, \quad k = \overline{1, N+1}.$$

С учетом непроницаемости криволинейных вставок, проинтегрируем данную зависимость

$$\frac{d}{dx_1} \int_{y_{k-1}}^{y_k} 2\pi r U H_2 dx_2 = 0, \quad k = \overline{1, N+1}. \quad (5)$$

Вычисление интеграла (5) можно провести по одной из формул численного интегрирования, например, по формуле трапеции и затем после дифференцирования полученную разностную формулу по координате  $x_1$  получим:

$$\frac{dy_k}{dx_1} = \frac{dy_{k-1}}{dx_1} - \frac{y_k - y_{k-1}}{\Delta_k} \frac{d\Delta_k}{dx_1}, \quad k = \overline{1, N+1}, \quad (6)$$

где  $\Delta_k = 2\pi(rUH_2)_{k-1} + 2\pi(rUH_2)_k$ .

Для функции скорости  $U[x_1, y_k(x_1)]$  полный дифференциал равен

$$\frac{dU}{H_1 dx_1} = \frac{\partial U}{H_1 \partial x_1} + \frac{\partial U}{H_2 \partial y_k} \frac{H_2 dy_k}{H_1 dx_1}.$$

Выразим частную производную  $\partial U / \partial x_1$  через полный дифференциал

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = \frac{dU}{dx_1} - \frac{\partial U}{\partial y_k} \frac{dy_k}{dx_1}.$$

Запишем аналогичную формулу для давления

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{dP}{dx_1} - \frac{\partial P}{\partial y_k} \frac{dy_k}{dx_1}.$$

В этих формулах  $\frac{\partial U}{\partial y_k}$  и  $\frac{\partial P}{\partial y_k}$  означают значения производных  $\frac{\partial U}{\partial x_2}$  и  $\frac{\partial P}{\partial x_2}$  на линиях  $x_2 = y_k$ .

На линиях тока имеют место зависимости [10, 13]

$$V_k - U_k \frac{H_2 dy_k}{H_1 dx_1} = 0, \quad k = \overline{1, N}.$$

Тогда уравнение (2), записанное на введенных линиях тока, представляется в виде следующей системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{U_k}{H_1} \frac{dU_k}{dx_1} + \frac{U_k V_k}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) = \\ = - \frac{dP}{H_1 dx_1} + \frac{\partial P}{H_1 \partial y_k} \frac{dy_k}{dx_1} + \tau_{12} + \rho F_{1k}^k, \\ k = \overline{1, N}. \end{aligned}$$

С учетом уравнения движения (3) окончательно получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \rho \frac{U_k}{H_1} \frac{dU_k}{dx_1} = - \frac{dP}{H_1 dx_1} - \rho \frac{U_k V_k}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} + \\ + \rho \left( \frac{U_k^2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial x_2} + F_{2k} \right) \frac{H_2 dy_k}{H_1 dx_1} + \tau_{12} + \rho F_{1k}, \\ k = \overline{1, N}. \end{aligned} \quad (7)$$

Система уравнений (6)–(7) позволяет определить положения линий поверхностей равных расходов и поле скоростей на них, которая может быть решена одним из известных численных методов, например, методом Рунге–Кутты. Реализация численных расчетов для криволинейных областей сильно усложняется из-за вычислительных трудностей по сравнению с коническими областями.

В качестве примера для проведения численных расчетов по системе (6)–(7) рассмотрим криволинейный зазор, образованный двумя поверхностями вращения, которые заданы уравнениями

$$z = f(r), \quad (8)$$

$$z = f(r) + b, \quad (9)$$

где параметр  $b = OO_1$  является заданным постоянным числом,  $r$  – величина определяющая расстояние любой точки зазора от оси вращения (радиус вращения). Необходимо определить зазор между криволинейными вставками.

Обозначим через  $(x_1, x_2)$  оси ортогональной системы координат, связанных с поверхностью вращения. Пусть продольная координата  $x_1$  совпадает с образующей верхней поверхности вращения (рис. 1). Тогда, как видно из рисунка, она показывает длину дуги  $OA$ .

Длина дуги  $x_1$  при заданном радиусе вращения  $r$  вычисляется по формуле

$$x_1 = \int_0^r \sqrt{1 + (df/dr)^2} dr. \quad (10)$$

Нелинейная зависимость (10) является базовым уравнением для вычисления радиуса вращения  $r$  по заданной координате  $x_1$ . В общем случае аналитически найти величину  $r$  не представляется возможным. Эта величина входит во все уравнения (1)–(3). Поэтому необходимо построить алгоритм численного определения радиуса вращения  $r$ .

При заданной координате  $x_A$  с помощью численного решения уравнения (10) можно определить радиус вращения данной точки  $r_A$ . Пусть кратчайшим расстоянием от точки  $x_A$  до нижней тарелки является отрезок  $d = AB$  (рис. 1). Величина данного отрезка, как расстояние между точками  $A(r_A, z_A)$  и  $B(r, z)$ , определяется с помощью формулы

$$d(r) = \sqrt{(r - r_A)^2 + (f(r) + b - f(r_A))^2}. \quad (11)$$

Потребуем выполнения условия минимума функции  $d(r)$ , которое записывается в виде равенства нулю первой производной. После дифференцирования зависимости (11) и выполнения несложных преобразований, для вычисления ра-

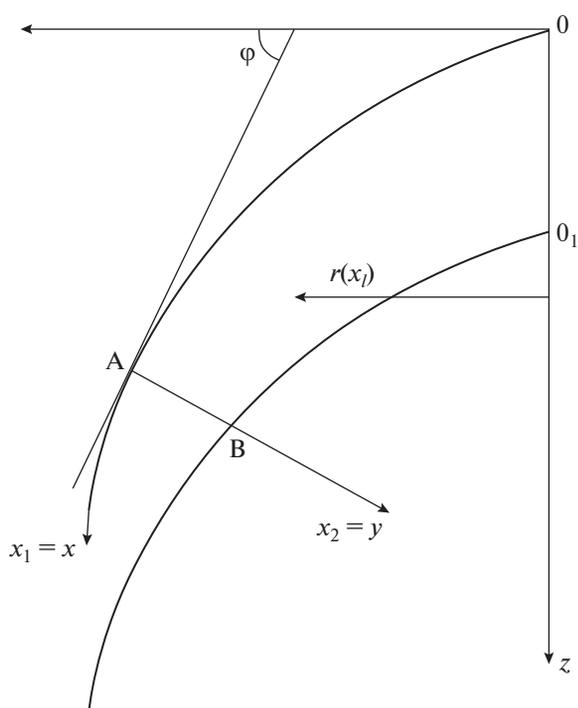


Рис. 1. К расчету толщины зазора криволинейного канала.

диуса  $r_B = r$  по известному значению  $r_A$  получим следующее нелинейное уравнение

$$r - r_A + (f(r) + b - r_A) \frac{df}{dr} = 0. \quad (12)$$

Таким образом, алгоритм численного расчета величины зазора между соосными криволинейными вставками, заданными уравнениями (8)–(9), будет следующим:

1. В верхней поверхности вращения выбирается произвольная точка  $x_1 = x_A$
2. По уравнению (10) вычисляется радиус вращения  $r_A$ .
3. Из уравнения (12) определяется радиус вращения  $r_B$ , который соответствует минимальному зазору между вставками в сечении  $x_1 = x_A$ .
4. По найденным радиусам с помощью формулы (11) вычисляется искомое расстояние между криволинейными вставками.

В качестве реализации предложенного общего подхода определения величины зазора, рассмотрим вставки параболического вида, которые заданы уравнениями

$$z = ar^n, \quad (13)$$

$$z = ar^n + b. \quad (14)$$

Тогда радиус вращения  $r$  для произвольной точки верхней вставки, заданной координатой  $x_1$ , вычисляется с помощью нелинейного уравнения

$$\int_0^r \sqrt{1 + a^2 n^2 r^{2n-2}} dr - x_1 = 0. \quad (15)$$

Не трудно заметить, что данный интеграл в квадратурах вычисляется только для значений параметра  $n$ , равных 1 и 2. Поэтому, в случае произвольного значения  $n$ , уравнение (15) решается численно.

Уравнение (12), позволяющее вычислить радиус вращения искомой точки  $r_B = r$  по заданной координате  $x_1$ , для параболической вставки принимает вид

$$na^2 r_B^{2n-1} + r_B + na(b - ar_A^n) r_B^{n-1} - r_A = 0. \quad (16)$$

Расстояние между вставками по координате  $x_1 = x_A$  вычисляется по формуле

$$d = h = \sqrt{(r_B - r_A)^2 + (ar_B^n + b - ar_A^n)^2}. \quad (17)$$

После определения величин зазора  $h$  можно приступить к решению задачи (1)–(3) или системы уравнений (6)–(7). Уравнения движения (1)–(3), в ортогональной системе координат ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = \varphi$ ) с коэффициентами Ляме  $H_1 = 1$ ,  $H_2 = 1$ ,  $H_3 = r$  для параболической вставки примут вид

$$\frac{\partial(rU)}{\partial x} + \frac{\partial(rV)}{\partial y} = 0, \quad (18)$$

$$\rho \left( U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial y} \left( r\mu \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \rho F_x, \quad (19)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial y} + \rho F_y = 0. \quad (20)$$

В дальнейшем перейдем к безразмерным переменным

$$\tilde{x} = x/(h_* \text{Re}), \quad \tilde{r} = r/(h_* \text{Re}), \\ \tilde{y} = y/h_*, \quad \tilde{U} = U/U_*,$$

$$\tilde{V} = V \text{Re}/U_*, \quad \tilde{P} = P/(\rho U_*^2), \quad \tilde{h} = h/h_*,$$

где  $U_*$  – характерная скорость течения,  $h_*$  – характерное расстояние между вставками,  $\text{Re} = h_* U_* \rho / \mu$ ,  $\text{Fr} = U_*^2 / (h_*^2 \omega^2)$ . Тогда в безразмерных переменных уравнения (18)–(20) примут следующий вид (знаки тильда ~ опущены)

$$\frac{\partial(rU)}{\partial x} + \frac{\partial(rV)}{\partial y} = 0, \quad (21)$$

$$U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\cos \beta}{r \operatorname{Re}} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\operatorname{Re}^2}{Fr} r \sin \beta, \quad (22)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{r \operatorname{Re} \cos \beta}{Fr} = 0. \quad (23)$$

Здесь и далее  $r = R - y \cos \beta / \operatorname{Re}$  – безразмерный радиус. Виды граничных условий остаются без изменений.

Преобразуем систему уравнений (6). При дифференцировании соотношения  $\Delta_k$  необходимо учитывать, что линии тока  $y_k(x)$ , соответственно радиусы  $r_k(x)$ , являются функциями продольной координаты  $r_k(x) = R(x) - y_k(x) \cos \beta / \operatorname{Re}$ . После проведения операции дифференцирования и необходимых преобразований, данная система уравнений была приведена к виду

$$\frac{dy_k}{dx} - S_k \frac{dy_{k-1}}{dx} + I_k \frac{dU_k}{dx} + J_k \frac{dU_{k-1}}{dx} + B_k = 0, \quad (24)$$

$$k = \overline{1, N+1},$$

где

$$S_k = (r_k U_k + r_{k-1} U_{k-1} + (y_k - y_{k-1}) U_{k-1} \cos \beta / \operatorname{Re}) / C_k,$$

$$C_k = r_k U_k + r_{k-1} U_{k-1} - (y_k - y_{k-1}) U_k \cos \beta / \operatorname{Re},$$

$$I_k = r_k (y_k - y_{k-1}) / C_k,$$

$$J_k = r_{k-1} (y_k - y_{k-1}) / C_k,$$

$$B_k = (D_k U_k + D_{k-1} U_{k-1}) (y_k - y_{k-1}) / C_k,$$

$$D_k = \sin \beta \left( 1 - \frac{y_k \sin \beta a n (n-1) R^{n-2}}{\operatorname{Re} (1 + a^2 n^2 R^{2n-2})} \right),$$

$$\sin \beta = 1 / \sqrt{1 + a^2 n^2 R^{2n-2}}.$$

Система уравнений движения (22) на линиях тока примет вид

$$U_k \frac{dU_k}{dx} = -\frac{dP}{dx} - \frac{r_k \operatorname{Re} \cos \beta}{Fr} \frac{dy_k}{dx} - \frac{\cos \beta}{r_k \operatorname{Re}} \frac{\partial U_k}{\partial y} + \frac{\partial^2 U_k}{\partial y^2} + \frac{\operatorname{Re}^2}{Fr} r_k \sin \beta, \quad k = \overline{1, N}.$$

Для удобства численного решения данная система уравнений была приведена к виду

$$\frac{dU_k}{dx} + K_k \frac{dP}{dx} + L_k \frac{dy_k}{dx} = T_k, \quad k = \overline{1, N}, \quad (25)$$

где  $K_k = 1/U_k$ ,  $L_k = \frac{r_k \operatorname{Re} \cos \beta}{Fr U_k}$ ,

$$T_k = \frac{1}{U_k} \frac{\partial^2 U_k}{\partial y^2} - \frac{\cos \beta}{r_k \operatorname{Re} U_k} \frac{\partial U_k}{\partial y} + \frac{r_k \operatorname{Re}^2 \sin \beta}{Fr U_k}.$$

В уравнениях (25) присутствуют частные производные по координате  $y$ . Для их вычисления сеточные решения представляются в виде разложения в ряд по полной системе базисных функций, удовлетворяющих граничным условиям

$$U = \sum_{j=1}^N A_j(x) \Psi_j(y_k).$$

Построенная система (24), (25) состоит из  $(2N + 1)$  обыкновенных дифференциальных уравнений. Они достаточны для нахождения  $N$  значений линии тока и скоростей на каждом шаге численного решения. Одно уравнение освобождается для определения градиента давления.

Уравнения (24), (25) не разрешены относительно производных искомых величин. Для численного решения проведем необходимые преобразования. Из уравнений (25) выразим производные  $dU_k/dx$  и подставим в уравнения (24). Тогда получится уравнение

$$\frac{dy_k}{dx} = \left( S_k \frac{dy_{k-1}}{dx} - J_k \frac{dU_{k-1}}{dx} + I_k K_k \frac{dP}{dx} - I_k T_k - B_k \right) / (1 - I_k L_k), \quad (26)$$

$$k = \overline{1, N+1}.$$

Полученные уравнения подставим в уравнения (25). Тогда получится

$$\frac{dU_k}{dx} = \frac{L_k J_k}{1 - I_k L_k} \frac{dU_{k-1}}{dx} - \frac{L_k S_k}{1 - I_k L_k} \frac{dy_{k-1}}{dx} - \left( \frac{L_k I_k K_k}{1 - I_k L_k} + K_k \right) \frac{dP}{dx} + \frac{L_k (I_k T_k + B_k)}{1 - I_k L_k} + T_k, \quad (27)$$

$$k = \overline{1, N}.$$

Искомые функции  $dy_k/dx$  и  $dU_k/dx$  представим в виде прогоночных соотношений

$$\frac{dy_k}{dx} = \bar{Y}_k + \hat{Y}_k \frac{dP}{dx}, \quad \frac{dU_k}{dx} = \bar{W}_k + \hat{W}_k \frac{dP}{dx},$$

и подставим в уравнения (26), (27). После несложных преобразований, считая, что  $\bar{Y}_k, \hat{Y}_k, \bar{W}_k, \hat{W}_k$  известны, получим явные выражения прогоночных коэффициентов в виде следующих рекуррентных соотношений

$$\bar{Y}_1 = -\frac{I_1 T_1 + B_1}{1 - I_1 L_1}, \quad \hat{Y}_1 = \frac{I_1 K_1}{1 - I_1 L_1},$$

$$\bar{W}_1 = \frac{L_1 (I_1 T_1 + B_1)}{1 - I_1 L_1} + T_1, \quad \hat{W}_1 = -\frac{L_1 I_1 K_1}{1 - I_1 L_1} - K_1,$$

$$\bar{Y}_k = \frac{S_k}{1 - I_k L_k} \bar{Y}_{k-1} - \frac{J_k}{1 - I_k L_k} \bar{W}_{k-1} - \frac{I_k T_k + B_k}{1 - I_k L_k},$$

$$\hat{Y}_k = \frac{S_k}{1 - I_k L_k} \hat{Y}_{k-1} - \frac{J_k}{1 - I_k L_k} \hat{W}_{k-1} + \frac{I_k K_k}{1 - I_k L_k},$$

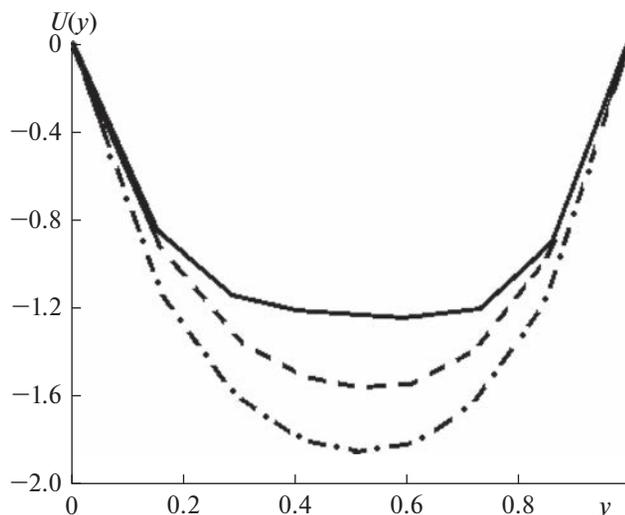


Рис. 2. Эпюры скоростей при  $Re = 100$ ,  $Fr = 4$ ,  $L = 0.2$  на сечениях по продольной координате:  $x = 0.15$  – штрихпунктирная линия,  $x = 0.17$  – разрывная линия,  $x = 0.19$  – сплошная линия.

$$\begin{aligned} \bar{W}_k &= \frac{L_k J_k}{1 - I_k L_k} \bar{W}_{k-1} - \\ &- \frac{L_k S_k}{1 - I_k L_k} \bar{Y}_{k-1} + \frac{L_k (J_k T_k + B_k)}{1 - I_k L_k} + T_k, \\ \hat{W}_k &= \frac{L_k J_k}{1 - I_k L_k} \hat{W}_{k-1} - \frac{L_k S_k}{1 - I_k L_k} \hat{Y}_{k-1} - \\ &- \frac{L_k I_k K_k}{1 - I_k L_k} - K_k; \quad k = \overline{2, N}. \end{aligned}$$

Уравнение (26) с учетом граничных условий при  $k = N + 1$  имеет вид

$$\begin{aligned} -S_{N+1} \left( \bar{Y}_N + \hat{Y}_N \frac{dP}{dx} \right) + \\ + J_{N+1} \left( \bar{W}_N + \hat{W}_N \frac{dP}{dx} \right) + B_{N+1} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда для градиента давления получим формулу

$$\frac{dP}{dx} = \frac{S_{N+1} \bar{Y}_N - J_{N+1} \bar{W}_N - B_{N+1}}{-S_{N+1} \hat{Y}_N + J_{N+1} \hat{W}_N}. \quad (28)$$

Итак, алгоритм вычислений правых частей системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (26), (27) следующий. Для текущей координаты  $x$  определяются прогоночные коэффициенты и далее по формуле (28) находится градиент давления. После этого обратной прогонкой вычисляются значения правых частей дифференциальных уравнений (26), (27).

При проведении численных расчетов необходимо задать обоснованные входные (начальные) условия на линиях тока и значения продольной скорости на них. На основании принятого спосо-

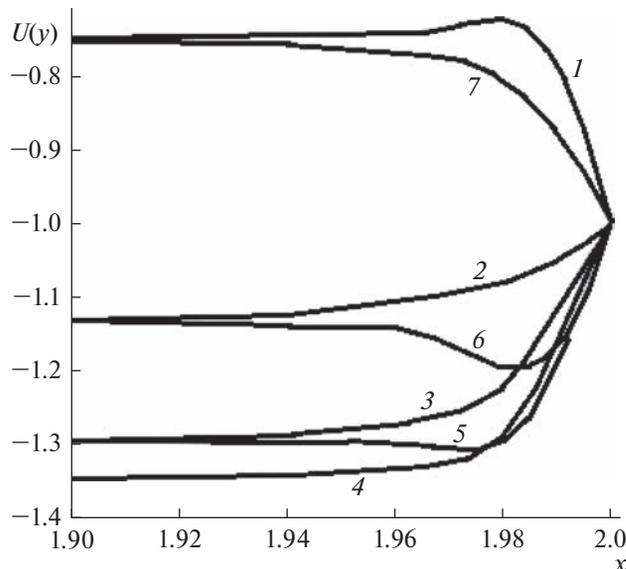


Рис. 3. Изменения скоростей рабочей среды на линиях тока при значениях  $Re = 10$ ,  $Fr = 25$ ,  $L = 0.2$ ; цифры соответствуют номерам линий тока  $y_k$ .

ба обезразмерования, продольным скоростям  $U_k$  были заданы преимущественно единичные начальные условия. Местоположения и количество поверхностей равных расходов менялись в широком диапазоне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычислительный эксперимент был проведен для вставок параболической и конической форм. На рисунках 2–5 показаны некоторые результаты численных расчетов для вставки параболической формы. Линии тока  $y_k(x)$  были пронумерованы согласно направлению оси координат  $y$  (рис. 1), начиная от верхней вставки. Интересные результаты получены на входном участке. На начальном участке происходит развитие течения от начального плоского профиля до параболического вида (рис. 2). Поскольку криволинейная координатная линия  $x$  направлена от оси вращения (рис. 1), скорость течения имеет отрицательный знак. Скорости потока вблизи стенок канала замедляются (рис. 3, кривые 1 и 7), а в центре области течения, наоборот, разгоняются (рис. 3, кривые 3, 4, 5). Из-за этого на начальном участке линии тока имеют искривления. Характерный вид поверхностей равных расходов показан на рис. 4. После формирования параболического профиля скорости наблюдается симметричная картина течения (рис. 3 и 4). Крайние линии (рис. 3, кривые 1 и 7), а также линии 2 и 6, линии 3 и 5 попарно входят к своим общим асимптотам. Максимальная

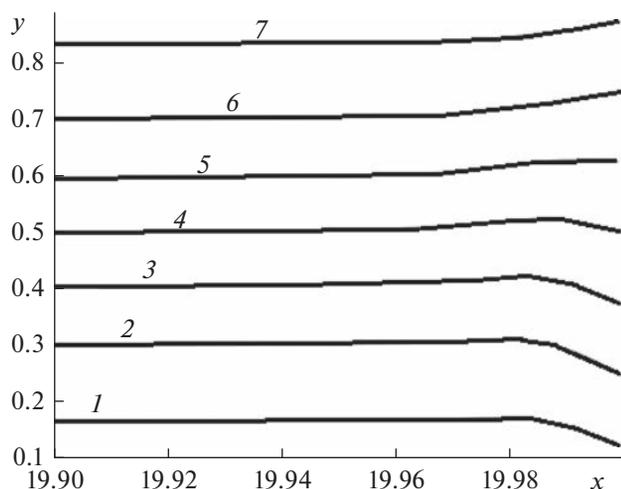


Рис. 4. Изменения формы линии тока по длине канала при значениях  $Re = 10$ ,  $Fr = 25$ ,  $L = 0.2$ ; цифры соответствуют номерам линий тока  $y_k$ .

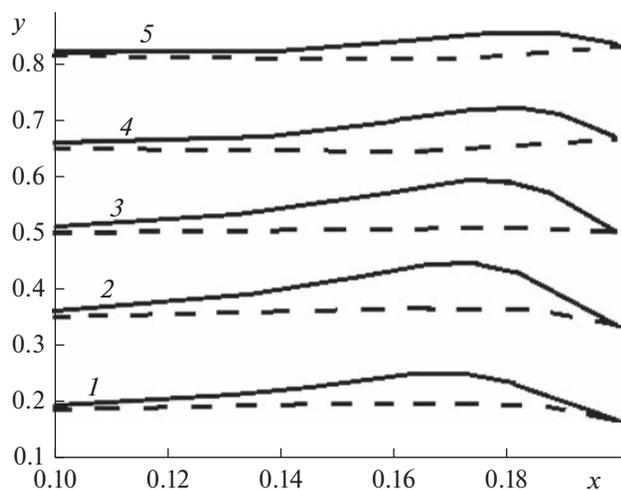


Рис. 5. Изменения формы линии тока по длине канала при значениях  $Re = 100$ ,  $L = 0.2$ :  $Fr = 4$  – разрывная линия,  $Fr = 0.44$  – сплошная линия; цифры соответствуют номерам линий тока  $y_k$ .

скорость наблюдается в центре канала (рис. 3, кривая 4). Интенсивности изменения этих характеристик течения зависят от вязкости среды. При уменьшении вязкости и, следовательно, при увеличении числа  $Re$  кривизна указанных линий уменьшается.

На форму эпюры скоростей и кривизну линий тока существенно влияет скорость вращения пакета вставок. На рис. 5 представлены линии тока для различных значений числа  $Fr$  при  $Re = 100$ . Центробежная сила действует против направления течения и тормозит движение рабочей среды. Поэтому, при значительных скоростях вращения

вставок, скорость потока у верхней стенки канала замедляется. В результате замедления части потока наблюдается искривления линий равных расходов (рис. 5, сплошные линии). При этом растет асимметричность профиля скорости. Результаты расчетов качественно согласуются с данными работы [2]. Построенная математическая модель по расчету гидродинамической обстановки для несущей фазы является основой для определения траектории движения дисперсной фазы и, следовательно, расчета процесса разделения двухфазной среды в сепараторах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная математическая модель позволяет проводить расчеты течения двухфазных сред в жидкостных тарельчатых сепараторах с криволинейными вставками. Расстояние между соседними вставками, которое является переменной величиной вдоль образующего тела вращения, вычисляется численно. Геометрическая форма вставок в уравнениях движения конкретизируется метрическими коэффициентами Ляме. Расчеты показали, что на начальном участке происходит развитие течения от начального плоского профиля до параболического вида. При увеличении скорости вращения растет асимметричность параболического профиля скорости. Использование криволинейных вставок позволяет увеличить эффективность разделения за счет увеличения воздействия центробежной силы на поток двухфазной среды и сокращения пути осаждения дисперсной фазы вследствие уменьшения расстояния между вставками.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$F_1, F_2$	компоненты вектора массовых сил в направлении координат $x_1$ и $x_2$ , $m/c^2$
$F_{12x_1}, F_{12x_2}$	компоненты вектора силы межфазного взаимодействия в направлении координат $x_1$ и $x_2$ , $kg/(m^2 c^2)$
$H_i$	коэффициенты Ляме
$h$	расстояние между вставками, м
$P$	давление, $n/m^2$
$R$	радиус вращения верхней вставки, м
$r$	радиус вращения произвольной точки между вставками, м
$U, V$	компоненты скорости в направлении координат $x_1$ и $x_2$ , м/с
$\alpha_i$	объемная концентрация $i$ -ой фазы
$\beta$	угол наклона касательной к верхней вставке, град

$\delta$	толщина осадка, м
$\mu$	динамическая вязкость смеси, Па с
$\rho$	плотность двухфазной смеси, кг/м <sup>3</sup>
$\rho_i$	плотность $i$ -ой фазы, кг/м <sup>3</sup>
$\omega$	скорость вращения, с <sup>-1</sup>
Fr	число Фруда
Re	число Рейнольдса

## ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
$i = 1$	дисперсионная (сплошная) среда (фаза), 2 – дисперсная фаза
$k$	номера линии тока
$N$	количество линий тока

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романков П.Г., Плюшкин С.А. Жидкостные сепараторы. Л.: Машиностроение. 1976. 256 с.
2. Семенов Е.В., Славянский А.А., Лебедева Н.Н. Особенности процесса центробежного разделения жидкостной системы в сепараторе со вставками двойной кривизны // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2019. № 3. С. 3.
3. Жуков В.Г., Чесноков В.М. Давление в тонкослойном потоке жидкости тарельчатого центробежного сепаратора // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 683.
4. Славянский А.А., Семенов Е.В., Грибкова В.А., Николаева Н.В. О кинетике потока жидкости в центробежном сепараторе // Хранение и переработка сельхозсырья. 2020. № 4. С. 166.
5. Семенов Е.В., Славянский А.А., Карамзин А.В. К расчету гидродинамических характеристик тарельчатого сепаратора // Хранение и переработка сельхозсырья. 2017. № 6. С. 39.
6. Торсян Д.С. К сепарированию высокодисперсных эмульсий тонкослойным центрифугированием // Журнал прикладной химии. 1994. № 12. С. 2704.
7. Карамзин А.В., Семенов Е.В. Количественный анализ процесса фракционирования тонкодисперсных частиц в центробежном сепараторе // Журнал прикладной химии. 2012. № 10. С. 1619.
8. Карпычев В.А., Семенов Е.В. Гидромеханические процессы технологической обработки молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленности. 1982. 240 с.
9. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
10. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела. М.: Наука, 1990.
11. Ibyatov R.I., Kholpanov L.P., Akhmadiev F.G., Fazylzyanov R.R. Calculation of flow of heterogeneous media of non-newtonian behavior on permeable surfaces // J. Eng. Phys. Therm. 2003. V. 76. № 6. P. 1289. [Ибятлов Р.И., Холпанов Л.П., Ахмадиев Ф.Г., Фазыльзянов Р.Р. Расчет течения гетерогенных сред ньютоновского поведения по проницаемым поверхностям // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 6. С. 80.]
12. Kholpanov L.P., Ibyatov R.I. Simulation of the hydrodynamics of multiphase heterogeneous media in a centrifugal field // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 5. P. 629. [Ибятлов Р.И., Холпанов Л.П. Моделирование гидродинамики многофазных гетерогенных сред в центробежном поле // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 534.]
13. Ibyatov R.I., Akhmadiev F.G., Kholpanov L.P. Flow of a multiphase medium over a permeable surface with formation of sediment // J. Eng. Phys. Therm. 2005. V. 78. № 2. P. 272. [Ибятлов Р.И., Ахмадиев Ф.Г., Холпанов Л.П. Течение многофазной среды по проницаемой поверхности с образованием осадка // Инженерно-физический журн. 2005. Т. 78. № 2. С. 65.]
14. Kholpanov L.P., Ibyatov R.I. Calculation of the hydrodynamics of multiphase heterogeneous media in a centrifugal field // Heat Transfer Research. 2006. V. 37. № 4. P. 307.
15. Ibyatov R.I., Akhmadiev F.G., Kholpanov L.P., Bekbulatov I.G. Mathematical modeling of the flow of a multiphase heterogeneous medium in a permeable channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 5. P. 490. [Ибятлов Р.И., Ахмадиев Ф.Г., Холпанов Л.П., Бекбулатов И.Г. Математическое моделирование течения многофазной гетерогенной среды по проницаемому каналу // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 5. С. 514.]

УДК

## ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ РАЗБАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ “ЕССЕНТУКИ-4”

© 2023 г. С. Н. Никулина<sup>а</sup>\*, Е. И. Смирнова<sup>б</sup>, А. Е. Васюков<sup>б</sup>,  
Н. Ю. Фатеева<sup>с</sup>, Е. А. Чериканова<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Российский университет дружбы народов”, Москва, Россия

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

<sup>с</sup>Калужский филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования  
“Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)” (КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана), Калуга, Россия

\*e-mail: voinsveta579@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 20.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Обоснована расчетами воспроизводимость кондуктометрической методики количественного определения объемной доли добавленной воды к минеральной воде “Ессентуки-4” на основе анализа зависимости удельной электрической проводимости минеральной воды и модельных растворов, приготовленных на основе минеральной воды. Методика полностью соответствует принципам “зеленой” химии, так как “отходами” является минеральная вода, разбавленная дистиллированной водой.

**Ключевые слова:** прямая кондуктометрия, разбавление минеральных вод, идентификация, зеленая химия, воспроизводимость

**DOI:** 10.31857/S0040357123040085, **EDN:** VGLBIZ

### ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие природных минеральных вод обусловлено как набором неорганических и органических веществ, так и их определенным соотношением. Как правило, 95–98% минерального состава таких вод приходится на главные ионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому не случайно при ассортиментной идентификации большое значение отводят анализу постоянства химического состава минеральных вод путем получения данных об общей минерализации и ионном составе. Химический анализ воды на содержание главных ионов характеризуется высокой стоимостью и продолжительностью, поэтому постоянно ведется поиск новых экспресс-методов идентификации. Как правило, для таких целей применяют фотометрию, гравиметрию, титриметрию, плазменную спектроскопию, масс-спектрометрию с индукционно-связанной плазмой [1, 2]. К сожалению, при проведении исследований указанными методами минерализации природных вод, оценка воспроизводимости по-

лученных результатов очень часто не входит в перечень решаемых задач.

В тоже время при проведении химического анализа объекта аналитического контроля рекомендовано оценивать его воспроизводимость и правильность (точность), т.к. как без этого определение химического состава фактически не имеет смысла; неизвестно, в какой степени можно доверять полученным данным.

Воспроизводимость — это такое качество измерений, которое отражает близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах, разными операторами, методами и средствами, на разных приборах). Показателем воспроизводимости (сходимости) результатов анализа является относительное стандартное отклонение.

Применение кондуктометрического метода для идентификации минерального состава основано на определении удельной электрической проводимости ( $\chi$ ) разбавленных дистиллированной водой в  $n$  раз исследуемую минеральную воду

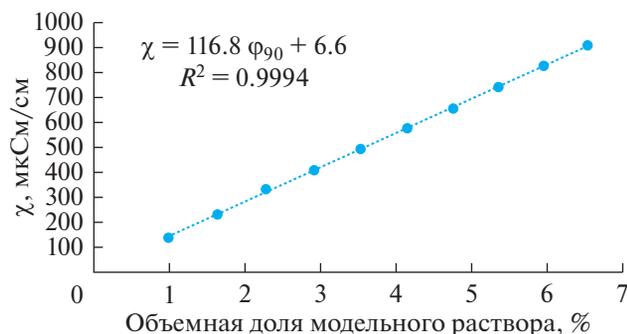


Рис. 1. Зависимость  $\chi$  от объемной доли в исследуемом растворе модельного раствора № 1.

и расчете коэффициент идентификации химического состава вод, как тангенса угла наклона зависимости обратной  $\chi$  от степени разбавления, который имеет строго определенное значение для данного минерального состава водного раствора [4–6].

С помощью  $\chi$  можно характеризовать общую величину ионного состава вод, т. е. минерализацию, и, кроме того, давать приближенное представление о концентрации некоторых компонентов и соотношения между ними в растворе, что важно для характеристики и классификации природных вод [7].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Измерения  $\chi$  проводили с помощью двух кондуктометров – анализаторов жидкости лабораторного серии Анион 4100 модель А4155 и модель 4150, которые измеряют  $\chi$  с разной степенью точности. Проверку работоспособности измерительных каналов проводили согласно руководству по эксплуатации [8] в ходе выполнения текущих определений сличения и анализа результатов измерений  $\chi$  дистиллированной воды и стандартных растворов КСl.

Стандартные растворы КСl (ГОСТ 4234-77, х. ч.) готовили из фиксанала. Использовали дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72 [10] с  $\chi < 5$  мкСм/см.

Объектом исследования была вода минеральная природная питьевая “Ессентуки-4” скважина 49-э и пять модельных растворов: смесь минеральной и дистиллированной воды с объемной долей минеральной воды (раствор № 1–№ 5) 90, 80, 70, 60 и 50%. [9].

Методика исследования включала приготовление пяти модельных растворов (раствор № 1–№ 5). Далее проводили измерение  $\chi$  и температуры дистиллированной воды (150 мл) параллельно на двух кондуктометрах, добавляли 1.5 мл и далее девять раз по 1.0 мл минеральной воды или модельного раствора на основе минеральной воды,

каждый раз измеряя  $\chi$  после 1 минуты перемешивания на магнитной мешалке. Проводили по три параллельных измерения.

Характеристики погрешности и воспроизводимости определяли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51672-2000 [3].

Результаты статистической обработки зависимости  $\chi$  дистиллированной воды от объемной доли ( $\varphi = 0.99–6.54\%$ ) введенной минеральной воды или модельных растворов для прибора № 1 представлены в табл. 1, а для прибора № 2 в табл. 2.

Как следует из полученных данных значение  $\chi$  возрастает при увеличении в исследуемом растворе объемной доли минеральной воды. Среднее стандартное отклонение между тремя параллельными измерениями значения  $\chi$  в большинстве случаев находится в пределах 0.1–2.0%, а наибольшие значения достигают 5–7%. Такая картина характерна как для первого и второго прибора. Это затрудняет проведение оценки воспроизводимости полученных результатов.

Для усреднения значения воспроизводимости полученных результатов  $\chi$  по всей исследуемой области введенных объемных долей минеральной воды и модельных растворов можно использовать коэффициент идентификации ( $K_{\text{иден.}}$ ) – тангенс угла наклона зависимости  $\chi$  от объемной доли в исследуемом растворе минеральной воды и модельных растворов.

Указанная зависимость имеет линейный характер (рис. 1), но она не проходит через начало координат, что вероятно связано влиянием ионной силы в исследованной области объемных долей минеральной воды и модельных растворов.

Вычисленные значения  $K_{\text{иден.}}$  ( $n = 3$ ) для прибора № 1 и прибора № 2 представлены в табл. 3, а статистически обработанные, в виде усредненных значений и со значениями стандартного отклонения, в табл. 4.

Из данных табл. 4 не сложно подсчитать, что относительное стандартное отклонение определения  $K_{\text{иден.}}$  на приборе № 1 колеблется в пределах от 0.3 до 3.1%, а на втором в пределах от 0.2 до 1.8%, что можно объяснить более точным определением  $\chi$  на приборе № 2.

По полученным значениям относительного стандартного отклонения можно считать, что воспроизводимость кондуктометрического определения  $K_{\text{иден.}}$  не превышает 3% и в этом случае диапазоны значений  $K_{\text{иден.}}$ , полученные на двух приборах, перекрываются. На основании этого можно сделать вывод, что, если по результатам кондуктометрических исследований два значения  $K_{\text{иден.}}$  отличаются более, чем на 3%, то есть основания говорить о существенном различии минеральных составов исследованных двух растворов.

**Таблица 1.** Зависимость  $\chi$  дистиллированной воды (анализируемого раствора) от объемной доли введенного исследуемого раствора минеральной воды “Ессентуки-4” (прибор № 1, 25°C)

Аликвата	Объемная доля исследуемого раствора (φ. %) и $\chi$ раствора (мкСм/см)									
	0.99	1.64	2.28	2.91	3.54	4.15	4.76	5.36	5.96	6.54
Минеральная вода №1 $\varphi_{\text{Есс}} = 100\%$										
1	144.5	238.3	328.4	417.0	503.2	586.2	668.1	769.0	848.7	921.4
2	149.8	241.9	331.2	420.5	507.2	591.8	672.9	752.6	854.6	928.4
3	123.4	220.5	343.8	395.2	476.7	557.1	634.3	710.4	785.4	882.6
$\chi_{\text{сред.}}$	139.3	233.6	334.4	410.9	495.7	578.3	658.4	744.0	829.6	910.8
$S_r$	10.6	8.7	6.2	10.4	12.7	14.2	16.1	22.4	29.4	18.8
$S_r, \%$	7.6	3.7	1.9	2.5	2.6	2.4	2.4	3.0	3.5	2.1
Раствор № 1 $\varphi_{\text{Есс}} = 90\%$										
1	116.5	191.8	276.3	351.2	427.6	493.7	565.0	631.8	700.7	764.4
2	118.8	195.0	264.7	336.7	405.7	475.4	539.7	597.1	658.9	718.8
3	121.5	199.6	276.5	348.8	420.3	492.0	561.1	629.1	694.7	759.2
$\chi_{\text{сред.}}$	118.9	195.5	272.5	345.6	417.9	487.0	555.3	619.3	684.8	747.5
$S_r$	1.7	2.8	5.2	5.9	8.1	7.7	10.4	14.8	17.3	19.1
$S_r, \%$	1.4	1.4	1.9	1.7	1.9	1.6	1.9	2.4	2.5	2.6
Раствор № 2 $\varphi_{\text{Есс}} = 80\%$										
1	124.8	193.9	263.9	331.5	395.8	459.1	521.2	580.1	643.2	697.9
2	109.6	179.9	248.8	314.9	380.7	444.1	506.3	570.7	629.6	677.1
3	105.0	172.1	238.5	303.4	366.2	428.6	490.6	550.5	609.2	663.1
$\chi_{\text{сред.}}$	113.1	181.9	250.4	316.6	380.9	443.9	506.0	567.1	627.3	679.4
$S_r$	7.8	7.9	9.0	9.9	9.9	10.2	10.3	11.1	12.1	12.3
$S_r, \%$	6.9	4.4	3.6	3.1	2.6	2.3	2.0	2.0	1.9	1.8
Раствор № 3 $\varphi_{\text{Есс}} = 70\%$										
1	91.0	149.5	206.6	263.4	318.1	372.6	424.2	476.5	527.8	576.8
2	92.0	151.0	208.5	263.3	317.1	369.9	422.1	474.3	523.3	574.4
3	93.0	151.9	209.6	266.3	321.7	375.8	428.0	475.5	528.4	574.9
$\chi_{\text{сред.}}$	92.0	150.8	208.2	264.3	318.9	372.7	424.8	475.4	526.5	575.4
$S_r$	0.7	0.9	1.1	1.3	1.8	2.0	2.1	0.8	2.1	1.0
$S_r, \%$	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.2	0.4	0.2
Раствор № 4 $\varphi_{\text{Есс}} = 60\%$										
1	82.5	134.9	185.7	235.8	285.5	332.1	378.7	425.9	467.6	503.4
2	73.7	123.8	179.3	227.9	276.8	324.0	369.9	415.7	461.5	505.2
3	71.9	118.7	164.9	212.2	289.3	330.4	377.2	425.0	471.8	516.6
$\chi_{\text{сред.}}$	76.1	125.8	176.6	225.3	283.9	328.8	375.3	422.2	467.0	508.4
$S_r$	4.3	6.1	7.8	8.7	4.7	3.2	3.6	4.4	3.7	5.5
$S_r, \%$	5.7	4.8	4.4	3.9	1.7	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1
Раствор № 5 $\varphi_{\text{Есс}} = 50\%$										
1	67.6	111.5	154.2	195.4	236.5	276.1	315.6	354.4	388.6	426.7
2	67.6	111.2	153.7	195.2	236.3	274.0	312.6	350.6	387.5	423.3
3	68.7	113.0	156.7	198.8	240.3	281.5	320.8	359.4	398.4	435.6
$\chi_{\text{сред.}}$	68.0	111.9	154.9	196.5	237.7	277.2	316.3	354.8	391.5	428.5
$S_r$	0.5	0.8	1.2	1.5	1.7	2.9	3.0	3.1	4.6	4.7
$S_r, \%$	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	1.0	0.9	0.9	1.2	1.1

**Таблица 2.** Зависимость  $\chi$  дистиллированной воды (анализируемого раствора) от объемной доли введенного исследуемого раствора минеральной воды “Ессентуки-4” (прибор № 2, 25°C)

Аликвата	Объемная доля исследуемого раствора (φ. %) и $\chi$ раствора (мкСм/см)									
	0.99	1.64	2.28	2.91	3.54	4.15	4.76	5.36	5.96	6.54
Минеральная вода $\phi_{\text{Есс}} = 100\%$										
1	144.5	238.3	328.4	417.0	502.2	586.1	668.1	769.0	848.7	921.2
2	150.2	242.2	331.7	420.2	507.2	591.8	673.1	750.8	843.0	915.6
3	122.4	214.7	289.8	365.2	445.6	548.5	629.9	709.3	787.5	878.1
$\chi_{\text{сред.}}$	139.0	231.7	316.6	400.8	485.0	575.5	657.0	743.0	826.4	905.0
$S_r$	11.1	11.3	17.9	23.7	26.3	18.0	18.0	22.5	25.9	17.9
$S_r, \%$	8.0	4.9	5.7	5.9	5.4	3.1	2.7	3.0	3.1	2.0
Раствор № 1 $\phi_{\text{Есс}} = 90\%$										
1	121.3	200.4	277.9	353.4	428.7	500.3	572.7	640.6	709.6	772.1
2	122.2	201.1	278.8	354.3	428.8	501.8	572.7	642.2	710.7	773.9
3	124.1	204.4	282.0	357.3	430.2	502.6	574.0	642.0	711.1	772.1
$\chi_{\text{сред.}}$	122.5	201.9	279.6	355.0	429.2	501.6	573.1	641.6	710.4	772.7
$S_r$	1.0	1.6	1.6	1.5	0.6	0.9	0.6	0.7	0.6	0.8
$S_r, \%$	0.85	0.81	0.58	0.43	0.15	0.17	0.10	0.10	0.08	0.11
Раствор № 2 $\phi_{\text{Есс}} = 80\%$										
1	128.7	199.7	271.0	339.7	406.2	470.5	533.7	594.7	655.7	712.7
2	112.9	185.4	255.9	323.5	390.4	455.9	520.3	582.5	643.6	700.8
3	109.3	180.0	250.0	319.7	386.9	451.5	518.9	580.9	642.9	698.7
$\chi_{\text{сред.}}$	116.9	188.4	259.0	327.7	394.5	459.3	524.3	586.1	647.4	704.1
$S_r$	7.8	7.6	8.0	8.0	7.8	7.5	6.3	5.8	5.5	5.7
$S_r, \%$	6.7	4.0	3.1	2.4	2.0	1.6	1.2	1.0	0.9	0.8
Раствор № 3 $\phi_{\text{Есс}} = 70\%$										
1	96.8	159.1	219.7	278.3	336.4	393.2	447.8	502.4	555.9	607.2
2	98.1	160.7	221.4	281.1	338.8	395.5	449.2	503.6	558.0	610.2
3	97.9	160.2	220.4	279.4	336.3	392.6	448.8	502.9	557.0	606.8
$\chi_{\text{сред.}}$	97.6	160.0	220.5	279.6	337.2	393.7	448.6	503.0	557.0	608.0
$S_r$	0.6	0.6	0.6	1.0	1.1	1.2	0.5	0.4	0.7	1.4
$S_r, \%$	0.6	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2
Раствор № 4 $\phi_{\text{Есс}} = 60\%$										
1	86.7	142.4	196.3	249.1	301.0	351.5	400.3	449.7	496.9	533.1
2	76.2	126.6	178.5	239.0	291.5	342.6	393.8	443.9	491.9	536.6
3	74.5	121.9	169.0	215.7	303.1	338.8	389.9	441.0	491.1	538.0
$\chi_{\text{сред.}}$	79.1	130.3	181.3	234.6	298.5	344.3	394.6	444.9	493.3	535.9
$S_r$	5.0	8.1	10.0	12.6	4.7	4.8	3.7	3.2	2.4	1.8
$S_r, \%$	6.3	6.2	5.5	5.4	1.6	1.4	0.9	0.7	0.5	0.3
Раствор № 5 $\phi_{\text{Есс}} = 50\%$										
1	71.4	117.3	162.2	205.6	248.0	289.9	330.5	370.8	409.3	448.5
2	71.8	118.0	162.6	206.3	249.3	290.5	331.0	371.1	411.2	450.3
3	71.6	117.7	162.8	206.5	249.5	291.3	332.1	372.2	412.3	449.4
$\chi_{\text{сред.}}$	71.6	117.7	162.5	206.1	248.9	290.6	331.2	371.4	410.9	449.4
$S_r$	0.1	0.3	0.2	0.4	0.6	0.5	0.6	0.5	1.1	0.6
$S_r, \%$	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1

**Таблица 3.** Результаты статистической обработки данных зависимости  $\chi$  (мкСм/см) исследуемого раствора от объемной доли минеральной воды и модельных растворов

№ пп	Исследуемый раствор	Прибор № 1		Прибор № 2	
		Уравнение $\chi = K_{\text{иден.}} \times \varphi_{\text{Есс}} + b$	$R^2$	Уравнение $\chi = K_{\text{иден.}} \times \varphi_{\text{Есс}} + b$	$R^2$
1	Минеральная вода	$\chi = 140.6 \times \varphi_{100} + 6.5$	0.9997	$\chi = 140.6 \times \varphi_{100} + 6.4$	0.9987
		$\chi = 134.0 \times \varphi_{100} + 11.3$	0.9997	$\chi = 137.9 \times \varphi_{100} + 16.6$	0.9997
		$\chi = 131.9 \times \varphi_{100} + 10.0$	0.9969	$\chi = 135.6 \times \varphi_{100} + 18.1$	0.9969
2	Раствор № 1	$\chi = 116.8 \times \varphi_{90} + 6.6$	0.9994	$\chi = 117.6 \times \varphi_{90} + 9.2$	0.9999
		$\chi = 108.0 \times \varphi_{90} + 19.1$	0.9981	$\chi = 117.7 \times \varphi_{90} + 9.6$	0.9989
		$\chi = 114.8 \times \varphi_{90} + 12.6$	0.9998	$\chi = 117.0 \times \varphi_{90} + 13.3$	0.9998
3	Раствор № 2	$\chi = 103.3 \times \varphi_{80} + 27$	0.9994	$\chi = 105.9 \times \varphi_{80} + 30$	0.9989
		$\chi = 103.3 \times \varphi_{80} + 12.7$	0.9981	$\chi = 106.0 \times \varphi_{80} + 13$	0.9983
		$\chi = 100.9 \times \varphi_{80} + 7.9$	0.9998	$\chi = 106.8 \times \varphi_{80} + 6.7$	0.9994
4	Раствор № 3	$\chi = 87.5 \times \varphi_{70} + 6.8$	0.9991	$\chi = 91.9 \times \varphi_{70} + 9.2$	0.9993
		$\chi = 86.6 \times \varphi_{70} + 9.5$	0.9989	$\chi = 92.0 \times \varphi_{70} + 10.8$	0.9989
		$\chi = 86.9 \times \varphi_{70} + 11$	0.9993	$\chi = 91.7 \times \varphi_{70} + 10.3$	0.9978
5	Раствор № 4	$\chi = 76.6 \times \varphi_{60} + 11$	0.9999	$\chi = 81.3 \times \varphi_{60} + 11$	0.9979
		$\chi = 77.7 \times \varphi_{60} + 9.5$	0.9998	$\chi = 84.0 \times \varphi_{60} + 8.1$	0.9999
		$\chi = 81.7 \times \varphi_{60} + 10$	0.9978	$\chi = 85.2 \times \varphi_{60} + 16$	0.9968
6	Раствор № 5	$\chi = 64.8 \times \varphi_{50} + 6.2$	0.9992	$\chi = 67.8 \times \varphi_{50} + 6.8$	0.9996
		$\chi = 64.0 \times \varphi_{50} + 7.2$	0.9992	$\chi = 68.0 \times \varphi_{50} + 7.0$	0.9999
		$\chi = 66.1 \times \varphi_{50} + 5.4$	0.9999	$\chi = 68.1 \times \varphi_{50} + 6.8$	0.9993

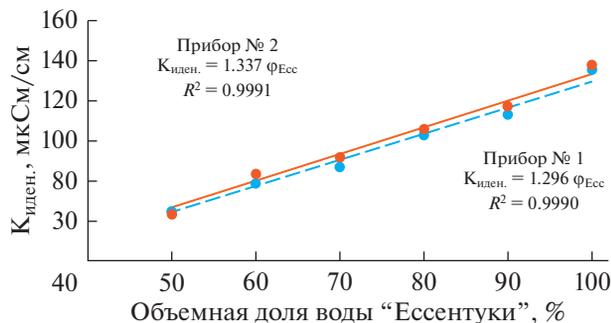
**Таблица 4.** Статистически обработанные средние значения зависимости  $\chi$  (мкСм/см) от объемной доли минеральной воды и модельных растворов со значениями стандартного отклонения

№ пп	Исследуемый раствор	Прибор № 1	Прибор № 2
1	Минеральная вода	$\chi = (135.5 \pm 3.4) \times \varphi_{100} + (9.3 \pm 1.8)$	$\chi = (138.0 \pm 1.7) \times \varphi_{100} + (14 \pm 5)$
2	Раствор № 1	$\chi = (113.2 \pm 3.5) \times \varphi_{90} + (14 \pm 4)$	$\chi = (117.4 \pm 0.3) \times \varphi_{90} + (11 \pm 2)$
3	Раствор № 2	$\chi = (102.8 \pm 1.1) \times \varphi_{80} + (15 \pm 7)$	$\chi = (106.0 \pm 0.5) \times \varphi_{80} + (17 \pm 9)$
4	Раствор № 3	$\chi = (87.0 \pm 0.3) \times \varphi_{70} + (9.1 \pm 1.5)$	$\chi = (91.9 \pm 0.2) \times \varphi_{70} + (10 \pm 1)$
5	Раствор № 4	$\chi = (78.7 \pm 2.0) \times \varphi_{60} + (7.1 \pm 1.2)$	$\chi = (83.5 \pm 1.5) \times \varphi_{60} + (12 \pm 3)$
6	Раствор № 5	$\chi = (64.9 \pm 0.8) \times \varphi_{50} + (6.3 \pm 0.6)$	$\chi = (63.3 \pm 1.1) \times \varphi_{50} + (6.9 \pm 0.1)$

Рассчитанные значения  $K_{\text{иден.}}$  для минеральной воды и модельных растворов дают возможность построить график зависимости  $K_{\text{иден.}}$  от степени разбавления минеральной воды или от объемной доли минеральной воды в исследуе-

мом растворе на основе дистиллированной воды (рис. 2).

Зависимость имеет линейный характер. При разбавлении минеральной воды на 10%  $\chi$  изменяется на 9%, что дает возможность с учетом 3-х



**Рис. 2.** Зависимость значения  $K_{\text{иден.}}$  от объемной доли минеральной воды в исследуемом растворе на основе дистиллированной воды.

процентной воспроизводимости уже достоверно говорить о 5% разбавлении минеральной воды.

## ВЫВОДЫ

Результаты статистической обработки данных кондуктометрических исследований на двух приборах зависимости удельной электрической проводимости от объемной доли в исследуемом растворе минеральной воды "Ессентуки-4" показали, что относительное стандартное отклонение (воспроизводимость) кондуктометрических определений не превышает 3%. Данный кондуктометрический метод можно использовать для идентификации содержания главных ионов минеральных вод, который характеризуется относительно невысокой стоимостью по сравнению с существующими общепринятыми методами и достаточно высокой точностью.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	концентрация, мас. %
$P$	давление, мм рт. ст.
$T$	температура, К
$t$	время, с

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев А.Н., Амелин В.Г.* Исследование индикаторных свойств химических элементов, отвечающих особенностям геохимии сред формирования природных минеральных вод // *Георесурсы*. 2016. Т. 18. № 2. С. 133–137.
2. *Локтионова Е.Г., Детков Ю.М.* Новое в контроле качества вод по общим показателям. *Питьевая вода* // № 4. 2009. С. 15–19.
3. ГОСТ Р 51672-2000 Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gostexpert.ru/gost/gost-51672-2000/download/> (дата обращения 05.02.2023).
4. *Никулина С.Н., Чудакова Т.А., Суринова К.К., Ларионов Е.А., Чериканова Е.А., Васюков А.Е.* Экологически чистая кондуктометрическая методика контроля стабильности минерального состава родниковых вод // *Экология и промышленность России*. 2021. Т. 25. № 4. С. 56–60.
5. *Vasyukov A.E., A.P. Korzhavyi A.P., Nikulina S.N.* Static and dynamic approach to estimation of spring water mineralization stability as a factor of groundwater ecological safety // *J. Physics: Conference Series*. V. 1399. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1399/5/055072/pdf>
6. *Vasyukov A., Loboichenko V., Bushtec S.* Identification of bottled natural waters by using direct conductometry // *Ecology, Environment and Conservation*. 2016. V. 22 (3). S. 1171–1176. [http://envirobiotechjournals.com/issue\\_articles.php?iid=215&jid=3](http://envirobiotechjournals.com/issue_articles.php?iid=215&jid=3)
7. *Воробьев И.И.* Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод [Электронный ресурс]: М.: Изд-во АН СССР, 1963. 141 с. URL: <http://www.ipr-bookshop.ru/6113.html> (дата обращения 05.05.2020).
8. Анализаторы жидкости лабораторные серии Анион 4100. Руководство по эксплуатации ИНФА. 421522.002. РЭ. ООО НПП "Инфраспак-Аналит". Новосибирск, 2011. 86 с.
9. Минеральная вода ЕССЕНТУКИ № 4. Показания к применению и противопоказания, состав и рекомендации. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://essentuki.ru/mineralnaya-voda-essentuki/byuuvet-istochnika-essentuki-4.php> (дата обращения 05.02.2023).
10. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. Введ. 01.01.1974.

УДК 66.048.623

## РЕКТИФИКАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ–УКСУСНАЯ КИСЛОТА–ИЗОАМИЛАЦЕТАТ

© 2023 г. А. В. Полковниченко<sup>а</sup> \*, Т. В. Челюскина<sup>б</sup> \*\*

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

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

\*e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

\*\*e-mail: chelyuskina@mirea.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Рассмотрен процесс ректификационного разделения промышленной смеси изобутилацетат (ИБА)–уксусная кислота (УК)–изоамилацетат (ИАА), являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности. Предложены варианты принципиальной технологической схемы разделения (ПТСР) и определены параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие выделение ИАА и ИБА чистотой не менее 99.5 мол.% из промышленной смеси ИБА–УК–ИАА. ПТСР включает комплекс экстрактивной ректификации с использованием сульфолана (СФ). Проведена собственная оценка параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС для систем ИБА–УК, ИБА–ИАА, ИБА–СФ, УК–СФ. Для регрессии параметров получены новые экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–пар в системах ИБА–СФ и УК–СФ при 200 мм рт. ст.

**Ключевые слова:** изоамилацетат, изобутилацетат, уксусная кислота, сульфолан, парожидкостное равновесие, экстрактивная ректификация, биазеотропия, математическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0040357123040097, **EDN:** VGCJLN

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Промышленная смесь изобутилацетат (ИБА)–уксусная кислота (УК)–изоамилацетат (ИАА) является продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, а именно: сивушных масел [1, 2]. Сивушные масла выступают в качестве прекурсора высокоэффективных компонентов смесевых растворителей повышенного качества с низкой себестоимостью и высоким выходом продукта [1]. Эти масла представляют собой смесь одноатомных насыщенных спиртов C<sub>3</sub>–C<sub>9</sub>, из которых главным компонентом является изоамиловый спирт [2]; в состав также входят изобутиловый спирт и изопропиловый спирт, в незначительных количествах высшие спирты, а также алифатические альдегиды, жирные кислоты и фурфурол. Целевым компонентом переработки сивушных масел выступает ИАА, в качестве дополнительного товарного продукта – ИБА. В связи с этим, практическая значимость разработки процесса разделения промышленной смеси ИБА–УК–ИАА очевидна. Компоненты смеси ИБА–УК–ИАА исполь-

зуются в пищевой промышленности; в виде душистых эссенций; в качестве растворителей лакокрасочных материалов, ацетил- и нитроцеллюлозы; для экстрагирования; для получения БАДов и лекарственных препаратов.

Одним из наиболее высокопроизводительных в основном органическом синтезе является процесс ректификации. Он же наиболее энергоемкий метод разделения. Синтез энергосберегающих схем разделения смесей сложной физико-химической природы требует комплексного подхода как на теоретическом, так и на прикладном уровне. Основной задачей в данном случае является снятие ограничений физико-химического характера, накладываемых на процесс ректификационного разделения бинарных и многокомпонентных смесей, в том числе биазеотропных [3]. Указанные ограничения можно преодолеть несколькими методами, включая методы азеотропной и экстрактивной ректификации [4–12]. Другой подход базируется на направленном изменении технологических параметров процесса (приводящем к преобразованию структур диаграмм фазового равновесия) с целью создания

Таблица 1. Свойства чистых веществ<sup>а</sup>

Наименование	$T_k$ , °C	$T_{кр}$ , °C	$P_{кр}$ , мм рт. ст.	$M$ , г/моль
ИБА	116.65	287.65	22576.9	116.16
УК	117.90	318.80	43398.6	60.05
ИАА	142.00	312.95	20701.7	130.19
СФ	287.30	579.85	37728.1	120.17

<sup>а</sup>Взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus<sup>®</sup>.

Таблица 2. Коэффициенты расширенного уравнения Антуана<sup>а</sup>

$i$	$C_{1i}$	$C_{2i}$	$C_{3i}$	$C_{4i}$	$C_{5i}$	$C_{6i}$	$C_{7i}$
ИБА	67.4172	-6944.3	0	0	-7.298	$3.7892 \times 10^{-6}$	2
УК	48.3772	-6304.5	0	0	-4.2985	$8.8865 \times 10^{-18}$	6
ИАА	94.6652	-8876.8	0	0	-11.075	$2.4723 \times 10^{-17}$	6
СФ	145.767	-13283.0	0	0	-19.429	0.013441	1

<sup>а</sup>Взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus<sup>®</sup>.

наиболее благоприятных условий ректификационного разделения.

Экспериментальное исследование процесса ректификации ввиду большого количества рабочих параметров – довольно продолжительная и дорогостоящая процедура. В свою очередь, моделирование с использованием современных программных комплексов позволяет прогнозировать данные и оптимизировать рабочие параметры процесса [13]. При этом, необходимым этапом является получение данных о фазовых равновесиях и построение адекватных математических моделей.

Целью настоящей работы является расчет процесса ректификационного разделения промышленной смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты и определение рабочих параметров ректификационных колонн, обеспечивающих получение целевых продуктов требуемого качества с наименьшими энергетическими затратами.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчет процесса ректификационного разделения смеси ИБА–УК–ИАА проводили в программном комплексе Aspen Plus<sup>®</sup>. Процесс разделения был ориентирован на достижение чистоты целевых продуктов – ИАА и ИБА – не менее 99.5 мол %. Для расчета и подбора режима работы ректификационных и экстрактивных колонн использовали модуль Sensitivity. Варьировали высоту колонны ( $N_{ТТ}$ ), уровень подачи потока питания ( $N_F$ ) и разделяющего агента ( $N_{РА}$ ), флегмовое число ( $R$ ). Физикохимические свойства чистых компонентов представлены в табл. 1.

При моделировании парожидкостного равновесия (ПЖР) изучаемых систем давление насыщенных паров рассчитывали по расширенному уравнению Антуана:

$$\ln p_i = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}}, \quad (1)$$

где  $p_i$  – парциальное давление чистого компонента  $i$  в мм рт. ст.,  $T$  – температура в °C,  $C_{1i}$ – $C_{7i}$  – коэффициенты расширенного уравнения Антуана (табл. 2).

Для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы в системе ИБА–УК–ИАА использовали уравнение Non-Random Two-Liquid (NRTL) [14], рекомендованное авторами [15, 16] для биазеотропных систем. В программном комплексе Aspen Plus<sup>®</sup> уравнение NRTL приведено в следующем виде:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (2)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij}T$ ;  $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K})$ ;  $\tau_{ii} = 0$ ;  $G_{ii} = 1$ ;  $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$  – коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL. Уравнение NRTL было дополнено уравнением Hayden–O’Connell (HOC) [17] для учета отклонения от идеального поведения паровой фазы.

Таблица 3. Сведения об используемых веществах

Вещество	Артикул	Производитель	Чистота ГХ <sup>а</sup> (масс. д.)	Содержание воды КФ <sup>б</sup> (масс. д.)
ИБА	CAS-No 110-19-0	GmBh	>0.990	≤0.0005
УК	ГОСТ 61-75(х. ч.)	ООО “Русский Химик”	>0.998	<0.0002
СФ	CAS-No 126-33-0	Merck KGaA	>0.990	<0.0020

<sup>а</sup> Газовая хроматография.

<sup>б</sup> Титрование по Карлу Фишеру.

Система ИБА–УК–ИАА включает бинарную составляющую ИБА–УК, которая при атмосферном давлении характеризуется наличием двух азеотропов, а при пониженном давлении – значениями коэффициента относительной летучести компонентов близкими к единице. Разделение азеотропных смесей или смесей с близкой летучестью компонентов с применением только последовательно соединенных колонн невозможно в силу физико-химических ограничений [4, 18]. Здесь необходимо применение специальных методов разделения [4, 11, 12]. В настоящей работе для разделения бинарной составляющей ИБА–УК предложен процесс экстрактивной ректификации, который является наиболее эффективным способом разделения смесей сложной физико-химической природы [16, 19–21], характеризуется существенно меньшими энергетическими затратами по сравнению с азеотропной ректификацией и разделением, основанным на варьировании давления [22, 23].

Одним из основных факторов, влияющих на качество выделяемых в процессе экстрактивной ректификации продуктов, является подбор эффективного разделяющего агента (РА). Список легкокипящих и тяжелокипящих разделяющих агентов сформирован в работе [15] на основании данных работ [24–26]. В качестве потенциального РА в настоящей работе рассмотрен сульфолан (СФ). Использованию СФ в качестве тяжелокипящего экстрактивного агента посвящена серия работ [27–30]. Этот РА зарекомендовал себя как весьма эффективный [31].

Для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL были получены собственные экспериментальные данные о ПЖР в бинарных системах ИБА–СФ и УК–СФ. Согласно информации, приведенной в работе [31], сульфолан разлагается при температуре выше 230°C. В связи с этим эксперимент проводили при пониженном давлении (200 мм рт. ст.). Чистота реактивов, используемых в настоящей работе, приведена в табл. 3.

Экспериментальные данные о ПЖР в исследуемых системах были получены по методике, по-

дробно описанной в работе [32], на эбулиометре Свентославского, снабженном насосом Коттреля (рис. 1).

Контроль давления осуществляли с помощью вакуумметра “VACUU·VIE extended” с точностью ±2 мм рт. ст. Равновесную температуру измеряли ртутным термометром TL-4 0...50–105, 0...100–155 и 0...150–205 с точностью ±0.1°C. Масса навесок измерялась на аналитических весах Mass Comparator MC-1000 с точностью ±0.0005 г. Пробы анализировали рефрактометрическим методом на приборе ИРФ-454 Б2М при 30°C, диапа-

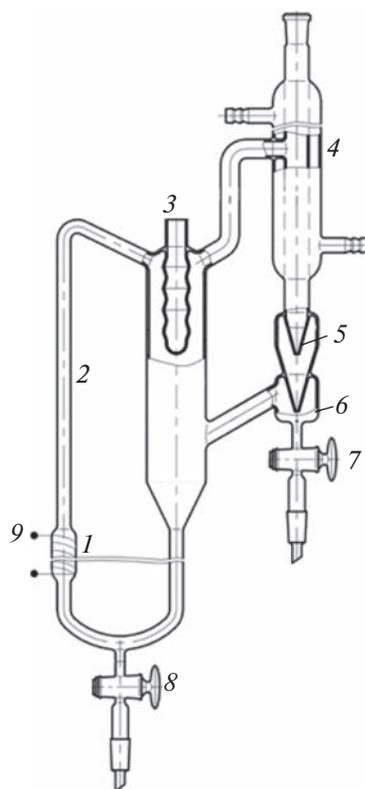


Рис. 1. Модифицированный эбулиометр Свентославского. 1 – кипятильник; 2 – трубка Коттреля; 3 – гильза термометра; 4 – обратный холодильник; 5 – счетчик капель; 6 – сборник пробы парового конденсата; 7–8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости; 9 – обмотка электрообогрева.

**Таблица 4.** Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС

Диапазон $P$ , мм рт. ст.	760	200	200–760	200–760	200–760	200–760
Компонент $i$	ИБА	ИБА	УК	ИБА	ИБА	УК
Компонент $j$	УК	УК	ИАА	ИАА	СФ	СФ
Источник	Оценка из эксп. [34]	Оценка из эксп. [34]	Взято из работы [41]	Оценка из эксп. [40]	Оценка из эксп. табл. 5	Оценка из эксп. табл. 6
$T$	°С	°С	°С	°С	°С	°С
$a_{ij}$	0	0	–0.6992	0	–5.6085	–4.72697
$a_{ji}$	0	0	0.0741	0	2.12732	–1.20441
$b_{ij}$	138.908	367.921	74.071	522.666	2385.46	1956.9
$b_{ji}$	85.2141	–105.598	440.982	–356.456	–500.047	–515.036
$c_{ij}$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
$e_{ij}$	0	0	0	0	0	0.394509
$e_{ji}$	0	0	0	0	0	0.181541
$RMSD(T/P)$	0.7 кПа	0.1 кПа	–	0.2°С	0.4°С	2.8°С
$RMSD(y)$ , мол. д.	0.0041	0.0059	–	0.0126	0.0019	0.0121

зон показателей преломления  $n_D^{30}$  от 1.2 до 1.7 с точностью измерения  $1 \times 10^{-4}$ . Значение температуры при измерении показателя преломления обусловлено температурой плавления сульфолана  $T_n = 27.4^\circ\text{C}$  [31].

### 3. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Оценка параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС

Для расчета принципиальной технологической схемы разделения (ПТСР) необходимы параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС для бинарных составляющих смесей, образованных разделяемыми компонентами, в том числе с разделяющим агентом.

Исследованию ПЖР в системе ИБА–УК посвящен ряд экспериментальных [33–35] и расчетных работ [36–38]. Система является биазеотропной при атмосферном давлении, а при пониженном давлении характеризуется близкими температурами кипения и малой разницей между составами равновесных фаз. В технологически приемлемом диапазоне давлений система претерпевает изменения, включающие стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа [4, 39], который является элементом эволюции биазеотропии при изменении давления (температуры).

В настоящей работе проведена собственная оценка параметров бинарного взаимодействия

модели NRTL-НОС для моделирования ПЖР в системе ИБА–УК при двух значениях давления. Для 200 мм рт. ст. оценка параметров проведена по набору экспериментальных данных о ПЖР при  $80^\circ\text{C}$  (полный массив данных) [34]. Для 760 мм рт. ст. оценка параметров проведена одновременно по 3 наборам экспериментальных данных [34]: по экспериментальным данным о ПЖР при  $117^\circ\text{C}$  (полный массив данных); по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; по характеристикам азеотропов.

Для бинарной составляющей ИБА–ИАА параметры бинарного взаимодействия оценены из экспериментальных данных работы [40]. Для бинарной составляющей УК–ИАА параметры бинарного взаимодействия взяты из работы [41].

Экспериментальные данные о ПЖР для систем ИБА–СФ и УК–СФ в литературе отсутствуют. В работе [38] оценку параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС проводили одновременно по двум наборам данных о ПЖР при 200 и 760 мм рт. ст., полученных с использованием модели UNIFAC-НОС. Расчет ПЖР показал, что системы азеотропны в указанном диапазоне давлений. Так как критерием адекватности математических моделей служит их корреляция с экспериментом, в настоящей работе для оценки параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС были получены собственные экспериментальные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ.

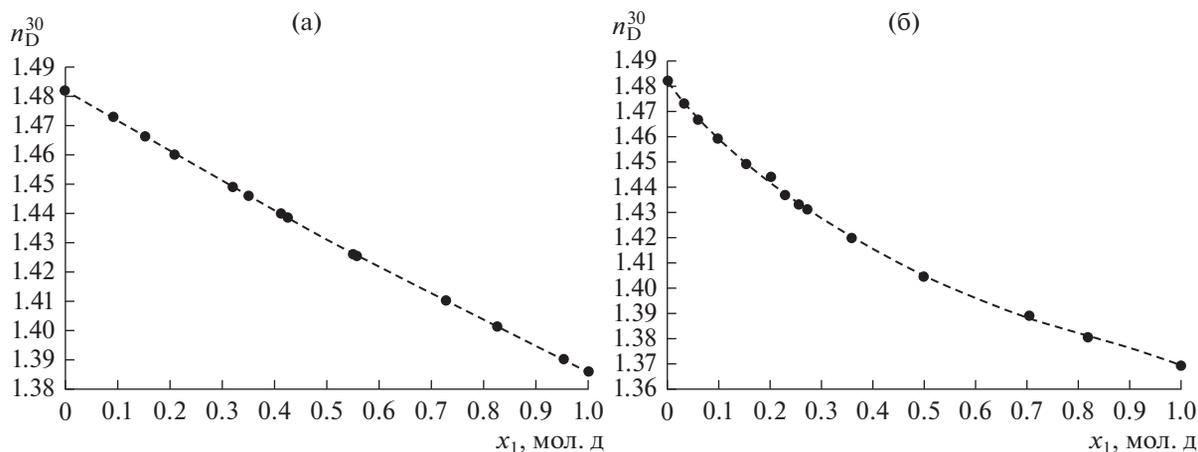


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от состава  $n_D^{30} = f(x_1)$  для системы: (а) ИБА (1)–СФ (2); (б) УК (1)–СФ (2).

Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС, используемые в настоящей работе для расчета ПЖР, представлены в табл. 4. Там же представлены данные о среднеквадратичном отклонении между моделью и экспериментальными данными.

Из данных табл. 4 следует, что модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

#### Определение парожидкостного равновесия в системах ИБА–СФ и УК–СФ

Для определения составов парового конденсата ( $y_i$ ) и жидкой фазы ( $x_i$ ) для систем ИБА–СФ и УК–СФ были построены зависимости показателя преломления  $n_D^{30}$  от состава  $x_i$  (рис. 2).

Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость–пар в бинарных системах ИБА–СФ и УК–СФ приведены в табл. 5 и табл. 6, соответственно.

Корреляция экспериментальных данных о ПЖР в системах ИБА–СФ (табл. 5) и УК–СФ (табл. 6) с данными, рассчитанными по модели NRTL-НОС (табл. 5, табл. 6), представлена на рис. 3.

Здесь следует отметить, что в случае отсутствия эксперимента для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнений локальных составов допустимо использование данных, полученных по модели UNIFAC [16]. В этом случае использование групповой модели UNIFAC обосновано обширной базой данных о взаимодействии между функциональными группами рассматриваемых классов соединений [42]. Так, например, с использованием математического моделирования по уравнению UNIFAC-НОС впервые была получена информация о ПЖР и о наличии биазетро-

пии в системе ИБА–УК [33], а авторами работы [38] модель UNIFAC-НОС была использована для прогнозирования ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ. На рис. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ (табл. 5) и УК–СФ (табл. 6).

Из рис. 4 видно, что результаты натурального и вычислительного экспериментов согласованы. Таким образом, на основании проведенного исследования проиллюстрирована возможность применения моделей группового взаимодействия для прогнозирования термодинамических свойств и

Таблица 5. Данные о ПЖР в системе ИБА (1)–СФ (2) при 200 мм рт. ст.

$x_1$ , мол. д.	Эксперимент		NRTL-НОС	
	$T$ , °С	$y_1$ , мол. д.	$T$ , °С	$y_1$ , мол. д.
0.0921	118.3	0.9901	118.2	0.9858
0.1611	102.6	0.9948	101.7	0.9944
0.2321	93.7	0.9995	94.2	0.9965
0.2476	92.4	0.9984	93.1	0.9968
0.3051	90.2	0.9995	90.0	0.9974
0.3475	88.6	0.9995	88.4	0.9977
0.3545	88.4	0.9953	88.1	0.9977
0.3754	87.6	0.9995	87.5	0.9979
0.5007	85.1	0.9997	85.0	0.9983
0.5937	83.7	0.9995	83.7	0.9985
0.6077	83.3	0.9997	83.5	0.9985
0.7079	82.1	0.9998	82.3	0.9987
0.8160	80.4	0.9999	80.8	0.9990
0.9291	78.1	0.9999	78.8	0.9995

**Таблица 6.** Данные о ПЖР в системе УК (1)–СФ (2) при 200 мм рт. ст.

$x_1$ , мол. д.	Эксперимент		NRTL-НОС	
	$T$ , °С	$y_1$ , мол. д.	$T$ , °С	$y_1$ , мол. д.
0.0490	197.7	0.7236	193.9	0.6917
0.1317	164.5	0.9095	163.2	0.9116
0.2276	138.5	0.9616	142.5	0.9694
0.3737	119.5	0.9764	121.2	0.9921
0.4611	110.0	0.9876	111.5	0.9962
0.5675	99.5	0.9932	101.6	0.9984
0.6694	92.8	0.9962	94.0	0.9993
0.7827	85.0	0.9966	87.6	0.9997
0.8909	80.1	0.9962	83.3	0.9999
0.9430	77.5	0.9967	81.5	0.9999

фазового равновесия некоторых полярных смесей с участием сульфолана.

#### Ректификация смеси ИБА–УК–ИАА

Структуры диаграмм фазового равновесия (СДФР) системы ИБА–УК–ИАА при значениях давления 760 мм рт. ст. (класс 3.[2.0.0].0-2а [38, 43]), когда система биазеотропна, и при 200 мм рт. ст. (класс 3.0.0-1 [44]), когда система зеотропна, представлены на рис. 5; отмечен состав потока питания  $F_0$ , который приближен к промышленному ( $x_{ИБА} = 0.45$ ;  $x_{УК} = 0.10$ ;  $x_{ИАА} = 0.45$  мол. д. [2, 45]).

При указанных значениях давления в системе отсутствуют тройные азеотропы. Результаты расчета ректификационной колонны при 760 и 200 мм рт. ст. (составы потоков ( $x$ ); величины потоков питания ( $F_0$ ), кубового продукта ( $W$ ), дистиллята ( $D$ ); нагрузка на кипятильник ( $Q_{\text{reb}}$ )) представлены в табл. 7.

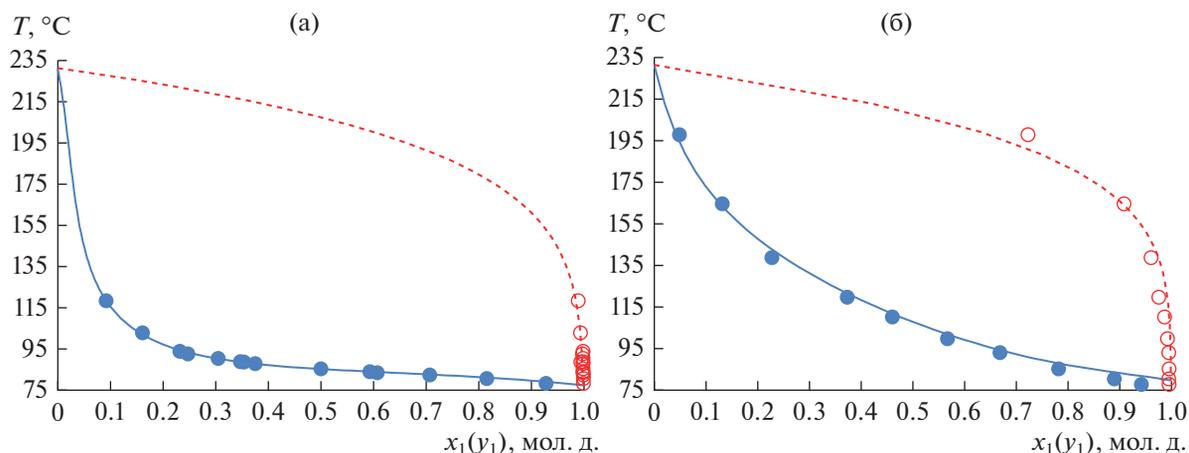
Из приведенных в табл. 7 данных следует, что требуемая чистота ИАА в кубе колонны достигнута. Сравнение затрат энергии на кипятильник ректификационных колонн показывает, что при пониженном давлении экономия составляет 10%.

Отметим, что в ходе процесса разделения в потоке дистиллята выделяется смесь ИБА и УК, имеющая промышленное значение. Помимо процессов этерификации, она встречается в технологии обезвоживания органических кислот [46, 47]. Целевым компонентом здесь выступает ИБА.

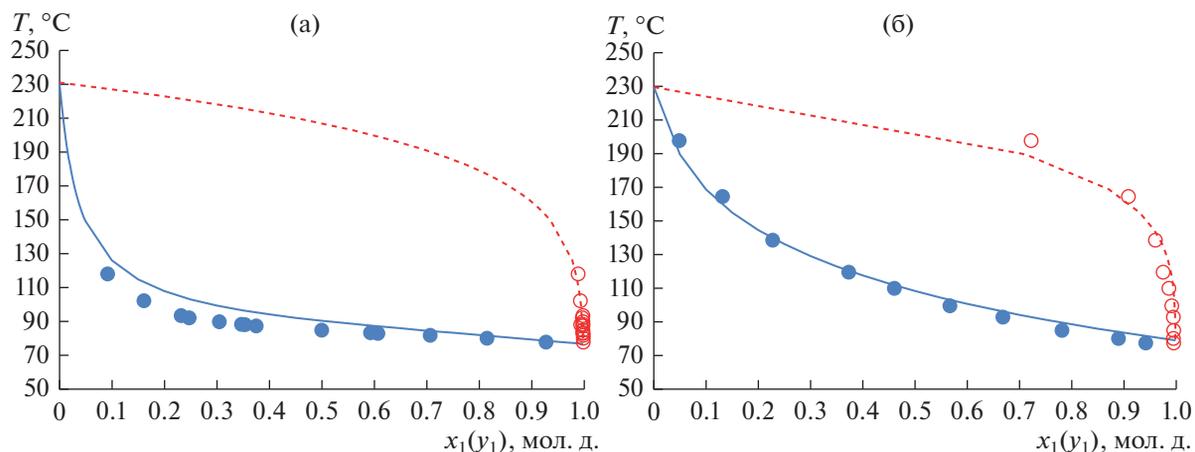
#### Анализ концентрационного симплекса трехкомпонентной системы ИБА–УК–СФ

С использованием оцененных параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС (табл. 4) проведено математическое моделирование ПЖР производной трехкомпонентной системы ИБА–УК–СФ и рассчитаны коэффициенты относительной летучести компонентов смеси ИБА–УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{\text{СФ}} = \frac{y_{ИБА}x_{УК}}{x_{ИБА}y_{УК}}$ ) при различных давлениях (рис. 6).

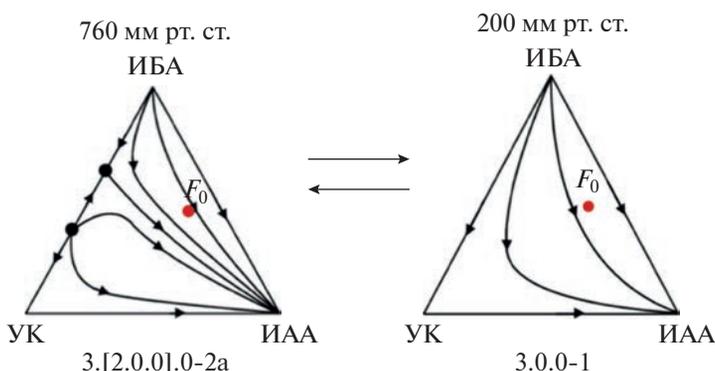
Из полученных результатов следует, что СФ увеличивает летучесть ИБА относительно УК (рис. 6), причем этот эффект проявляется в боль-



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели NRTL-НОС данных о ПЖР при 200 мм рт. ст. (табл. 5 и табл. 6). (а) – ИБА(1)–СФ(2); (б) – УК(1)–СФ(2). Точки – экспериментальные данные; линия – данные, полученные по модели NRTL-НОС.



**Рис. 4.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели UNIFAC-НОС данных о ПЖР при 200 мм рт. ст. для: (а) – ИБА(1)–СФ(2); (б) – УК(1)–СФ(2). Точки – экспериментальные данные (табл. 5 и табл. 6); линия – данные, полученные по модели UNIFAC-НОС.



**Рис. 5.** СДФР системы ИБА–УК–ИАА при различных значениях давления.

шей степени при 200 мм рт. ст., чем при атмосферном давлении. В качестве исходного состава взяты данные по потоку дистиллята из расчета на предыдущем этапе (табл. 7). На основании данных о вели-

чине коэффициента относительной летучести компонентов разделяемой смеси в присутствии сульфолана выбрано соотношение количеств РА и исходного питания – 2 : 1, которому отвечает мак-

**Таблица 7.** Параметры работы ректификационной колонны смеси ИБА–УК–ИАА. Нумерация тарелок ведется с верха колонны.

$P$ , мм рт. ст.	$N_{TT}$	$N_F$	$R$	$F_0$ , кмоль/ч	$D$ , кмоль/ч	$W$ , кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_W$ , мол. д.	$Q_{гев}$ , кВт	
760	$T_F = 126.89^\circ\text{C}$ ; $T_D = 117.49^\circ\text{C}$ ; $T_W = 141.65^\circ\text{C}$										
	30	13	3.23	100	55	45	ИБА УК ИАА	0.45 0.10 0.45	0.8176 0.1783 0.0041	0.0007 0.0043 0.9950	2304.1
200	$T_F = 85.90^\circ\text{C}$ ; $T_D = 78.03^\circ\text{C}$ ; $T_W = 98.28^\circ\text{C}$										
	30	12	2.62	100	55	45	ИБА УК ИАА	0.45 0.10 0.45	0.8179 0.1780 0.0041	0.0003 0.0047 0.9950	2072.6

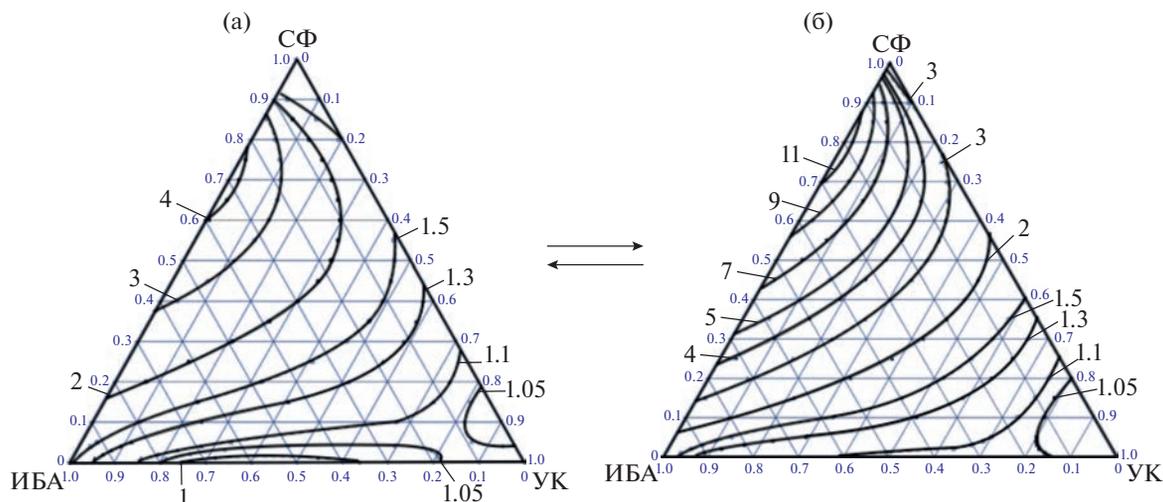


Рис. 6. Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА–УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ ) при различных давлениях: (а) – 760 мм рт. ст.; (б) – 200 мм рт. ст.

симальное значение  $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ . Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА–УК в присутствии сульфолана при атмосферном и пониженном давлении приведено на рис. 7.

#### Моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК

Принципиальная схема ЭР смеси ИБА–УК приведена на рис. 8. Были рассмотрены два варианта организации работы комплекса: 1 – когда

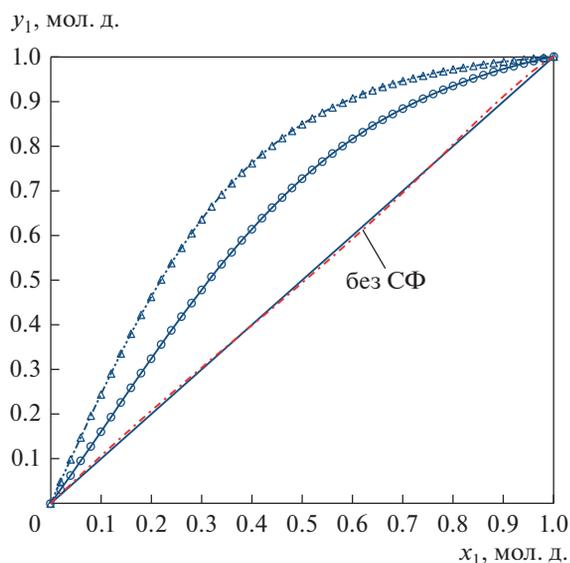


Рис. 7. Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА(1)–УК(2) в присутствии сульфолана (СФ: F = 2 : 1) при различных давлениях. ○ – 760 мм рт. ст. при; △ – 200 мм рт. ст.

колонна ЭР работает при атмосферном давлении; 2 – когда колонна ЭР работает при пониженном давлении 200 мм рт. ст. Отметим, что при атмосферном давлении при кипении чистый СФ разлагается, поэтому колонна регенерации РА в обоих комплексах работает при пониженном давлении 200 мм рт. ст.

Процесс разделения смеси ИБА–УК был ориентирован на достижение чистоты целевого компонента – ИБА – не менее 99.5 мол. %. В качестве исходного состава взяты данные по потоку дистиллята из расчета на предыдущем этапе (табл. 7). Результаты расчета комплекса ЭР представлены в табл. 8 и табл. 9.

Из приведенных в табл. 8 и табл. 9 данных следует, что в обоих случаях удалось достичь требуе-

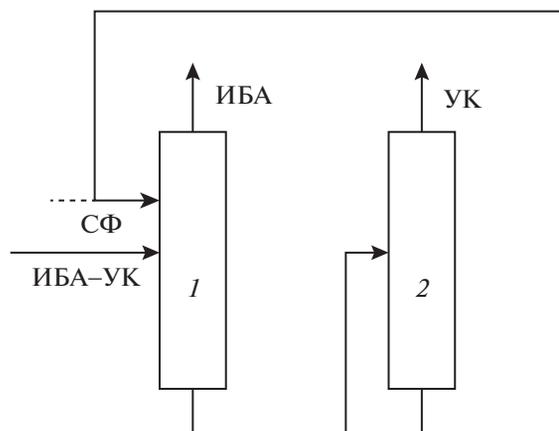


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема ЭР: 1 – колонна ЭР; 2 – колонна регенерации РА.

**Таблица 8.** Параметры работы комплекса экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК с применением СФ в качестве РА (давление в колонне ЭР 760 мм рт. ст.)

№ колонны	$P$ , мм рт. ст.	$N_{TT}$	$N_F$	$N_{СФ}$	$R$	$F_0$ , кмоль/ч	СФ, кмоль/ч	$D$ , кмоль/ч	$W$ , кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_W$ , мол. д.	$Q_{reb}$ , кВт
1	760	$T_F = 117.49^\circ\text{C}; T_{СФ} = 115.00^\circ\text{C}; T_D = 116.53^\circ\text{C}; T_W = 232.48^\circ\text{C}$											
		30	17	4	0.5	55	110	45	120	ИБА УК ИАА СФ	0.8176 0.1783 0.0041 0	0.9964 0.0025 0.0011 0	0.0011 0.0808 0.0014 0.9167
2	200	$T_F = 150^\circ\text{C}; T_D = 79.70^\circ\text{C}; T_W = 229.25^\circ\text{C}$											
		10	5	–	1.25	120	110	9.8	110.2	ИБА УК ИАА СФ	0.0011 0.0808 0.0014 0.9167	0.0139 0.9684 0.0177 0	0 0.0018 0 0.9982

**Таблица 9.** Параметры работы комплекса экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК с применением СФ в качестве РА (давление в колонне ЭР 200 мм рт. ст.)

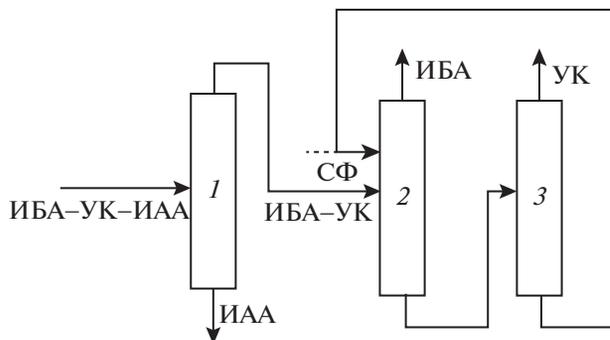
№ колонны	$P$ , мм рт. ст.	$N_{TT}$	$N_F$	$N_{СФ}$	$R$	$F_0$ , кмоль/ч	СФ, кмоль/ч	$D$ , кмоль/ч	$W$ , кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_W$ , мол. д.	$Q_{reb}$ , кВт
1	200	$T_F = 78.03^\circ\text{C}; T_{СФ} = 75^\circ\text{C}; T_D = 77.14^\circ\text{C}; T_W = 177.72^\circ\text{C}$											
		20	15	4	0.2	55	110	45	120	ИБА УК ИАА СФ	0.8179 0.1780 0.0041 0	0.9969 0.0001 0.0030 0	0.0010 0.0815 0.0008 0.9167
2	200	$T_F = 177.72^\circ\text{C}; T_D = 79.57^\circ\text{C}; T_W = 229.24^\circ\text{C}$											
		10	5	–	1.67	120	110	9.8	110.2	ИБА УК ИАА СФ	0.0010 0.0815 0.0008 0.9167	0.0128 0.9778 0.0094 0	0 0.0018 0 0.9982

мой чистоты ИБА в дистилляте колонны ЭР. В колонне регенерации РА в виде дистиллята получена уксусная кислота 2-го сорта, в виде кубового потока получен СФ чистотой выше 99.8 мол. %, что позволяет избежать накопления компонентов разделяемой смеси в схеме. Сравнивая затраты энергии на кипятильники колонн, установили, что при пониженном давлении ( $\Sigma Q_{reb} = 1785.1$  кВт) разделение смеси энергетически более выгодно, чем при атмосферном давлении ( $\Sigma Q_{reb} = 2207.4$  кВт); экономия составляет около 19%. Таким образом, процесс экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК, энергетически более выгодно проводить при пониженном давлении.

*Принципиальная технологическая  
схема разделения смеси ИБА–УК–ИАА  
на чистые компоненты*

ПТСР промышленной смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты приведена на рис. 9. Сравнение затрат энергии на работу кипятильников ректификационных колонн приведено в табл. 10.

Данные табл. 10 показывают, что понижение давления во всех ректификационных колоннах (вариант 2) позволило снизить общие энергозатраты на 14.5% по сравнению со схемой, работающей при 760 мм рт. ст. (вариант 1).



**Рис. 9.** ПТСР смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты, включающая комплекс ЭР. 1 – ректификационная колонна; 2 – колонна ЭР; 3 – колонна регенерации РА.

**Таблица 10.** Затраты энергии на кипятильники ректификационных колонн

№ колонны на рис. 9		1	2	3	$\Sigma Q$ , кВт	$\Delta abс$ , кВт	%
Вариант 1	$P$ , мм рт. ст.	760	760	200	4511.5	653.8	14.5
	$Q_{reb}$ , кВт	2304.1	1529.0	678.4			
Вариант 2	$P$ , мм рт. ст.	200	200	200	3857.7		
	$Q_{reb}$ , кВт	2072.6	1279.9	505.2			

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен процесс ректификационного разделения промышленной смеси ИБА–УК–ИАА, являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности. Система включает бинарную составляющую ИБА–УК, также имеющую промышленное значение. Помимо процессов этерификации, она встречается в технологии обезвоживания органических кислот. Разделение смеси ИБА–УК обычной ректификацией практически невозможно и требует применения специальных методов. Для разделения этой смеси предложен процесс экстрактивной ректификации с использованием СФ.

Для расчета ПТСР проведена собственная оценка параметров модели NRTL–НОС для систем ИБА–УК, ИБА–ИАА, ИБА–СФ, УК–СФ. В работе получены новые экспериментальные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ при 200 мм рт. ст. Данные натурального эксперимента хорошо согласуются с полученными по модели UNIFAC–НОС. Сравнение результатов моделирования ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ при 200 мм рт. ст. по модели UNIFAC–НОС с данными натурального эксперимента иллюстрирует возможность применения моделей группового взаимодействия для прогнозирования термодинамических свойств и фазового равновесия некоторых полярных смесей с участием СФ.

В работе предложены варианты ПТСР и определены параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие выделение ИАА и ИБА чистотой более 99.5 мол. % из промышленной смеси ИБА–УК–ИАА. Проведение ректификационного разделения при пониженном давлении позволило снизить энергозатраты на выделение ИАА на 10%, ИБА на 19%, на полное разделение смеси ИБА–УК–ИАА на 14.5%.

Совокупность полученных результатов обладает прогностическими возможностями и вносит вклад в теоретические основы процессов ректификационного разделения смесей сложной физико-химической природы.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Рос-

сии в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}$	коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL
$e_{ij}, f_{ij}$	
$C_{1i} - C_{7i}$	коэффициенты уравнения Антуана
D	дистиллят, кмоль
F	поток питания, кмоль
M	молекулярная масса, г/моль
$N_{PA}$	номер тарелки подачи разделяющего агента
$N_{TT}$	число теоретических ступеней разделения
$N_F$	номер тарелки подачи потока питания
$n_D$	показатель преломления
P	давление, мм рт. ст. (кПа)
$p_i$	парциальное давление чистого компонента, мм рт. ст.
Q	энергетические затраты, кВт
R	флегмовое число
RMSD	среднеквадратичное отклонение
T	температура, °C (K)
W	кубовый поток
x	состав потока, мол. д.
$x_i$	концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.
$y_i$	концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.
$\alpha$	коэффициент относительной летучести
$\gamma_i$	коэффициент активности
$\Delta$	изменение

#### ИНДЕКСЫ

K	точка кипения
KP	критический параметр
D	дистиллят
F	исходная смесь

W кубовый продукт  
 1, 2, 3, *i, j* номер компонента

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пантелеев Е.В., Пантелеев П.Е., Пантелеева Г.В.* Способ переработки сивушного масла. 2011. Патент № 2471769
2. *Patidar P., Mahajani S.M.* Esterification of Fusel Oil Using Reactive Distillation. Part II: Process Alternatives // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 16637–16647
3. *Комарова Л.В., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н.* Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // *Журн. физической химии.* 1974. Т. 48. С. 1391
4. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Химия, Л. 1975
5. *Gorak A., Schoenmakers H.* Distillation: Operation and Applications, 1st ed. Elsevier, Amsterdam. 2014
6. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, перераб. и доп. Химия, Л. 1971
7. *Seader J.D., Henley E.J.* Separation process principles. Wiley, New York. 1998
8. *Doherty M.F., Malone M.F.* Conceptual Design of Distillation Systems. McGraw-Hill, New York. 2001
9. *Lei Z., Li C., Chen B.* Extractive Distillation: A Review // *Separation & Purification Reviews.* 2003. V. 32. P. 121–213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
10. *Wankat P.C.* Equilibrium Staged Separations. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1984
11. *Фролкова А.К.* Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Гуманитар. изд. центр “Владос”, М. 2010
12. *Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза // Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2010. 407 с.
13. *Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J.* Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022>
14. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* 1968. V. 14. P. 135–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
15. *Митюшкина И.А.* Разделение бинарных биазеотропных смесей с использованием дополнительных веществ различной летучести / Дисс. ... канд. техн. наук. МИТХТ, М. 2011
16. *Челюскина Т.В.* Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. МИТХТ, М. 2011
17. *Hayden J.G., O’Connell J.P.* A generalized method for predicting second virial coefficients // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development.* 1975. V. 14. P. 209
18. *Серафимов Л.А.* Теоретические принципы построения технологических смесей ректификации неидеальных многокомпонентных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. МИТХТ, М. 1968
19. *Шутова Г.В.* Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах / Дисс. ... канд. хим. наук. МИТХТ, М. 1992
20. *Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Челюскина Т.В.* Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. С. 648
21. *Мяжкова Т.О.* Физико-химические основы разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... канд. техн. наук. МИТХТ, М. 2007
22. *Meirelles A., Weiss S., Herfurth H.* Ethanol dehydration by extractive distillation // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 1992. V. 53. P. 181
23. *Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Применение комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси аллилового спирта – аллилацетат с *n*-бутилпропионатом // *Химия и технология органических веществ.* 2020. № 4 (16). С. 42–56.
24. *Павлов С.Ю.* Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Химия, Л. 1987
25. *Зарецкий М.И.* Комплексообразование бензола и галогенбензолов с органическими растворителями // *Российский химический журн.* 1998. Т. XLII. С. 9
26. *Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскураков В.А., Семенов Л.В.* Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Химия, Л. 1987
27. *Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н.* Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират – масляная кислота // *Теоретические основы химической технологии.* 2016. Т. 50. С. 516
28. *Бедретдинов Ф.Н., Челюскина Т.В.* Исследование различных изомногобразий в четырехкомпонентных системах, содержащих биазеотропные бинарные составляющие // *Тонкие химические технологии.* 2018. Т. 13. № 1. С. 45–53.
29. *Раева В.М., Громова О.В.* Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана // *Тонкие химические технологии.* 2019. Т. 14. № 4. С. 24–32.
30. *Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolova A.* Modeling of vapor-liquid equilibrium and extractive rectification of butyl-propionate-propionic acid mixture // In: 10th International Conference on Distillation and Absorption. Germany. 2014. P. 928.
31. *Гайле А.А., Сомов В.Е.* Сульфолан. Получение и применение в качестве селективного растворителя. 2-е изд., испр. и доп. ХИМИЗДАТ, СПб. 2014
32. *Иванов И.В., Лотхов В.А., Глебова Ю.А., Челюскина Т.В., Кулов Н.Н.* Исследование фазового равновесия в системе бензол–гептан–*N*-метилпирролидон // *Теоретические основы химической технологии.* 2014. Т. 48. С. 363.

33. *Christensen S.P., Olson J.D.* Phase equilibria and multiple azeotropy of the acetic acid-isobutyl acetate system // *Fluid Phase Equilib.* 1992. V. 79. P. 187–199. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85129-V](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85129-V)
34. *Burguet M.C., Montón J.B., Muñoz R., Wisniak J., Segura H.* Polyazeotropy in Associating Systems: The 2-Methylpropyl Ethanoate + Ethanoic Acid System // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. p. 1191–1195. <https://doi.org/10.1021/jc960159k>
35. *Zhang C., Wan H., Xue L., Guan G.* Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate) // *Fluid Phase Equilib.* 2011. V. 305. P. 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.006>
36. *Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Чернышова М.А., Фролкова А.К.* Математическое моделирование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 6. С. 47.
37. *Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Фролкова А.К., Чернышова М.А.* Разделение биазеотропных смесей с использованием легколетучих дополнительных веществ // *Химическая технология.* 2011. Т. 12. С. 730.
38. *Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А.* Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // *Теоретические основы химической технологии.* 2018. Т. 52. С. 636–648. <https://doi.org/10.1134/S0040357118040061>
39. *Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А.* Термодинамико-топологический анализ образования внутренних тангенциальных азеотропов в бинарных двухфазных системах // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. С. 41.
40. *Sánchez C.A., Sánchez O.A., Orjuela A., Gil I.D., Rodríguez G.* Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Mixtures of Acetates in the Direct Esterification of Fusel Oil // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. V. 62. P. 11–19. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00221>
41. *Osorio-Viana W., Duque-Bernal M., Quintero-Arias J.D., Dobrosz-Gómez I., Fontalvo J., Gómez-García M.Á.* Activity model and consistent thermodynamic features for acetic acid–isoamyl alcohol–isoamyl acetate–water reactive system // *Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 345. P. 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.006>
42. *Wittig R., Lohmann J., Gmehling J.* Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 183.
43. *Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д.* Расширение классификации трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов // *Теоретические основы химической технологии.* 2020. Т. 54. С. 738.
44. *Серафимов Л.А.* Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // *Журн. физической химии.* 2002. Т. 76. С. 1351.
45. *Patidar P., Mahajani S.M.* Esterification of fusel oil using reactive distillation – Part I: Reaction kinetics // *Chemical Engineering J.* 2012. V. 207–208. P. 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.139>
46. *Huang X.* Modeling and Optimization of Acetic Acid Dehydration Process in Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation. PhD Thesis, East China University of Science and Technology, Shanghai 2014.
47. *Gao H., Zhao F., Zhu L., Yang F., Wang Y., Li D.* Dehydration of a Dilute Acetic Acid-Water Mixture via Batch Heteroazeotropic Distillation // *Chem. Eng. Technol.* 2021. V. 44. P. 477–487.

УДК 691.175.2

## ОБОБЩЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР

© 2023 г. И. Д. Симонов-Емельянов<sup>а</sup>, П. В. Суриков<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: surikov@mirea.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Проведен анализ моделей, используемых для описания реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, с точки зрения их структуры. На примере модельной системы на основе полиэтилена низкого давления, содержащей стеклянные микрошарики, предложена математическая модель, которая связывает относительную вязкость с параметрами дисперсной структуры. Впервые рассмотрены реологические свойства дисперсно-наполненных композиционных материалов с позиций формирования гетерогенности из частиц дисперсного наполнителя в пространстве и построения полимерной матрицы в свободном пространстве в виде трех функциональных составляющих ( $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ). Применение в технологической практике данного подхода позволяет по параметрам заданного типа структуры дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала, связанного с содержанием дисперсного наполнителя, оценить значения вязкости расплавов.

**Ключевые слова:** полиэтилен, стеклянные микрошарики, дисперсно-наполненные-полимерные композиционные материалы, реологические свойства, относительная вязкость

**DOI:** 10.31857/S0040357123040115, **EDN:** VFDQOS

### ВВЕДЕНИЕ

Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) практически всегда необходимы для разработки высокоэффективных технологий переработки и получения полимерных материалов и изделий [1, 2].

Полимерная матрица, дисперсная структура и ее параметры определяют вязкостные характеристики ДНПКМ. Структуру дисперсных систем следует рассматривать, как единое целое, которое состоит из трех принципиально различных взаимосвязанных структур:

Структура дисперсной фазы (наполнитель), построенной в пространстве (гетерогенность);

Структура свободного пространства, созданного гетерогенностью (фаза дисперсного наполнителя);

Структура полимерной матрицы в виде трех функциональных составляющих, которые при создании монолитных материалов заполняют свободное пространство, созданное гетерогенностью.

Формирование гетерогенности в пространстве дисперсным наполнителем достаточно полно представлено в рамках модели Шкловского–Де Жена и теории протекания (перколяция) с образованием из дискретных частиц в объеме различного типа решеток (теория решеток, упаковок) [3, 4].

Текущее ДНПКМ зависит как от значения эффективного коэффициента вязкости полимерной матрицы, находящейся в свободном пространстве структуры дисперсной фазы (наполнителя), так и самой пространственной структуры формируемой дисперсной фазой наполнителя в полимерной матрице, которая сдерживает деформацию полимерной составляющей.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Описание построения гетерогенности в пространстве представлено в работах Шкловского и Де Жена [3, 4] и предложена модель построения различных структур и типов решеток: гипотетическая решетка (ГР), бесконечный кластер (БК), тетраэдрическая (ТР) и кубическая (КР) с различными параметрами  $Z$  и  $k_p$  ( $Z$  – координационное

число или число касаний частиц в единице объема,  $k_p$  – коэффициент плотности упаковки).

При построении гетерогенности ДНПКМ в пространстве авторы практически не учитывают того факта, что образующаяся гетерогенная структура формирует свое свободное пространство, которое при создании монолитных композиционных материалов заполняется полимерной матрицей (или металлической, керамической и т.д.).

В связи с этим, структура ДНПКМ не рассматривается как система двух взаимосвязанных структур и перенести в полном объеме основные закономерности, полученные Шкловским и Де Женом на структурообразование ДНПКМ, не удается.

Структура гетерогенной дисперсной системы непосредственно связана с распределением частиц дискретного наполнителя и зависит от их формы, размера, распределения по размерам, удельной поверхности, плотности упаковки и содержания частиц, а также от технологии и качества смешения.

При создании ДНПКМ следует учитывать, что все переменные, связанные с размером ( $d$ ), формой ( $K_e$ ), упаковкой ( $k_p$ ,  $\phi_m$ ), распределением частиц по размерам и их содержанием ( $\phi_n$ ) оказывают влияние на гетерогенность и построение дисперсной структуры.

В первую очередь при исследовании реологических характеристик ДНПКМ следует представлять зависимости от содержания дисперсного наполнителя в объемных единицах (об. д. и об. %), а не в массовых (мас. д., или мас. %). Содержание наполнителя в массовых единицах не позволяет оценить тип и параметры структуры ДНПКМ, а приводимые зависимости невозможно связать с параметрами дисперсной структуры и параметрами наполнителей. Представленные данные, в этом случае, носят частный характер (верны для конкретной наполненной системы и содержания в ней дисперсного наполнителя), которые нельзя сравнивать с другими ДНПКМ и не отражают основных параметров дисперсной структуры.

Нами в работе [2] предложен системный подход к структурообразованию и обобщенная модель ДНПКМ, включающая построение свободного пространства в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя и функционального деления полимерной матрицы на три составляющие в свободном пространстве гетерогенной системы.

Обобщенная модель и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах [2, 5], а также структура ДНПКМ рассматривается, как единое целое, различных взаимосвязанных структур: структуры гетерогенности в пространстве (дисперсный наполнитель с объемной долей  $\phi_n$ ), структуры свободного пространства и полимер-

ной матрицы (связующее) с объемной долей  $\phi_n$  в свободном пространстве.

Учитывая структуру свободного пространства, полимерная матрица (связующее) в обобщенной модели представлена в виде трех функциональных составляющих:

$$\phi_n = \Theta + B + M, \quad (1)$$

где  $\Theta$  – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя;  $B$  – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между плотноупакованными частицами;  $M$  – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной ( $\delta$ ).

Анализ построения свободного пространства и деление полимерной матрицы на три функциональные составляющие показывает, что в ДНПКМ доля полимерной матрицы  $\Theta$  формирует объем непрерывную, а  $B$  и  $M$  – дискретную фазы. Можно предположить, что объемная доля  $\Theta$  полимерной матрицы непрерывная в объеме будет определять деформирование и текучесть ДНПКМ.

Для расчета обобщенных параметров  $\Theta$ ,  $B$  и  $M$  используются основные параметры дисперсной фазы наполнителя, характеризующие гетерогенность системы, что указывает на их четкую связь между собой [6].

В работе [2] была предложена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу (по обобщенному параметру  $\Theta$ ): разбавленные (РС) с  $0.99 \geq \Theta \geq 0.90$ , низко-наполненные (ННС) с  $0.90 \geq \Theta \geq 0.75$ , средне-наполненные (СНС) с  $0.75 \geq \Theta \geq 0.20$ ; СНС-1 до предела текучести с  $0.75 \geq \Theta \geq 0.45$ ; СНС-2 с пределом текучести с  $0.45 \geq \Theta \geq 0.20$  и высоконаполненные системы (ВНС) с  $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$ .

Такая классификация на количественном уровне и деление ДНПКМ по разным типам учитывает построение гетерогенности и формирование различных типов структур в пространстве. Установлена прямая корреляция между типами решеток и их параметрами ( $Z$  и  $k_p$ ) и обобщенным параметром  $\Theta$ , а также с типами структур ДНПКМ: ГР → РС, БК → ННС, ТР → СНС и КР → ВНС [6], что, несомненно, важно для рассмотрения комплекса реологических свойств ДНПКМ.

Для построения гетерогенности в пространстве для реального наполнителя необходимо экспериментально определить параметр  $\phi_m$  – максимальное содержание дисперсного наполнителя (плотная упаковка) в объеме, который одновременно учитывает форму, размер, удельную поверхность, распределение частиц по размерам, состояние поверхности и т.д. Параметр  $\phi_m$  определяют экспериментально для каждого конкретного дисперсного наполнителя по разработанным методикам [7].

Содержание дисперсного наполнителя ( $\varphi_n$ ), которое обеспечивает формирование заданного типа дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) в ДНПКМ можно рассчитать как:

$$\varphi_n = (1 - \Theta)\varphi_m \text{ об. д.}, \quad (2)$$

где  $\varphi_m$  – максимальная доля наполнителя в монолитном ДНПКМ, об. д.

Таким образом, при исследовании реологических характеристик ДНПКМ следует учитывать не только вязкостные характеристики полимерной матрицы и ее построение в свободном пространстве гетерогенной системы в виде трех функциональных составляющих ( $\Theta$ ,  $B$ ,  $M$ ), которые вносят различный вклад в деформирование (течение) дисперсных систем с разным типом структур, а также параметры ( $Z$  и  $k_p$ ) и тип решетки (ГР, БК, ТР, КР) дисперсного наполнителя в пространстве.

Разработка математических моделей с позиций формирования различных типов структур и функционального деления полимерной матрицы для описания вязкостных свойств ДНПКМ, является актуальной проблемой, направленной на прогнозирование реологического поведения дисперсных систем при проектировании процессов переработки и конструировании технологической оснастки.

### ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К настоящему времени разработаны различные подходы к конструированию математических моделей, описывающих реологические свойства ДНПКМ. Для этого привлекают различные гидродинамические представления о течении, учитывают поведение дисперсной частицы при взаимодействии с окружающей ячейкой, в которой она находится, проводят анализ диссипативных процессов и т.д. [8, 9]. Обстоятельный обзор различных точек зрения на реологическое поведение дисперсных систем приведен в обзоре [10]. В монографии [11] рассмотрены примеры реологического описания разнообразных дисперсных систем, имеющих прикладное значение. Наличие многочисленных моделей [8, 9, 12, 13], проработанных с разной степенью достоверности, обобщений и с учетом различного взаимодействия частиц наполнителя, не означает, что полученные результаты и выводы являются надежным инструментарием для технологов-переработчиков.

В технологической практике достаточно применение простых адекватных моделей, которые с допустимой погрешностью предоставляют технологу необходимую информацию о связи реологических свойств ДНПКМ с его структурой и содер-

жанием дисперсной фазы (наполнителя). Из множества переменных, влияющих на вязкость ДНПКМ, необходимо выделить необходимый минимум основных структурных параметров, достаточных для адекватного описания вязкостных свойств с технологической точки зрения.

Известно [8, 9], что реологическое поведение разбавленных дисперсных систем (РС), в которых практически отсутствует контакт между частицами наполнителя ( $Z \leq 1$ ) при деформировании, а их размеры не позволяют проявиться эффектам броуновского движения, хорошо описывается линейной зависимостью вязкости ( $\eta$ ) от объемного содержания частиц наполнителя (уравнение Эйнштейна):

$$\eta = \eta_0(1 + K_e\varphi_n), \quad (3)$$

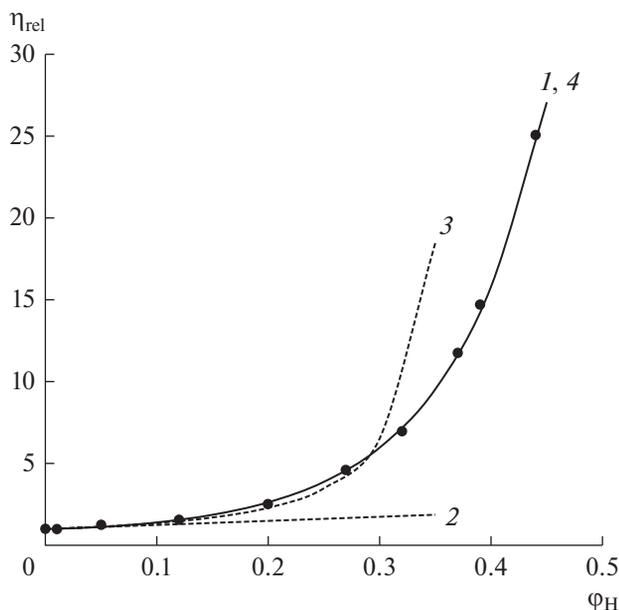
где  $K_e$  – коэффициент формы частиц (коэффициент Эйнштейна),  $\eta_0$  – вязкость полимерной матрицы,  $\varphi_n$  – объемная доля наполнителя.

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость, полученная в работе [14], а также расчетные данные по разным уравнениям, связывающих относительную вязкость дисперсных систем на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с объемным содержанием стеклянных микрошариков диаметром 30 мкм и с параметром  $\varphi_m \approx 0.50$  об. д.

Как видно из рис. 1, расчетная зависимость относительной вязкости по уравнению (3) (прямая 2) хорошо описывает экспериментальные данные только до содержания наполнителя  $\sim 0.07$  об. д., что характерно для типа структуры РС и гипотетической решетки (ГР) с  $Z \leq 1$ .

Для технологической практики применение уравнения (3) ограничено разбавленными системами РС с  $0.99 \geq \Theta \geq 0.90$ , причем содержание дисперсного наполнителя с  $\varphi_m = 0.64$  об. д. в ДНПКМ не превышает  $\sim 0.064$  об. д.

В большинстве работ по реологии параметр  $\varphi_m$  принимают равным  $\sim 0.64$ , что характерно для плотной кубической упаковки шаров в объеме. В работах [1, 5] показано, что параметр  $\varphi_m$  зависит от размера частиц, что связано с образованием устойчивых агломератов. Так для частиц нанометровых размеров, значение  $\varphi_m$  не превышает  $0.10$ – $0.20$  об. д. и в области РС при  $\Theta = 0.90$  содержание наночастиц составляет не более  $\sim 0.01$  об. д., а для крупных частиц (более 50 мкм) параметр  $\varphi_m$  составляет  $\sim 0.60$ – $0.62$  и содержание наполнителя достигает  $\sim 0.06$ – $0.062$  об. д., что в 6 раз больше по сравнению с наночастицами. Это указывает на то, что не корректно сравнивать вязкостные характеристики разных дисперсных систем при постоянном содержании наполнителя с разными значениями параметра  $\varphi_m$ .



**Рис. 1.** Зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД и стеклянных микрошариков от содержания наполнителя.

1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчет по уравнению Эйнштейна (3); 3 – расчет по уравнению Муни (5); 4 – расчет по уравнению (12).

Дальнейшее развитие модельных представлений для адекватного описания зависимости вязкости ДНПКМ было направлено на учет возрастающего взаимодействия дисперсных частиц между собой при течении с увеличением содержания наполнителя и числа контактов между частиц ( $Z$ ). Для расширения концентрационного диапазона наполнителя были предложены различные варианты эмпирических уравнений. Из уравнений, нашедших применение на практике, необходимо отметить уравнение Гута–Симхи, которое адекватно описывает зависимость относительной вязкости ДНПКМ от содержания наполнителя до  $\phi_n \approx 0.15$  об. д. [8]:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + K_e \phi_n + K_n \phi_n^2 \right), \quad (4)$$

где коэффициент  $K_n = 12.6$ , учитывающий взаимодействие частиц.

Наибольшую известность у технологов для описания вязкости ДНПКМ получил подход, основанный на эмпирическом уравнении Муни [1, 15], в котором в числитель входит константа  $K_e$ , (коэффициент формы частиц), а для учета увеличения числа контактов между частицами в знаменателе дроби учитывается параметр  $\phi_m$  для дисперсных наполнителей:

$$\eta_{rel} = \exp \left( \frac{K_e \phi_n}{1 - \phi_n / \phi_m} \right), \quad (5)$$

где  $\eta_{rel}$  – относительная вязкость ДНПКМ, равная отношению вязкости дисперсной системы ( $\eta$ ) к вязкости полимерной матрицы ( $\eta_0$ ),  $\phi_m$  – максимальная упаковка наполнителя в объеме, об. д.

Уравнение Муни хорошо описывает вязкостные свойства ДНПКМ с содержанием дисперсной фазы до  $\sim 0.30$  об. д. При более высоком содержании наполнителя, расчетные данные приводят к завышенным результатам, так как не учитывается увеличение числа контактов частиц между собой.

Анализ уравнения Муни показал, что реологические свойства хорошо описываются для типов дисперсных структур – РС, ННС и СНС-1 при  $\Theta \geq 0.45$ , а для типов структуры СНС-2 с  $0.45 \geq \Theta \geq 0.20$  при  $Z = 4$  и 5 и ВНС с  $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$  при  $Z = 6-8$  наблюдается резкое возрастание вязкости. Это связано с формированием при координационном числе  $Z = 3-5$  из дисперсных частиц первой тетраэдрической решетки (ТР) в пространстве и кубической решетки с  $Z = 6-8$ , а также существенным ростом числа контактов между частиц.

Максимальная концентрация дисперсного наполнителя до которой можно использовать уравнение Муни (5) зависит от плотности упаковки дисперсных частиц и при кубической упаковке шаров в объеме с  $\phi_m \sim 0.64$  об. д.,  $\phi_n$  составляет не более  $\sim 23$  об. %. Следует учитывать, что параметр  $\phi_m$  является функцией формы, размера, удельной поверхности, фракционного состава и распределения по размерам твердых частиц в полимерной матрице и его значение может изменяться в пределах от 0.05 до 0.90 об. д. [2].

Таким образом, описание зависимости вязкости ДНПКМ от содержания дисперсного наполнителя с учетом только параметра  $\phi_m$  ограничено типом структуры СНС-1 с тетраэдрической решеткой с  $Z = 3$  и соответствующим содержанием наполнителя  $\phi_n$ , т.е. содержание конкретного наполнителя для ДНПКМ в области ННС и СНС-1 технолог может рассчитать по уравнению (5) при известном значении параметра  $\phi_m$ .

Объемная доля дисперсного наполнителя является только составной частью обобщенного параметра структуры ДНПКМ, которая формирует гетерогенность в пространстве с образованием структуры свободного пространства, которое занимает полимерная матрица [5]. Однако  $\phi_m$  также представляется одним из важных структурных параметров, характеризующих фазу наполнителя, который используется при расчете обобщенных параметров и построении структуры полимерной матрицы (связующего) в ДНПКМ.

Нами предлагается для описания зависимости вязкости ДНПКМ во всем диапазоне concentra-

ций дисперсной фазы (до  $\varphi_m$ ) использовать обобщенную модель дисперсной структуры, ее описание в обобщенных и приведенных параметрах с делением полимерной матрицы на три функциональные составляющие ( $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ), каждая из которых, вносит свою долю вклада в течение (деформирование) системы, а также образование из дисперсных частиц различных типов решеток. В этом случае прослеживается количественная связь вязкости с обобщенными и приведенными параметрами обобщенной модели дисперсной структуры [14].

Таким образом, реологические свойства ДНПКМ зависят от сложной организации структуры полимерной матрицы в свободном пространстве (три составляющие –  $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ), а также от структуры дисперсного наполнителя (тип решетки) при разном его содержании.

Параметр  $\Theta$  можно рассчитать при разных значениях содержания дисперсного наполнителя  $\varphi_n$  с известным параметром его плотной упаковки –  $\varphi_m$ , при условии, что небольшая доля полимера в граничном слое ( $M$ ) в расчетах не учитывается:

$$\Theta = \left( \frac{\varphi_m - \varphi_n}{\varphi_m} \right) \text{ или } \Theta = (1 - \varphi_n / \varphi_m). \quad (6)$$

Для дисперсной системы на основе ПЭНП с стеклошариками марки ШСО-30 диаметром  $\sim 30$  мкм параметр  $M$  не превышает  $\sim 2\%$ .

Рассматривая конструкцию уравнения Муни (5) видно, что знаменатель дроби, входящей в экспоненту, соответствует обобщенному параметру дисперсной структуры  $\Theta$ .

Следовательно, на первом этапе построения структуры дисперсной системы от РС до СНС-1 доля вклада обобщенного параметра  $\Theta$  (непрерывная в объеме полимерная составляющая) в реологические свойства, согласно уравнению Муни (5), является определяющей.

Обобщенный параметр  $\Theta$  уменьшается с увеличением содержания дисперсной фазы и при определенном его значении достигается равенство отдельных составляющих полимерной матрицы –  $\Theta = B$ , а затем доля  $B$  становится больше  $\Theta$  и в этой области уравнение Муни неадекватно описывает зависимость относительной вязкости от содержания наполнителя.

Для СНС-2 и ВНС типов структур подвижность частиц при деформировании обеспечивается не столько долей полимерной матрицы  $\Theta$ , сколько долей полимерной матрицы  $B$ , которая не участвует в образовании полимерной прослойки между частицами. При этом, организация структуры из дисперсных частиц наполнителя и число касаний между ними в пространстве (коор-

динационное число  $Z$ ) приводит к формированию первой тетраэдрической с  $Z = 3, 4$  и  $5$ , а затем кубической решетки с  $Z = 6, 7$  и  $8$ , что способствует резкому повышению вязкости дисперсных систем.

Для этого случая при описании зависимости вязкости ДНПКМ от обобщенных параметров структуры необходимо учитывать параметр  $B$ , который можно рассчитать как:

$$B = [(1 - \varphi_n) / \varphi_m] f^3 \varphi_n, \quad (7)$$

где  $f^3 = (1 + 2\delta/d)$  – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя ( $\delta$ ) к диаметру ( $d$ ) дисперсных частиц. Поскольку в нашем случае доля  $M$  не превышает  $2\%$ , то параметр  $f^3 \approx 1$ .

На рис. 2 приведены зависимости обобщенных параметров структуры  $\Theta$  и  $B$  ДНПКМ от содержания  $\varphi_n$  при  $\varphi_m = 0.64$ .

На представленных на рис. 2 зависимостях  $\Theta$  и  $B = f(\varphi_n)$  можно выделить три характерные области с разными типами структур и соотношением  $\Theta/B$ : область 1 – параметр  $\Theta \gg B$  и образуются структуры ДНПКМ типа РС, ННС и СНС-1; область 2 – переходная с  $\Theta \approx B$ , структура типа СНС-2; область 3 –  $B > \Theta$ , тип структуры ВНС.

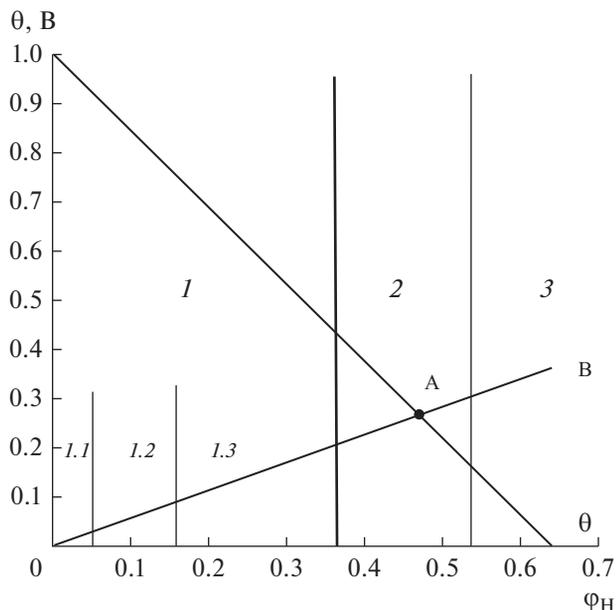
С увеличением концентрации наполнителя обобщенный параметр  $\Theta$  снижается с 1 до нуля, а  $B$  возрастает с 0 до 0.36 при  $\varphi_m = 0.64$  об. д.

О соотношении различных составляющих полимерной матрицы в ДНПКМ при увеличении содержания наполнителя можно судить по зависимости  $B/\Theta = f(1 - \Theta)$  (рис. 3).

Как видно из данных, представленных на рис. 3, в области 1 при небольшом содержании наполнителя доля обобщенного параметра  $B$  невелика и практически текучесть ДНПКМ определяет обобщенный параметр  $\Theta$ . В области 2 указанные обобщенные параметры  $B$  и  $\Theta$  сопоставимы по величине и только в области 3 обобщенный параметр  $B$  становится преобладающей величиной.

Таким образом, в соответствии с рис. 2 и 3 для систем РС, ННС и СНС-1 наибольший вклад в течение ДНПКМ осуществляет доля полимерной матрицы  $\Theta$ , которая составляет не менее 0.45 об. д. и значительно превышает значение  $B$ . До точки (А) параметр  $\Theta$  по величине превосходит параметр  $B$ , в точке (А) при концентрации дисперсной фазы 0.47 об. д. значение  $\Theta$  равно  $B$  ( $\sim 0.26$ ), а затем с увеличением содержания наполнителя более  $\sim 0.55$  об. д. –  $B > \Theta$ . Дальнейшее увеличение  $\varphi_n$  приводит к снижению значения  $\Theta$  с 0.25 до 0.0 и возрастанию доли  $B$  до максимального значения  $\sim 0.36$ .

Обобщенный параметр  $\Theta$  структуры ДНПКМ линейно связан с координационным числом  $Z$



**Рис. 2.** Зависимость обобщенного параметра  $\Theta$  и  $B$  в структуре ДНПКМ от содержания дисперсной фазы при  $\phi_m = 0.64$ .  
1.1 – РС; 1.2 – ННС; 1.3 – СНС-1; 2 – СНС-2; 3 – ВНС.

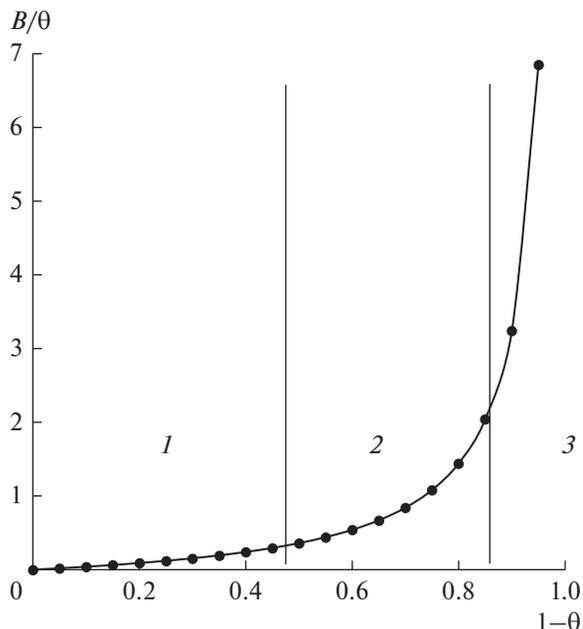
(рис. 4) и каждому типу упаковки частиц в объеме соответствует свой тип дисперсной структуры: ГР → РС, БК → ННС, ТР → СНС-1 и СНС-2; КР → ВНС [6].

При возрастании содержания дисперсной фазы формируется собственная структура дисперсного наполнителя, начиная с  $Z = 3$  – тетраэдрическая решетка, что соответствует типу дисперсной структуры СНС-1. Формирование квазинепрерывного каркаса из дисперсных частиц наполнителя при  $Z = 4$  и 5 и структур типа СНС-2 приводит к появлению предела текучести ДНПКМ, а далее образуется плотная кубическая решетка с  $Z = 6, 7, 8$  – тип структуры ВНС.

Для систем со структурой, в которой жесткие частицы наполнителя контактируют с большим числом ( $Z > 4$ ) окружающих частиц (СНС-2 и ВНС) характерно появление предела текучести и резкое повышение значения вязкости ДНПКМ [16].

Для построения зависимости между параметрами обобщенной модели структуры дисперсной среды и вязкостью ДНПКМ, которая охватывает описанные выше области соответствующих типов структур, можно расширить область применения уравнения (3).

Уравнение (3), описывает линейную зависимость вязкости разбавленной системы от содержания небольшого количества наполнителя. Для более концентрированных систем аналогичный подход позволяет вместо значения  $\eta_0$  принять



**Рис. 3.** Зависимость  $B/\Theta$  для ДНПКМ при  $\phi_m = 0.64$  от параметра  $(1 - \Theta)$ .

значение вязкости, соответствующее вязкости для системы типа РС.

Согласно модели Аррениуса [8] уравнение (3) в этом случае переходит в дифференциальное уравнение, имеющее решение в виде экспоненциальной функции (8):

$$\eta_{\text{rel}} = \exp(K\phi_n), \quad (8)$$

где  $\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{pc}}}$  – относительная вязкость дисперсной системы, а  $K$  – коэффициент пропорциональности, оцениваемый экспериментально и определяемый структурой дисперсно-наполненного полимерного материала.

В отличие от модели Эйнштейна (3) модель Аррениуса (8) учитывает взаимодействие частиц наполнителя при течении ДНПКМ в величине  $K$ , которая соответствует тангенсу угла наклона линейной аппроксимации зависимости  $\ln(\eta_{\text{rel}}) = f(\phi_n)$ , полученной экспериментально.

Однако в этих моделях не используются обобщенные параметры ДНПКМ и функциональное деление полимерной матрицы на три составляющие, которые определяют реологическое поведение дисперсных систем.

С учетом деления полимерной матрицы в ДНПКМ на три функциональные составляющие основным параметром, определяющим вязкость для структур в области 1 (рис. 2), т.е. для РС, ННС и СНС-1, является обобщенный параметр структуры  $\Theta$ .

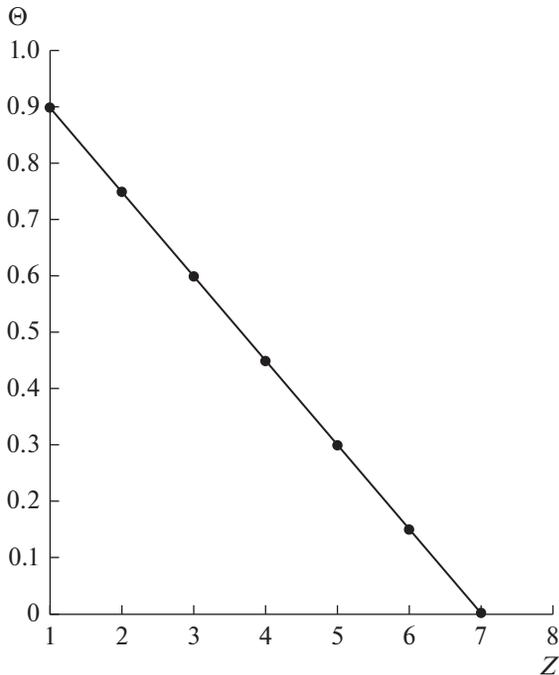


Рис. 4. Зависимость обобщенного параметра  $\Theta$  структуры ДНПКМ от координационного числа  $Z$ .

Тогда для этой области содержаний наполнителя и типа структур РС, ННС и СНС-1 (тип решетки – ГР, БК и ТР) реологическое уравнение можно записать с использованием обобщенного параметра  $\Theta$  и перевести в форму, удобную для графического представления в виде линейной зависимости:

$$\ln \eta_{rel} = K_1(1 - \Theta), \quad (9)$$

где  $K_1$  – коэффициент, определяемый экспериментально для структур дисперсных систем типа РС, ННС, СНС-1.

На рис. 5 в координатах уравнения (9) по экспериментальным данным работы [12] приведена зависимость натурального логарифма относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД, содержащего стеклянные микрошарики марки ШСО-30, от параметра  $(1 - \Theta)$ .

С учетом зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, можно на рис. 5 выделить три характерные области изменения вязкости в зависимости от типа структуры ДНПКМ.

Как следует из данных рис. 5 в области 1 для разбавленных РС ( $0.99 \geq \Theta \geq 0.90$ ), низко-наполненных ННС ( $0.90 \geq \Theta \geq 0.75$ ) и СНС-1 ( $0.75 \geq \Theta \geq 0.45$ ) систем эта зависимость является линейной, соответствующей уравнению (9) с тангенсом угла наклона, который определяет значение коэффициента  $K_1 \approx 2.0$

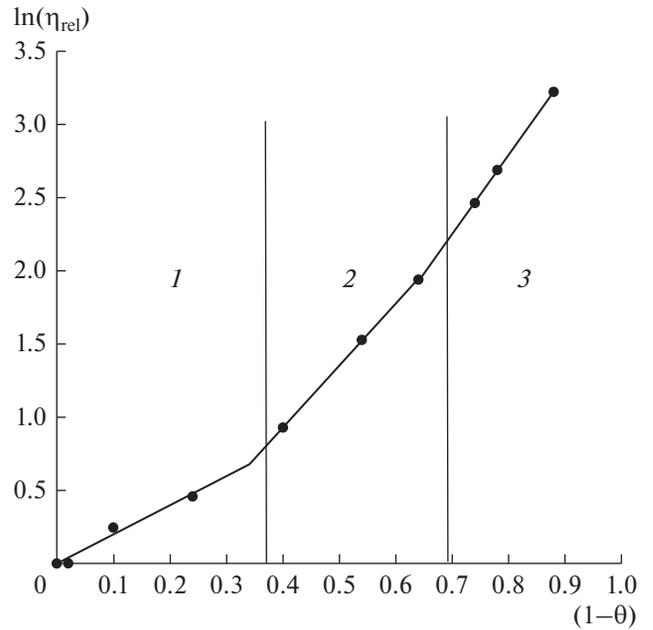


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД + ШСО-30 от параметра  $(1 - \Theta)$ .

Для ДНПКМ со структурой СНС-2 ( $0.45 \geq \Theta \geq 0.20$ ) зависимость также является линейной, однако тангенс угла наклона на данном участке существенно выше ( $K_2 \approx 4.25$ ). Это связано с тем, что для течения средне-наполненных систем с  $Z = 4$  и  $5$  (тетраэдрическая структура) необходимо разрушить решетчатую структуру (ТР) из частиц наполнителя, что соответствует возрастанию вязкости системы.

В области 3 при переходе к более совершенной плотной кубической упаковке частиц и типу структуры ВНС тангенс угла наклона зависимости и значение коэффициента возрастает до 5.4, причем  $K_3 > K_2$  (рис. 5).

Необходимо отметить, что в области 2 (рис. 2) определяющим фактором подвижности структуры ДНПКМ кроме параметра  $\Theta$  становится сопоставимый с ним по величине параметр  $B$ . Данное обстоятельство определяет характер течения расплава ДНПКМ и требует включения в реологическое уравнение двух параметров –  $\Theta$  и  $B$ :

$$\ln \eta_{rel} = K_2'(1 - \Theta)B, \quad (10)$$

где  $K_2' = 7.5$

Для участка зависимости в области 3 (рис. 3) вязкость расплава ДНПКМ для ВНС определяется долей полимерной матрицы  $B$ :

$$\ln \eta_{rel} = K_3'B, \quad (11)$$

где  $K_3' = 10.5$ .

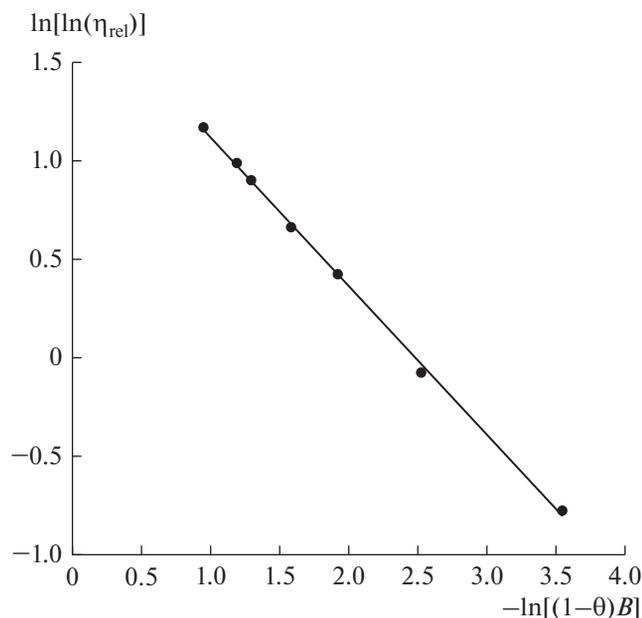


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости ДНПКМ от обобщенных параметров  $\Theta$  и  $B$  структуры в логарифмических координатах уравнения (12).

Вид зависимостей (8, 9, 10), соответствующих разным типам структур – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС отвечает единому подходу, связывающему в рамках модели Аррениуса (уравнение (8)) коэффициент относительной вязкости расплава ДНПКМ с обобщенными параметрами его структуры, что позволяет предложить уравнение для описания вязкости дисперсных систем с всеми типами структур от РС до ВНС с использованием обобщенных параметров  $\Theta$  и  $B$  во всем интервале содержаний дисперсного наполнителя – от  $\Phi_{мин}$  до  $\Phi_m$ .

При анализе возможных вариантов построения единой модели необходимо учитывать, формирование кластеров (агломератов) из случайно распределенных в пространстве полимерной матрицы частиц дисперсного наполнителя.

Известно, что распределение по размерам кластеров частиц, образованных в результате касаний, и распределения числа касаний в объеме носят фрактальный характер [17]. Известно, что распределение подобного типа хорошо описывается статистическим распределением Вейбулла [17], что позволяет связать относительную вязкость и обобщенные параметры структуры ДНПКМ в рамках данной статистической обобщенной модели:

$$\ln \eta_{rel} = K [(1 - \Theta) B]^n, \quad (12)$$

где  $K$  – коэффициент ( $K \approx 5.80$ )

Уравнение (12) позволяет установить связь относительной вязкости, характеризующей реоло-

гические свойства ДНПКМ, с параметрами и типом дисперсной структурой для РС, ННС, СНС и ВНС и соответствующими обобщенными параметрами структуры  $\Theta$  и  $B$  во всем интервале содержаний дисперсного наполнителя.

На рис. 6 приведена зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 в координатах уравнения (12).

Как видно из рис. 6, представленная зависимость относительной вязкости (уравнение (12)), адекватно описывает экспериментальные результаты для всех типов решеток, структур ДНПКМ и содержаний дисперсного наполнителя.

Тангенс угла наклона линейной зависимости, представленной на рис. 6 соответствует показателю степени  $n = 1.75$ .

Величина коэффициента множественной корреляции [18] для математической модели (уравнение (12)), представленной на рис. 6, равна 0,999, что демонстрирует ее адекватность для разбавленных, низко-, средне- и высоконаполненных дисперсных систем.

Представленная на рис. 1 экспериментальная зависимость относительной вязкости ДНПКМ от содержания стеклянных микрошариков (кривая 1) хорошо описывается во всем интервале концентраций дисперсного наполнителя зависимостью, рассчитанной (кривая 4) по уравнению (12).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены уравнения, описывающие связь обобщенной относительной вязкости расплавов наполненных полимеров с параметрами и типом структуры дисперсного наполнителя (ГР, БС, ТР и КР), структуры свободного пространства, построения полимерной матрицы (связующего) в виде трех составляющих ( $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ) для всех типов (РС, ННС, СНС и ВНС) структур в монолитных ДНПКМ.

Показано, что в области 1 для разбавленных, низко-наполненных и средне-наполненных систем (СНС-1) определяющее влияние на вязкость оказывает обобщенный параметр  $\Theta$ , для средне-наполненных систем (СНС-2) в области 2 – совместно обобщенные параметры  $\Theta + B$ , а для высоконаполненных систем (область 3) – обобщенный параметр  $B$ .

Установлено, что во всем исследованном диапазоне структур ДНПКМ (разбавленных, низко-, средне- и высоконаполненных систем), математическая модель, связывающая относительную вязкость с обобщенными параметрами структуры ДНПКМ, соответствует распределению Вейбулла и включает в себя в качестве аргументов параметры ДНПКМ –  $\Theta$  и  $B$ .

Следует отметить, что, работа имеет как теоретический характер, так и практическую направленность, поскольку применение обобщенного уравнения (12) в технологической практике позволит рассчитывать вязкость расплавов ДНПКМ с разными типами структур и содержаний наполнителя, что существенно сократит объем экспериментальных работ.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\Theta$	доля полимерной фазы-матрицы, формирующей прослойку между частицами наполнителя
$V$	доля полимерной фазы-матрицы, заполняющей объем между плотноупакованными частицами
$M$	доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях
$Z$	координационное число или число касаний частиц в единице объема
$k_p$	коэффициент плотности упаковки
$\delta$	толщина граничного слоя
$d$	размер частиц
$f^s$	коэффициент учитывающий отношение толщины граничного слоя к диаметру дисперсных частиц
$\varphi$	доля дисперсной фазы
$\eta$	вязкость
$K_e$	коэффициент формы частиц (коэффициент Эйнштейна)
$K$	коэффициент пропорциональности, соответствующий тангенсу угла наклона линейной аппроксимации экспериментальной зависимости логарифма относительной вязкости от параметров структуры

### ИНДЕКСЫ

m	максимальная доля
min	минимальная доля
n	объемная доля дисперсного наполнителя
p	объемная доля полимера
o	вязкость полимерной матрицы
rel	относительная вязкость

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. М.: Химия, 2004.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс / в кн. Полимерные композиционные материалы: струк-

тура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. С. 314.

3. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур / Пластические массы. 2020. № 1–2. С. 4.
6. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 1. С. 8.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 3. С. 18.
8. Ханпель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
9. Мошев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение неньютоновских суспензий. М.: Наука, 1990.
10. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
11. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016.
12. Kandyrin L.B., Kuleznev V.N. Dependence of viscosity on the composition of concentrated dispersions and the free volume concept of disperse systems // Advances in Polymer Science. 1992. V. 103. P. 103.
13. Физические и химические процессы при переработке полимеров / Кербер М.Л. и др. СПб: Научные основы и технологии, 2013.
14. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 19.
15. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // J. Colloid Sci. 1951. V. 6 № 2. P. 162.
16. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы // Коллоидный журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 3.
17. Кулак М.И. Фрактальная механика материалов. Минск: Вышэйшая школа, 2002.
18. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1991.

УДК 66.01.011

## ФИЗИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗУЕМОСТЬ И СИНТЕЗ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ<sup>1</sup>

© 2023 г. А. М. Цирлин\*

*Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН, г. Переславль-Залесский, Россия*

*\*e-mail: tsirlin@sarc.botik.ru*

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

В работе построена область физической реализуемости систем теплообмена в пространстве их термодинамических показателей: тепловой нагрузки, диссипации и коэффициента теплопроводности. Рассчитаны критерии термодинамического совершенства для типовых двухпоточных ячеек. Дано условие термодинамической эквивалентности теплообменных систем и предложен алгоритм построения многопоточной системы эквивалентной двухпоточному теплообменнику. Рассмотрены случаи переменной теплоемкости, изменения фазового состояния, и различной гидродинамики потоков. Учитываются ограничения на температуры всех или части потоков на входе и на выходе из системы теплообмена. Синтез предполагает выбор структуры контактов, величин свободных параметров потоков, распределения поверхностей контакта и тепловых нагрузок между двухпоточными теплообменными ячейками.

DOI: 10.31857/S0040357123040152, EDN: VEQGFT

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы теплообмена входят в большую часть технологий в химической, металлургической, пищевой промышленности и во многом от их организации зависит экономичность этих технологий. Теплообмен может быть периодическим, стационарным непрерывным, регенеративным, потоки могут иметь различное фазовое состояние и менять его в процессе теплообмена. Гидродинамика потоков также может отличаться (смещение и вытеснение в различных сочетаниях). Важным фактором, влияющим на синтез системы, является кинетика теплообмена – зависимость потока теплоты от температур контактирующих потоков. Наконец на температуры потоков, входящих в систему и ее покидающих, могут быть наложены ограничения, связанные с тем, что теплообменная система интегрирована с технологическим процессом [2].

Так, в процессе многоколонной ректификации технологические требования диктуют температуры и теплоемкости потоков, а в систему теплообмена могут быть включены теплообменные устройства колонн (куб и дефлегматор). Синтез такой системы при большом числе контактирующих потоков является сложной комбинаторной

задачей, решаемой численно, в ряде случаев с привлечением эвристических соображений [3].

В большинстве работ (см. [1]) критерий оптимальности носит технико-экономический характер, суммируя с выбранными весами капитальные и эксплуатационные затраты, а ограничения определяются характеристиками синтезируемой системы.

Использование технико-экономических критериев сопряжено с произволом в выборе коэффициентов, оценивающих эксплуатационные и капитальные затраты, в величине самих этих затрат, зависящих от стоимости материалов, монтажа конструкций и пр. Кроме того такой критерий не дает возможности использовать общие термодинамические закономерности.

В книге [4] использован эксергетический критерий оценки спроектированных теплообменных систем, сводящийся к минимизации потерь эксергии (работоспособной энергии). Такой подход позволил авторам сравнить несколько различных систем по фактическим потерям эксергии. Никакой процедуры оптимизации или синтеза систем по выбранному критерию при этом не предлагалось, но потери эксергии, пропорциональные производству энтропии в системе учитывали термодинамические закономерности.

В методах оптимизационной термодинамики [5–10] и др. решают задачи об оптимальном по

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-61-46013.

критерию минимума производства энтропии синтезе термодинамических систем при тех или иных ограничениях. Такой подход обоснован тем, что производство энтропии при заданной суммарной поверхности теплообмена (коэффициенте теплопередачи) и структуре системы монотонно возрастает с ростом тепловой нагрузки и, наоборот, при заданной тепловой нагрузке монотонно падает с ростом поверхности теплообмена. Значит в структуре, найденной по условию минимума необратимости, можно при заданной поверхности обеспечить максимум тепловой нагрузки, а при фиксированной нагрузке – минимум суммарной поверхности контакта, которая коррелирована со стоимостью системы.

Охарактеризуем структуру данной работы:

В первом разделе на примере простейшего теплообменника с двумя контактирующими телами и с двумя потоками вводятся термодинамические показатели оптимальности и удобная форма записи математической модели. Здесь же рассмотрена нижняя граница необратимости для теплообменника с двумя потоками, условия физической реализуемости двухпоточного теплообмена и приведены соотношения, определяющие необратимость процесса и коэффициент теплопередачи. Без вывода приведена сводка формул, связывающих параметры теплообмена для различной гидродинамики потоков.

Во втором разделе доказаны условия, при которых многopotочная система теплообмена термодинамически эквивалентна двухпоточной, и показано, что это обстоятельство позволяет сформулировать алгоритм синтеза многopotочной системы, соответствующей оптимуму термодинамических показателей.

Наконец, в последнем разделе дан пример синтеза теплообменной системы.

## ДВУХПОТОЧНЫЙ ТЕПЛООБМЕН

### *Непрерывный стационарный процесс*

Рассмотрим непрерывный процесс, при котором тепловой поток  $q$  в каждом сечении  $l$  теплообменника направлен от горячего потока с температурой  $T_+(l)$  к холодному с температурой  $T_-(l)$ . Температуры потоков на входе в теплообменник обозначим как  $T_+^{in}, T_-^{in}$ . Кинетику теплообмена будем предполагать в форме

$$\begin{aligned} q(T_+, T_-) &= Kz(T_+, T_-) > 0, \\ \partial z / \partial T_+ &> 0, \quad \partial z / \partial T_- < 0, \\ z(T_+, T_-) &= 0 \text{ при } T_+ = T_-. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $K(l) > 0$  – коэффициент теплопередачи, на участке от нуля до  $l$  пропорциональный поверхности контакта, а  $z$  – температурный множи-

тель, который непрерывен и дифференцируем по температурам.

Такая форма кинетики является достаточно общей и включает в себя Ньютоновскую, когда  $z$  равен разности температур, лучистый теплообмен, когда  $z$  равен разности четвертых степеней температур, теплообмен Фурье, когда  $z = 1/T_- - 1/T_+$  и др. В уравнении кинетики фигурирует коэффициент  $k$ .

При этом  $k(l) = \frac{dK}{dl} > 0$  – скорость роста коэффициента теплопередачи с ростом длины теплообменника, меняющейся от нуля до  $L$ . Под  $Q(l)$  будем понимать поток теплоты в Вт, передающийся от начального до текущего сечения  $l$ . Поток энтропии  $\sigma(l)$ , генерируется в системе на том же участке. Эту величину называют производством энтропии, ее размерность Вт/К.

Математическая модель процесса примет форму:

$$\begin{aligned} \frac{dT_+}{dl} &= -\frac{kz(T_+, T_-)}{W_+}, \quad \frac{dT_-}{dl} = \frac{kz(T_+, T_-)}{W_-}, \\ \frac{dQ}{dl} &= kz(T_+, T_-); \quad \frac{d\sigma}{dl} = kz(T_+, T_-) \left( \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right), \quad (2) \\ T_+(0) &= T_+^{in}, \quad T_-(0) = T_-^{in}, \quad Q(0) = 0, \quad \sigma(0) = 0. \end{aligned}$$

Здесь  $W_+, W_-$  – теплоемкости горячего и холодного потоков, каждая из которых равна произведению расхода потока на его удельную теплоемкость. Размерность этих теплоемкостей – Вт/К.

В двухпоточном теплообмене может быть использована организация процесса в форме противотока. Это приводит к тому, что знак производной  $dT_+/dl$  либо  $dT_-/dl$  в уравнениях (2) изменяется на противоположный. В первом случае  $Q$  – поток теплоты, передаваемой холодному, а во втором случае – отдаваемой горячим потоком (они одинаковы). Для противотока обе температуры либо растут, либо убывают с ростом  $Q$ .  $T_+^{in} = T_+(L)$  в первом и  $T_-^{in} = T_-(L)$  во втором случае. Именно противоток мы далее будем рассматривать.

Переход от  $l$  к новой независимой переменной  $Q$ , изменяющейся от нуля до  $\bar{Q} = Q(L)$ , сильно упрощает математическое описание. Система (2) с учетом противотока примет форму:

$$\begin{aligned} \frac{dT_+}{dQ} &= \frac{1}{W_+}, \quad \frac{dT_-}{dQ} = \frac{1}{W_-}, \\ \bar{\sigma} &= \int_0^{\bar{Q}} \left( \frac{1}{T_-(Q)} - \frac{1}{T_+(Q)} \right) dQ; \quad (3) \\ T_+(\bar{Q}) &= T_+^{in}, \quad T_-(0) = T_-^{in}. \end{aligned}$$

К этим уравнениям нужно добавить соотношение, определяющее скорость роста коэффици-

ента теплопередачи с тепловой нагрузкой. После деления  $dK/dl$  на  $dQ/dl$  получим:

$$\frac{dK}{dQ} = \frac{1}{z(T_+(Q), T_-(Q))}, \quad (4)$$

$$K(0) = 0 \Rightarrow \bar{K} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_+(Q), T_-(Q))}.$$

Таким образом, при переходе к независимой переменной  $Q$  температуры потоков меняются линейно при любой кинетике и не зависят друг от друга, а форма кинетики влияет только на значение коэффициента теплопередачи  $K$ . Сравнивать величины коэффициентов теплопередачи для разных  $z(T_+(Q), T_-(Q))$  нельзя, так как их размерность различна.

Вид зависимостей, подсчитанных по условиям (3), (4), показан на рис. 1.

### ГРАНИЦА РЕАЛИЗУЕМОСТИ ДВУХПОТОЧНОГО ТЕПЛООБМЕНА. ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКОВ

При заданных ограничениях на температуры потоков и их теплоемкости двухпоточный теплообменник характеризуется тремя термодинамическими показателями, определяющими его качество:

- тепловой нагрузкой  $\bar{Q}$ ,
- производством энтропии (необратимостью)  $\bar{\sigma}$ ,
- коэффициентом теплопроводности (поверхностью контакта)  $\bar{K}$ .

Эти показатели связаны друг с другом уравнениями (3), (4), так что имеется только одна степень свободы.

В качестве термодинамического критерия оптимальности может быть принято требование минимума функции этих трех показателей. Эта функция должна уменьшаться с ростом  $\bar{Q}$ , увеличиваться с ростом необратимости и коэффициента теплопередачи. В простейшем случае величины двух показателей фиксированы и оптимум ищется по оставшемуся. Ниже без вывода приведено решение задачи о минимальной необратимости теплообмена при заданных тепловой нагрузке и коэффициенте теплопередачи. А также даны соотношения между этими показателями, теплоемкостями и граничными температурами потоков для различной их гидродинамики.

### ИДЕАЛЬНЫЙ ДВУХПОТОЧНЫЙ ТЕПЛООБМЕННИК

В [18, 20] доказано, что при фиксированной тепловой нагрузке и коэффициенте теплопередачи существует нижняя граница необратимости

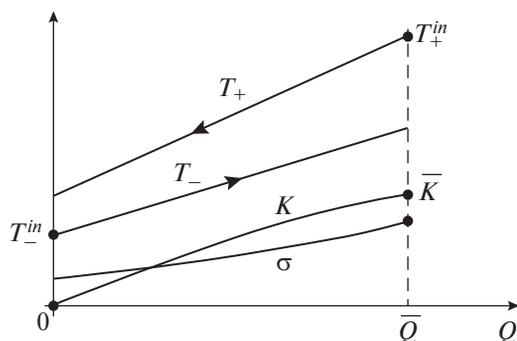


Рис. 1. Зависимость температур, производства энтропии и коэффициента теплопередачи от тепловой нагрузки.

двухпоточного теплообмена и эта граница может быть достигнута, если в любой точке контакта выполнены условия минимальной диссипации:

$$\frac{z^2(T_+, T_-)}{T_-^2 \frac{\partial z}{\partial T_-}} = \text{const.} \quad (5)$$

Для двухпоточного теплообмена при заданных тепловой нагрузке  $\bar{Q}$ , кинетике теплообмена  $q = k(T_+ - T_-)$  и суммарном коэффициенте теплопереноса  $\bar{K}$  из (5) вытекают следующие утверждения [21]:

**Утверждение 1:** Производство энтропии минимально, если отношение температуры холодного потока к температуре горячего в градусах Кельвина одинаково в любой точке контакта и равно  $m$ . Отношение производства энтропии в системе к ее коэффициенту теплопередачи не может быть меньше, чем правая часть следующего выражения:

$$\frac{\bar{\sigma}^*}{\bar{K}} \geq \frac{(1-m)^2}{m}. \quad (6)$$

Здесь

$$m = \frac{T_-^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}}} = 1 - \frac{W_+}{\bar{K}} \ln \frac{T_+^{\text{in}} W_+}{T_+^{\text{in}} W_+ - \bar{Q}} = 1 - \frac{W_+}{\bar{K}} \ln \frac{T_+^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}}}. \quad (7)$$

Неравенство (6) выделяет в пространстве термодинамических критериев область реализуемости теплообмена.

На этой границе при заданном значении двух критериев третий достигает своего предельного значения (диссипация и коэффициент теплопроводности минимальны, тепловая нагрузка максимальна).

Учитывая, что  $m = \frac{T_-^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}}}$ , можно выразить  $\bar{K}$  для идеального теплообменника через входные температуры и теплоемкости потоков:

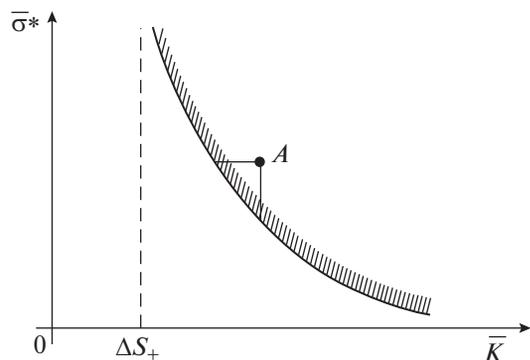


Рис. 2. Граница реализуемости двухпоточного теплообмена.

$$\bar{K} = \frac{W_+ T_+^{in} - \bar{Q}}{T_-^{in}} \ln \frac{T_-^{in} W_- + \bar{Q}}{T_-^{in} W_-}. \quad (8)$$

Утверждение 2: Оценки (6)–(8) достижимы в противоточном трубчатом теплообменнике, если отношение абсолютных температур потоков на входе обратно отношению их теплоемкостей (условия термодинамической согласованности).

Из уравнений (3) видно, что при этом отношении температур в любом сечении теплообменника постоянно.

Для краткости записи введем обозначение

$$N(\bar{Q}) = W_+ \ln \frac{T_+^{in}}{T_+^{out}}.$$

По своему физическому смыслу это разница между энтропией, поступающей в систему и покидающей ее с горячим потоком. Зависимость минимально-возможной диссипации от коэффициента теплопередачи примет вид:

$$\bar{\sigma}^*(\bar{Q}, \bar{K}) = \frac{N^2(\bar{Q})}{\bar{K} - N(\bar{Q})}. \quad (9)$$

Величина  $\bar{K}$  должна быть заведомо больше  $N(\bar{Q})$ .

Реализуемы только те теплообменники, для которых точка, соответствующая производству энтропии в теплообменнике и его коэффициенту теплопередачи, лежит выше границы, показанной на рис. 2.

В идеальном теплообменнике условия термодинамической согласованности определяют температуру и теплоемкость нагреваемого потока, если температура, теплоемкость греющего потока и тепловая нагрузка известны, и наоборот.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ БАЛАНСЫ ДВУХПОТОЧНОГО ТЕПЛООБМЕНА

Запишем уравнения термодинамических балансов двухпоточной ячейки.

1. Энергетические балансы для каждого потока:

$$T_+^{out}(W_+) = T_+^{in} - \frac{\bar{Q}}{W_+}, \quad T_-^{out}(W_-) = T_-^{in} + \frac{\bar{Q}}{W_-}. \quad (10)$$

2. Энтропийный баланс теплообменной ячейки:

– в режиме вытеснения и для любой гидродинамики, при которой температуры потоков непрерывно зависят от  $\bar{Q}$ , прирост потока энтропии для каждого из них (см. [14, 15]) для любой кинетики теплообмена и постоянном давлении равен:

$$\Delta\sigma_{+v} = W_+ \ln \frac{T_+^{out}}{T_+^{in}}, \quad \Delta\sigma_{-v} = W_- \ln \frac{T_-^{out}}{T_-^{in}}. \quad (11)$$

– в режиме смешения обмен теплотой происходит при постоянных температурах, равных температурам потоков на выходе, поэтому приросты сопряженных с ними потоков энтропии равны:

$$\Delta\sigma_{+s} = -\frac{\bar{Q}}{T_+^{out}}, \quad \Delta\sigma_{-s} = \frac{\bar{Q}}{T_-^{out}}. \quad (12)$$

Эта формула так же следует из (11) с помощью предельного перехода.

Кроме этого, нужно учесть производство энтропии за счет смешения каждого из потоков, поступающих в аппарат, с потоком в камере смешения, имеющем температуру, равную температуре на выходе. Это производство энтропии получено в [22] и равно для горячего и холодного потоков

$$\sigma_{m+} = W_+ \left( \frac{T_+^{in}}{T_+^{out}} - 1 - \ln \frac{T_+^{in}}{T_+^{out}} \right), \quad (13)$$

$$\sigma_{m-} = W_- \left( \frac{T_-^{in}}{T_-^{out}} - 1 - \ln \frac{T_-^{in}}{T_-^{out}} \right).$$

Эти слагаемые не отрицательны при различных температурах входного потока и потока на выходе. Производство энтропии за счет изменения параметров каждого потока равно сумме производства энтропии за счет изменения его температуры с производством энтропии за счет его смешения.

Условие термодинамического баланса определяет производство энтропии в теплообменнике как сумму приростов производства энтропии потоков

$$\bar{\sigma} = \Delta\sigma_+ + \Delta\sigma_- + \sigma_{m+} + \sigma_{m-}. \quad (14)$$

Прирост производства энтропии за счет теплообмена для горячего потока отрицателен, а для холодного положителен, при этом их сумма больше нуля.

Ниже в таблице приведены полученные из термодинамических балансов выражения, связывающие производство энтропии с тепловой нагрузкой, теплоемкостями потоков и коэффициентом теплопередачи для различных типов гидродинамики потоков. Отношение производства

**Таблица 1.** Термодинамические критерии двухпоточных теплообменников с различной гидродинамикой потоков

Гидродинамика потоков	$\bar{\sigma}$	$\bar{K}$
Смешение—смешение	$\frac{\bar{Q}}{T_-^{\text{out}}} - \frac{\bar{Q}}{T_+^{\text{out}}} + \sigma_{+m} + \sigma_{-m}$	$\frac{\bar{Q}}{T_+^{\text{out}} - T_-^{\text{out}}}$
Вытеснение—вытеснение (прямоток)	$W_+ \ln \frac{T_+^{\text{out}}}{T_+^{\text{in}}} + W_- \ln \frac{T_-^{\text{out}}}{T_-^{\text{in}}}$	$\frac{1}{B} \ln \frac{T_+^{\text{in}} - T_-^{\text{in}}}{T_+^{\text{in}} - T_-^{\text{in}} - B\bar{Q}}$
Смешен.(хол.) вытеснен.(гор.)	$\frac{\bar{Q}}{T_-^{\text{out}}} + W_+ \ln \frac{T_+^{\text{out}}}{T_+^{\text{in}}} + \sigma_{-m}$	$W_+ \ln \frac{T_+^{\text{in}} - T_-^{\text{out}}}{T_+^{\text{in}} - T_-^{\text{out}} - \bar{Q}/W_+}$
Смешен.(гор.) вытеснен.(хол.)	$W_- \ln \frac{T_-^{\text{out}}}{T_-^{\text{in}}} - \frac{\bar{Q}}{T_+^{\text{out}}} + \sigma_{+m}$	$W_- \ln \frac{T_+^{\text{out}} - T_-^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}} - T_-^{\text{in}} - \bar{Q}/W_-}$
Вытеснение—вытеснение (противоток)	$W_+ \ln \frac{T_+^{\text{out}}}{T_+^{\text{in}}} + W_- \ln \frac{T_-^{\text{out}}}{T_-^{\text{in}}}$	$\frac{1}{A} \ln \frac{T_+^{\text{out}} - T_-^{\text{in}} + A\bar{Q}}{T_+^{\text{out}} - T_-^{\text{in}}}$

энтропии  $\bar{\sigma}^*$  для идеального теплообменника к производству энтропии в теплообменнике с теми же коэффициентом теплопередачи и тепловой нагрузкой, найденному из (11) или (14), может служить показателем термодинамического совершенства процесса  $\eta \leq 1$ .

Отметим, что для любого термодинамического критерия оптимальности наилучшей организации двухпоточного теплообмена соответствуют точки, лежащие на границе реализуемости, построенной на рис. 2. Например, при замене противоточного режима на прямоточный при одинаковых тепловых нагрузках и тех же теплоемкостях, температуры горячего и холодного потока, а значит и производство энтропии не изменятся для любой кинетики. Величина же коэффициента теплопередачи, как нетрудно показать, вырастет и соответствующая такому режиму точка окажется выше границы реализуемости.

В том случае, когда один или оба контактирующих потока изменяют свое фазовое состояние, приведенные в таблице формулы справедливы, если в них найти предел при стремлении теплоемкости конденсирующегося или испаряющегося потока к бесконечности, а его температуру принять постоянной и равной температуре кипения/конденсации.

Рассмотрены следующие четыре типа гидродинамики потоков:

- Смешение—смешение.
- Смешение—вытеснение.
- Вытеснение—вытеснение (прямоток и противоток).

В таблице обозначено:

$$A = \frac{W_- - W_+}{W_+ W_-}, \quad B = \frac{W_- + W_+}{W_+ W_-},$$

$$\sigma_{+m} = W_+ \left( \frac{T_+^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}}} - 1 - \ln \frac{T_+^{\text{in}}}{T_+^{\text{out}}} \right),$$

$$\sigma_{-m} = W_- \left( \frac{T_-^{\text{in}}}{T_-^{\text{out}}} - 1 - \ln \frac{T_-^{\text{in}}}{T_-^{\text{out}}} \right).$$

Если в противоточном теплообменнике вытеснения теплоемкости потоков одинаковы, коэффициент теплопроводности

$$\bar{K} = \frac{\bar{Q}}{T_+^{\text{in}} - T_-^{\text{in}} - \frac{\bar{Q}}{W}}.$$

### ПОТОКИ С ПЕРЕМЕННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ

Теплоемкость потока может зависеть от его температуры. Для потоков жидкости или газа влияние температуры на теплоемкость обычно мало, но, если в процессе теплообмена пар конденсируется или жидкость испаряется, теплоемкость возрастает до бесконечности. Как правило теплоемкость моля жидкости больше, чем теплоемкость моля насыщенного пара. В соответствии с уравнениями (3) зависимость температуры холодного потока от тепловой нагрузки в случае его испарения имеет вид, показанный на рис. 3. Горизонтальный участок при температуре  $T_{-b}$  соответствует испарению. Прирост тепловой нагрузки на этом участке равен произведению расхода потока  $g_-$  на теплоту парообразования  $r$ . Поток энтропии, сопряженный с холодным потоком, вырос на величину  $\sigma_b = \frac{rg_-}{T_{-b}}$ .

Условия минимальной необратимости для ньютоновской кинетики как и для потоков с постоянной теплоемкостью требуют, чтобы отно-

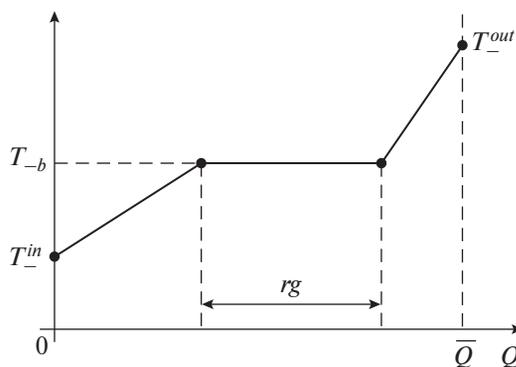


Рис. 3. Зависимость температуры испаряющегося потока от тепловой нагрузки.

шение температур контактирующих потоков было одинаково и равно  $m$  (для этого отношение их теплоемкостей должно быть равно  $1/m$ ) для любой  $Q$ . В частности, если холодный поток при некоторой температуре  $T_{-b}$  испаряется, то горячий должен на этом участке конденсироваться при температуре  $T_{-b}/m$ . Выполнить подобные требования сложно, но они дают ориентир, к которому надо стремиться при синтезе реальных теплообменников.

### МНОГОПОТОЧНЫЙ ТЕПЛОБМЕН

Задачи синтеза систем многопоточного теплообмена гораздо сложнее и разнообразнее, чем в случае теплообмена с двумя потоками.

### ИДЕАЛЬНАЯ МНОГОПОТОЧНАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОБМЕНА

В работе [11] рассмотрена задача о предельных возможностях теплообменной системы (“идеальный” теплообмен). Там найдено минимально возможное производство энтропии  $\sigma^*$  в системе с заданными значениями теплоемкостей и температурами горячих или холодных потоков на входе в систему и заданными суммарной тепловой нагрузкой и суммарным коэффициентом теплообмена. Показано, что для случая, когда поток теплоты пропорционален разности температур (ньютоновская кинетика), эта граница необратимости может быть достигнута, если в каждой точке контакта отношение абсолютных температур потоков одинаково, а их температуры на выходе из системы, если они не фиксированы, одинаковы для всех потоков (горячих или холодных).

Условия идеального теплообмена накладывают весьма жесткие требования на характеристики системы:

– каждая двухпоточная ячейка должна представлять собой противоточный теплообменник;

– отношения теплоемкостей горячего и холодного потока в ней должно быть равно отношению в градусах Кельвина температуры холодного потока на выходе из теплообменной ячейки к температуре горячего потока на входе в нее (“условия термодинамической согласованности”);

– это отношение и соответствующее ему минимально-возможное производство энтропии при фиксированных температурах и теплоемкостях  $W_i$  горячих потоков связаны с их температурами на входе  $T_i^0$  и суммарным коэффициентом теплообмена  $\bar{K}$  как:

$$\left. \begin{aligned} m &= 1 - \frac{1}{\bar{K}} \sum_{i=1}^n W_i (\ln T_{+i}^{\text{in}} - \ln T_+^{\text{out}}), \\ \sigma^* &= \bar{K} \frac{(1-m)^2}{m}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

– температура горячих потоков на выходе, как следует из условий энергетического баланса (10), равна:

$$T_+^{\text{out}} = \frac{\sum_{i=1}^k T_{+i}^{\text{in}} W_{+i} - \bar{q}}{\sum_{i=1}^k W_{+i}}, \quad (16)$$

– горячие потоки с начальными температурами, меньшими чем  $T_+^{\text{out}}$ , в системе теплообмена использовать не целесообразно.

Если часть горячих потоков конденсируется в процессе теплообмена, то в выражении для  $m$  (15) теплоемкость соответствующего слагаемого стремится к бесконечности. Присвоим конденсирующемуся потоку индекс “к” и найдем предел  $W_k (\ln T_k^{\text{in}} - \ln T_+^{\text{out}}) = W_k \left( \ln T_k^{\text{in}} - \ln \left( T_k^{\text{in}} - \frac{q_k}{W_k} \right) \right)$  при стремлении  $W_k$  к бесконечности. С использованием правила Лопиталя для раскрытия неопределенностей, находим, что

$$\lim_{W_k \rightarrow \infty} W_k \left( \ln T_k^{\text{in}} - \ln \left( T_k^{\text{in}} - \frac{q_k}{W_k} \right) \right) = \frac{q_k}{T_k^{\text{in}}} = \frac{g_k r_k}{T_{bk}}.$$

Здесь учтено, что температура  $T_k^{\text{in}}$  равна температуре конденсации, а тепловая нагрузка производится расхода на скрытую теплоту парообразования.

Таким образом, выражение для  $m$  при наличии конденсирующихся потоков переписывается в форме:

$$m = 1 - \frac{1}{\bar{K}} \left( \sum_{i \neq k} W_i (\ln T_i^{\text{in}} - \ln T_+^{\text{out}}) + \sum_k \frac{g_k r_k}{T_{bk}} \right). \quad (17)$$

Зависимость минимально возможной необратимости от коэффициента теплопередачи (граница термодинамической реализуемости теплооб-

менной системы) имеет тот же вид (9) что и для двухпоточного теплообмена, с той разницей, что

$$N = \sum_{i=1}^n W_i (\ln T_i^{\text{in}} - \ln T_+^{\text{out}}) + \sum_k \frac{g_k r_k}{T_{bk}}. \quad (18)$$

Физический смысл этой величины такой же, как и в двухпоточном теплообменнике. При любых дополнительных ограничениях точка, соответствующая параметрам теплообменной системы, отклоняется вверх от границы, так что условие (9) с учетом (18) выделяет термодинамически-реализуемые системы многопоточного теплообмена.

В реальных системах ограничения на параметры потоков не позволяют выполнить условия идеального теплообмена, поэтому далее рассмотрим синтез реальных систем. Условия идеального теплообмена при этом могут служить лишь “путеводной звездой”, подобно КПД Карно для тепловых машин, а величина отношения  $\bar{\sigma}^*$  к реальному производству энтропии в спроектированной системе — показателем ее термодинамического совершенства.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ

**Определение:** *Две системы теплообмена термодинамически эквивалентны, если у них значения всех трех критериев термодинамического совершенства:  $\bar{Q}, \bar{\sigma}, \bar{K}$ , одинаковы.*

В частности, многопоточная система теплообмена может быть эквивалентна двухпоточному теплообменнику. А так как термодинамические показатели двухпоточного теплообменника оптимальны на границе его реализуемости, то и эквивалентную ему многопоточную систему нужно стремиться приблизить к показателям эквивалентного ей двухпоточного на этой границе.

Как правило, при проектировании системы заданы температуры потоков на входе и на выходе из системы и их теплоемкости, а значит и тепловая нагрузка  $\bar{Q}$ . Требуется выбрать структуру контактов, коэффициенты теплопередачи (поверхности теплообмена) и тепловые нагрузки двухпоточных ячеек. Для эквивалентного теплообменника должны быть справедливы условия противотока

$$\frac{dT_+}{dQ} \frac{dT_-}{dQ} \geq 0, \quad (19)$$

где  $T_+(Q), T_-(Q)$  — температуры эквивалентных потоков.

Противоточный теплообмен для любой формы температурного коэффициента  $z(T_+, T_-)$  соответствует лучшему значению термодинамического показателя качества теплообмена. Это следует из таких общих соображений: пусть на некотором

интервале изменения тепловой нагрузки среднее значение  $z = \bar{z}$  задано. Тогда среднее значение функции  $1/z$ , характеризующее прирост  $K$  на этом интервале, в силу выпуклости этой функции минимально тогда, когда  $z = \bar{z}$ , т.е. константе. Температура холодного потока с ростом  $Q$  возрастает. Значению  $z$ , близкому к константе, соответствует для любой кинетики возрастание температуры  $T_+(Q)$ , т.е. режим противотока. Поэтому, при ограничениях на температуры и теплоемкости потоков термодинамические показатели такого теплообменника оптимальны.

Перечислим основные шаги синтеза системы:

1 шаг. Построение зависимостей температур горячего и холодного потоков в эквивалентном двухпоточном теплообменнике от тепловой нагрузки.

2 шаг. Оценка термодинамического совершенств эквивалентного теплообменника.

3 шаг. Если не все граничные температуры и теплоемкости потоков фиксированы, то “улучшение” показателей эквивалентного теплообменника за счет выбора свободных параметров потоков.

4 шаг. Выделение для построенных зависимостей “интервалов однородности”, каждому из которых соответствует одна или несколько параллельных двухпоточных ячеек. Расчет тепловых нагрузок и коэффициентов теплопроводности таких ячеек.

5 шаг. Исследование возможности уменьшения числа двухпоточных ячеек без существенного увеличения необратимости.

### ПРОФИЛИ ТЕМПЕРАТУР ПОТОКОВ В ЭКВИВАЛЕНТНОМ ТЕПЛООБМЕННИКЕ

Построим зависимости температур эквивалентных потоков от тепловой нагрузки  $Q$ , а затем покажем, что теплообменник с выбранными таким образом потоками и их теплоемкостями  $W_+(Q) = \frac{dT_+}{dQ}$ ,  $W_-(Q) = \frac{dT_-}{dQ}$  термодинамически эквивалентен многопоточной системе.

Для каждого значения температуры эквивалентного потока его теплоемкость равна суммарной теплоемкости холодных потоков, имеющих данную температуру. Будем называть *интервалом однородности* такой интервал значений тепловой нагрузки, для которых теплоемкость эквивалентного потока постоянна. На каждом интервале однородности температура потока линейно зависит от тепловой нагрузки. На границах интервала однородности либо один из потоков покидает систему или поступает в нее, либо один из потоков меняет свое фазовое состояние и его теплоемкость изменяется.

Упорядочим холодные потоки многопоточной системы по величине их температуры на входе, так что  $T_{-1}^{in} < T_{-2}^{in} < T_{-3}^{in} < \dots$  и построим зависимость  $T_-(Q)$ .

– при  $Q = 0$   $T_-(0)$  равна самой низкой из температур холодных потоков на входе в систему  $T_{-1}^{in}$ , а теплоемкость, определяющая в соответствии с уравнением (3) наклон на первом интервале, равна  $W_{-1}$ . Первый интервал заканчивается, когда температура  $T_-$  станет равна  $T_{-2}^{in}$ ;

– на втором интервале к первому потоку “присоединяется” второй и теплоемкость становится равной  $W_{-1} + W_{-2}$ . Он заканчивается либо тогда, когда температура объединенного потока достигнет температуры  $T_{-3}^{in}$ , либо когда эта температура станет равна заданной температуре выхода из системы первого или второго из холодных потоков. В первом случае “присоединяется” третий поток и теплоемкость возрастает, во втором на следующем третьем интервале теплоемкость будет равна суммарной теплоемкости оставшихся потоков.

Такая процедура продолжается до тех пор, пока температура  $T_-(Q)$  не достигнет самой высокой температуры холодных потоков на выходе из системы. Эта же точка определяет величину  $\bar{Q}$ .

Упорядочим горячие потоки по величине их температуры на входе в систему так, что  $T_{+1}^{in} > T_{+2}^{in} > T_{+3}^{in} > \dots$  и построим температуру  $T_+(Q)$ , начиная с  $Q = \bar{Q}$  до нуля:

– при  $Q = \bar{Q}$  температура  $T_+(Q) = T_{+1}^{in}$ , а теплоемкость на первом интервале равна теплоемкости первого из горячих потоков.

Будем называть интервал значений тепловой нагрузки *интервалом однородности* для потока, если на этом интервале теплоемкость эквивалентного потока постоянна. Для системы интервалы однородности соответствует постоянства теплоемкостей обоих контактирующих потоков.

– первый интервал однородности горячего потока заканчивается, когда температура  $T_+(Q)$  в соответствии с уравнением (3) окажется равной  $T_{+2}^{in}$ . В этой точке к первому потоку “присоединяется” второй и теплоемкость эквивалентного потока на втором интервале становится равной суммарной теплоемкости двух первых;

– второй интервал заканчивается либо тогда, когда температура объединенного потока достигнет температуры  $T_{+3}^{in}$ , либо когда эта температура станет равна заданной температуре выхода из системы первого или второго из горячих потоков. В первом случае “присоединяется” третий поток и теплоемкость возрастает, во втором на следующем третьем интервале теплоемкость будет равна суммарной теплоемкости оставшихся потоков.

Такое построение продолжается до  $Q = 0$ . Если  $T_+(0) > T_-(0)$ , то система реализуема и горячие потоки с  $T_{+i}^{in} < T_+(0)$  следует исключить из системы. Если  $T_+(0) < T_-(0)$ , то система не реализуема и в нее следует добавить горячие потоки.

Таким образом, теплоемкость каждого из эквивалентных потоков при фиксированной температуре равна суммарной теплоемкости потоков, входящих в эквивалентный холодный и горячий потоки и имеющих данную температуру. Если в состав эквивалентного потока войдет поток, изменяющий свое фазовое состояние, то на участке испарения/конденсации температура эквивалентного потока постоянна. Отметим, что построение каждой из температур эквивалентных потоков происходит независимо и определяется только граничными температурами и теплоемкостями горячих и холодных потоков системы.

Докажем, что полученный с помощью такого построения двухпоточный теплообменник для любой кинетики удовлетворяет условиям эквивалентности многопоточной системе, при условии, что в этой системе гидродинамика потоков в любой точке контакта соответствует противотоку с идеальным вытеснением.

Действительно, величина суммарного потока передаваемой теплоты  $Q = \bar{Q}$  в многопоточной системе определена суммарным изменением энтальпии холодных потоков. И она совпадает с величиной  $Q = \bar{Q}$  в эквивалентном двухпоточном теплообменнике, так как на каждом интервале подводимый поток теплоты в двухпоточном теплообменнике равен сумме потоков теплоты, подводимой в этом диапазоне изменения температур к холодным потокам многопоточной системы.

Производство энтропии в двухпоточном теплообменнике

$$\bar{\sigma} = \int_0^{\bar{Q}} \left( \frac{1}{T_-(Q)} - \frac{1}{T_+(Q)} \right) dQ \quad (20)$$

так же совпадает с производством энтропии в многопоточной системе, так как температуры потоков на каждом интервале совпадают с температурами потоков в многопоточной системе.

Наконец, коэффициент теплопередачи эквивалентного теплообменника

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_-(Q), T_+(Q))} \quad (21)$$

равен суммарному коэффициенту теплопередачи многопоточной системы в силу равенства температур контактирующих потоков для каждого значения  $Q$ . При этом на каждом интервале изменения тепловой нагрузки температурный множитель  $z(T_+, T_-)$  может иметь различную форму.

Иногда по условиям задачи тепловая нагрузка многопоточной системы определена изменением энтальпии не холодных, а горячих потоков. В этом случае процедура построения температур эквивалентных потоков в эквивалентном теплообменнике начинается с построения  $T_+(Q)$ , а в остальном ничем не отличается от изложенной выше.

### ВЫБОР СВОБОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКОВ

Если некоторые из параметров потоков (их расходы, температуры на входе или выходе ...) не фиксированы, то их можно выбирать, исходя их оптимума термодинамического показателя. Например, пусть задан суммарный поток теплоты  $\bar{Q}_1$  на первом интервале подогрева холодного потока, выходящими из системы горячими. Нужно распределить эти тепловые нагрузки между параллельными теплообменниками так, чтобы производство энтропии в системе было минимально. Это соответствует тому, что поток энтропии, покидающий систему вместе с горячими потоками

$$\sigma_+^{\text{out}} = \sum_j W_j \ln(T_{+j}^{\text{in}} - Q_j/W_{+j})$$

был максимален при условии  $\sum_j Q_j = \bar{Q}_1$ .

Условия оптимальности этой задачи, полученные из требования стационарности по  $Q_j$  соответствующей ей функции Лагранжа, приводят к требованию равенства температур всех горячих потоков на выходе системы. Обозначим эту общую температуру как  $T_+^{\text{out}}$ . Нетрудно показать, что

$$T_+^{\text{out}} = \frac{\sum_j W_{+j} T_{+j}^{\text{in}} - \bar{Q}_1}{\sum_j W_{+j}}, \quad Q_j = W_{+j}(T_{+j}^{\text{in}} - T_+^{\text{out}}). \quad (22)$$

Если температуры всех горячих потоков на выходе свободны, в оптимальном случае их нужно выбирать одинаковыми.

Тот факт, что двухпоточный теплообменник термодинамически эквивалентен многопоточной системе, позволяет при синтезе системы выбирать свободные переменные так, чтобы оптимизировать термодинамические показатели этого теплообменника (приблизить его к термодинамически согласованному противоточному теплообменнику вытеснения), а затем найти такую структуру контактов и распределение коэффициентов теплопередачи между двухпоточными ячейками системы, которые соответствовали бы эквивалентному теплообменнику.

Отметим, что построение температур в таких же координатах производят в "пинч-анализе" [23–25] без постановки задач оптимизации на основе эвристических соображений.

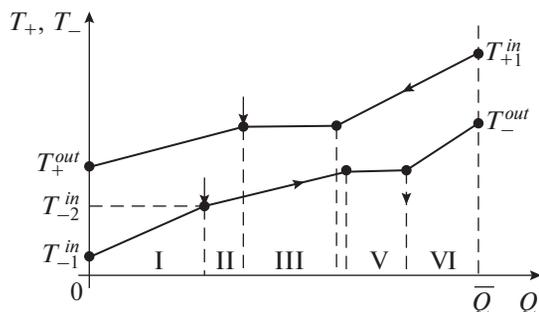


Рис. 4. Зависимости от тепловой нагрузки температур эквивалентных потоков (римскими цифрами занумерованы интервалы однородности).

### СИНТЕЗ МНОГОПОТОЧНОЙ СИСТЕМЫ

Разобьем весь диапазон изменения тепловой нагрузки  $[0, \bar{Q}]$  на *интервалы однородности*. В каждом таком  $v$ -м интервале теплоемкости контактирующих потоков постоянны и заданы. Температуры эквивалентных потоков на границах каждого интервала однородности  $T_{+v}^{\text{in}}, T_{-v}^{\text{in}}$  известны (рис. 4). Эквивалентная система на интервале однородности реализуется параллельными друг другу двухпоточными ячейками, число которых равно минимальному из числа холодных либо горячих потоков, входящих в эквивалентные потоки на этом интервале

При синтезе многопоточной системы, эквивалентной двухпоточному теплообменнику, следует выполнить следующие условия:

- Температуры потоков на входе в каждую двухпоточную теплообменную ячейку, соответствующую  $v$ -му интервалу однородности, должны быть равны  $T_{+v}^{\text{in}}, T_{-v}^{\text{in}}$ .

- Отношение теплоемкостей холодного и горячего потоков в каждой теплообменной ячейке, соответствующей  $v$ -му интервалу однородности, должно быть равным отношению теплоемкостей эквивалентных потоков  $\frac{W_-}{W_+}$  на этом интервале.

Эти условия эквивалентности позволяют построить многопоточную систему с теми же показателями, что и двухпоточный теплообменник в следующей последовательности:

1. На первом интервале однородности для каждого из холодных потоков определяют температуру на входе в ячейку контактирующего с ним горячего потока и его расход (теплоемкость) из второго условия эквивалентности. Тепловую нагрузку для каждой из теплообменных двухпоточных ячеек находят как произведение теплоемкости любого из потоков на разность его температур.

Знание теплоемкостей и температур контактирующих потоков позволяет вычислить коэффи-

коэффициент теплопередачи ячейки при известной кинетике теплообмена по формуле (3).

2. Повторяют ту же процедуру для второго интервала однородности и т.д.

Таким образом получают “первичные” структуру и распределение тепловых нагрузок и коэффициентов теплопередачи для многопоточной системы.

### ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОВЕРШЕНСТВА И УМЕНЬШЕНИЕ ЧИСЛА ДВУХПОТОЧНЫХ ЯЧЕЕК

По теплоемкостям и температурам потоков на входе и выходе полученной системы вычисляют суммарное производство энтропии и сравнивают с производством в идеальной системе теплообмена с той же тепловой нагрузкой и суммарным коэффициентом теплопроводности.

Следующий шаг – уменьшение числа двухпоточных ячеек при минимальном увеличении необратимости. Это можно сделать за счет слияния последовательных ячеек, если теплоемкости контактирующих в них потоков мало отличаются друг от друга. Коэффициенты теплопроводности и тепловые нагрузки при таком слиянии суммируются, а необратимость возрастает. Например, на рис. 4 четвертому интервалу однородности соответствует очень малая тепловая нагрузка и он может быть объединен с третьим, либо пятым интервалом. Предельную величину прироста необратимости можно выбрать заранее.

### ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА СИСТЕМ

Пример 1. Четырехпоточный теплообменник без испарения/конденсации.

Рассмотрим систему с двумя горячими и двумя холодными потоками. Исходные данные:

№	$T_i^{in}$ , К	$W_i$ , Вт/К	$T_j^{in}$ , К	$T_j^{out}$ , К	$W_j$ , Вт/К	$Q_j$ , Вт
1	460	100	350	400	200	10000
2	360	150	300	340	150	6000

1. Потребная теплота:

$$Q_- = \bar{Q} = W_{1-}(T_{1-}^{out} - T_{1-}^{in}) + W_{2-}(T_{2-}^{out} - T_{2-}^{in}) = 200 \times 50 + 150 \times 40 = 16000 \text{ Вт.}$$

2. Температура горячих потоков на выходе согласно выражению (22):

$$T_+^{out} = \frac{100 \times 460 + 150 \times 360 - 16000}{100 + 150} = 336 \text{ К.} \quad (23)$$

3. Производство энтропии в системе, где нет потоков, меняющих свое фазовое состояние, согласно (10):

$$\begin{aligned} \sigma^0 &= \sum_i W_i (\ln T_+^{out} - \ln T_i^{in}) + \\ &+ \sum_j W_j (\ln T_j^{out} - \ln T_j^{in}) = \\ &= 100 \ln \frac{336}{460} + 150 \ln \frac{336}{360} + 200 \ln \frac{400}{350} + \\ &+ 150 \ln \frac{340}{300} = 3.76 \text{ Вт/К.} \end{aligned} \quad (24)$$

4. Расчет точек изменения теплоемкостей (узловых) и интервалов однородности на кривых температур эквивалентных потоков.

Значение  $T_+(0) = T_{1+}^{in} = 460$  К. Ближайшая узловая точка на этой кривой соответствует температуре  $T_{2+}^{in}$  и равна 360 К, а соответствующее ей значение теплоты, переданной первым горячим потоком (только он участвует в теплообмене),  $Q = Q_1 = W_1(460 - 360)100 \times 100 = 10000$  Вт. Конечное значение температуры  $T_+(\bar{Q})$  согласно (26) равно 336 К. После первой узловой точки в теплообмене участвуют оба горячих потока их теплоемкость  $W_{2+} = 100 + 150 = 250$  Вт/К.

Начальное значение кривой  $T_-(0) = T_{1-}^{out}$ . Ближайшая узловая точка соответствует максимальному значению из температур  $T_{1-}^{in}$  и  $T_{2-}^{out}$ . В нашем примере эта температура равна  $T_{1-}^{in} = 350$  К. Соответствующее значение тепловой нагрузки равно  $Q_2 = W_{1-}(T_{1-}^{out} - T_{1-}^{in}) = 200 \times 50 = 10000$  Вт. После этой точки первый из холодных потоков не участвует в теплообмене. Кривая  $T_-(Q)$  испытывает вертикальный скачок до 340 К.

Следующая узловая точка соответствует температуре  $T_{2-}^{out} = 340$  К. На участке от  $Q = 10000$  Вт до  $Q = 16000$  Вт. В теплообмене участвует только второй холодный поток.

Зависимости  $T_+(Q), T_-(Q)$  показаны на рис. 5.

Таким образом можно выделить два интервала однородности на оси абсцисс: от нуля до  $Q = 10000$  Вт и от  $Q = 10000$  Вт до  $Q = 16000$  Вт. На первом интервале контактируют первый горячий и первый холодный поток, на втором – оба горячих и второй холодный поток. Соответствующая схема теплообмена представлена на рис. 6.

5. Найдем величины коэффициентов теплообмена для каждого из интервалов однородности в предположении противоточного теплообмена по формуле (4).

Для первого интервала:

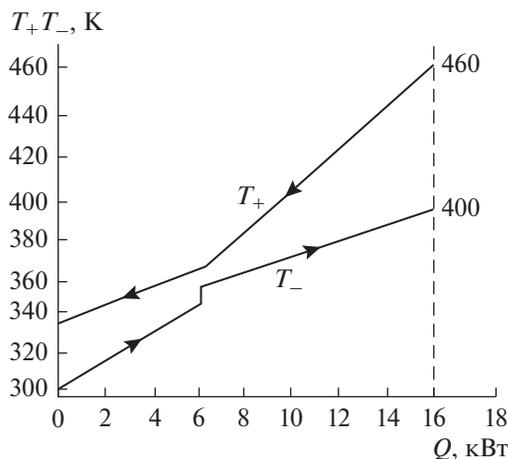


Рис. 5. Зависимости  $T_+(Q), T_-(Q)$  температур эквивалентных потоков от тепловой нагрузки.

$$A = \frac{200 - 100}{100 \times 200} = 0.005,$$

$$K_1 = 200 \ln \frac{460 - 400}{360 - 350} = 358 \text{ Вт/К.}$$

Для второго интервала:

$$A = \frac{150 - 250}{150 \times 250} = -\frac{1}{375},$$

$$K_2 = -375 \ln \frac{360 - 340}{336 - 300} = 220 \text{ Вт/К.}$$

6. Знание суммарного коэффициента теплообмена  $\bar{K} = K_1 + K_2 = 578 \text{ Вт/К}$  позволяет рассчитать минимально-возможное производство энтропии  $\sigma^*$  по формуле (15) и оценить степень термодинамического совершенства построенной системы:

$$m = 1 - \frac{1}{578} \left( 100 \ln \frac{460}{336} + 150 \ln \frac{360}{336} \right) = 0.928,$$

$$\sigma^* = 578 \frac{(1 - 0.928)^2}{0.928} = 3.22, \quad \eta = \frac{3.22}{3.76} = 0.86.$$

Система состоит из трех двухпоточных ячеек. Первый горячий поток проходит через две ячейки последовательно, а второй только через третью. Второй холодный поток разветвляется между второй и третьей ячейками так, чтобы отношения теплоемкостей горячего и холодного потока в каждой из этих ячеек были одинаковы. Так что

$$W_{21} = W_{2-} \frac{W_{1+}}{W_{1+} + W_{2+}} = 150 \frac{100}{100 + 150} = 60 \text{ Вт/К,}$$

$$W_{22} = W_{2-} \frac{W_{2+}}{W_{1+} + W_{2+}} = 150 \frac{150}{100 + 150} = 90 \text{ Вт/К.} \quad (25)$$

В каждой ячейке реализуется противоточный теплообмен (см. рис. 6).

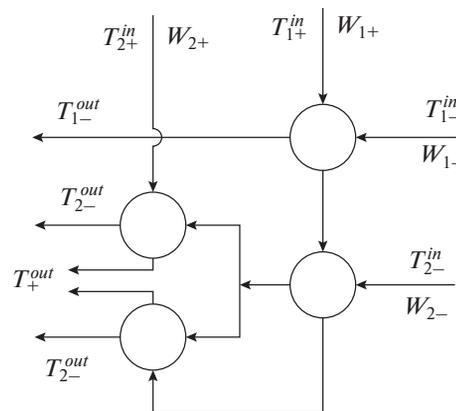


Рис. 6. Структура оптимальной системы теплообмена без конденсации.

Пример 2. Четырехпоточный теплообменник с конденсацией.

Рассмотрим систему из примера 1, с одним изменением: первый горячий поток поступает в виде насыщенного пара, при температуре конденсации со следующими характеристиками

$$T_{1+}^{\text{in}} = 460 \text{ К}, \quad r_{1+} = 833 \text{ КДж/кг},$$

$$g_{1+} = 0.012 \text{ кг/с}, \quad W_{1+} = 36.2 \text{ Вт/К.}$$

Поскольку один горячий поток в процессе теплообмена конденсируется, его можно представить как три потока: поток жидкости с температурой на выходе равной температуре конденсации, конденсирующийся насыщенный пар и поток перегретого пара с начальной температурой, равной температуре конденсации. Таблица расчетных горячих потоков будет иметь следующий вид:

Расчеты будем проводить в той же последовательности, как в примере 1:

№	$T_{j+}^{\text{in}}, \text{ К}$	$W, \text{ Вт/К}$	$g_{i+}, \text{ кг/с}$
1	460	—	0.012
2	460	36.2	—
3	360	150	—

1. Потребная теплота:

$$Q_- = \bar{Q} = W_{1-}(T_{1-}^{\text{out}} - T_{1-}^{\text{in}}) + W_{2-}(T_{2-}^{\text{out}} - T_{2-}^{\text{in}}) =$$

$$= 200 \times 50 + 150 \times 40 = 16000 \text{ Вт.}$$

2. Температура горячих потоков на выходе согласно выражению (16):

$$T_+^{\text{out}} =$$

$$\frac{833 \times 12 + 36.2 \times 460 + 150 \times 360 - 16000}{36.2 + 150} = 347.6 \text{ К.} \quad (26)$$

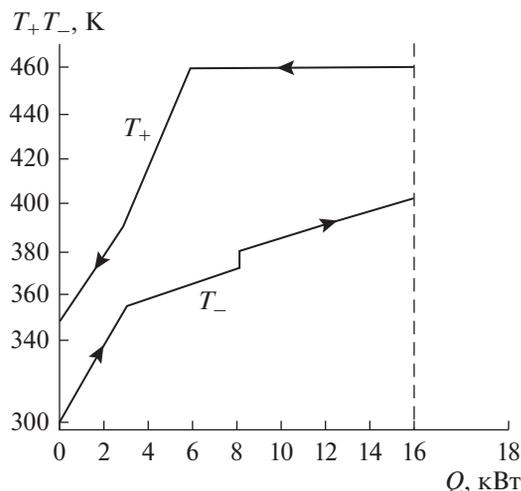


Рис. 7. Зависимости  $T_+(Q), T_-(Q)$  температур эквивалентных потоков от тепловой нагрузки.

3. Производство энтропии в системе, с учетом конденсирующегося потока равно:

$$\begin{aligned} \sigma^0 &= -\frac{gI_1}{T_{1+}^{in}} + \sum_i W_i (\ln T_{i+}^{out} - \ln T_{i+}^{in}) + \\ &+ \sum_j W_j (\ln T_{j-}^{out} - \ln T_{j-}^{in}) = \\ &= -\frac{10000}{460} + 36.2 \ln \frac{347.6}{460} + 150 \ln \frac{347.6}{360} + \\ &+ 200 \ln \frac{400}{350} + 150 \ln \frac{340}{300} = 8.04 \text{ Вт/К.} \end{aligned} \quad (27)$$

4. Расчет узловых точек и выделение интервалов однородности на кривых температур эквивалентных потоков:

Значение  $T_+(0) = T_{1+}^{in} = 460$  К. Ближайшая узловая точка на этой кривой соответствует концу горизонтального участка конденсации, соответствующая ей точка на оси абсцисс равна 10000 Вт. В теплообмене участвует только конденсирующийся поток и первый холодный.

На следующем интервале конденсат с теплоемкостью  $W_{1+} = 36.2$  контактирует с холодным потоком, пока температура конденсата не опустится до 360 К. При этом он передает теплоту равную  $\delta q = 3620$  Вт, нагревая холодный поток на 24.1 К, с 315.9 до 340 К.

На последнем интервале горячие потоки объединяются, так что их суммарная теплоемкость оказывается равной  $W_+ = 36.2 + 150 = 186.2$  Вт/К. Они охлаждаются до  $T_+^{out} = 347.6$  К, нагревая холодный поток с 300 до 315.9 К.

Начальное значение кривой  $T_-(0) = T_{1-}^{out}$ . Ближайшая узловая точка соответствует начальной температуре первого из холодных потоков 350 К.

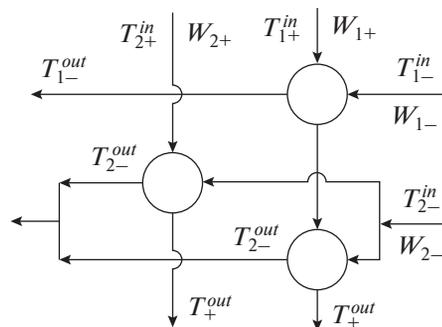


Рис. 8. Структура системы теплообмена с конденсацией потока.

При  $Q = 10000$  температура контакта холодного потока снижается до 340 К и далее второй холодный поток контактирует на втором интервале с одним, а на последнем, третьем с двумя горячими, причем его теплоемкости в соответствии с условиями эквивалентности равны:

$$\begin{aligned} W_{21} &= 150 \frac{36.2}{186.2} = 29.2 \text{ Вт/К,} \\ W_{22} &= 150 \frac{150}{186.2} = 120.8 \text{ Вт/К.} \end{aligned}$$

Зависимости  $T_+(Q), T_-(Q)$  показаны на рис. 7. Структура системы теплообмена показана на рис. 8. В первом теплообменнике реализуется режим конденсации для горячего и вытеснения для холодного потоков, а в последующих ячейках режим вытеснения с противотоком.

5. Найдем величины коэффициентов теплообмена для каждого из интервалов однородности с учетом конденсации на первом и противоточного теплообмена на втором и третьем интервалах однородности по формуле (4):

Для первого интервала:

$$K_1 = 200 \ln \frac{460 - 350}{460 - 350 - \frac{10000}{200}} = 121 \text{ Вт/К.}$$

Для второго интервала:

$$\begin{aligned} A &= \frac{150 - 36.2}{36.2 \times 150} = \frac{1}{48}, \\ K_2 &= 48 \ln \frac{460 - 340}{360 - 315.9} = 48.05 \text{ Вт/К.} \end{aligned}$$

Для третьего интервала

$$\begin{aligned} A &= \frac{150 - 186.2}{186.2 \times 150} = -\frac{1}{772}, \\ K_3 &= -772 \ln \frac{360 - 315.9}{347.6 - 300} = 59 \text{ Вт/К.} \end{aligned}$$

Зависимость температур контактов от тепловой нагрузки показана на рис. 7.

6. Знание суммарного коэффициента теплообмена  $\bar{K} = K_1 + K_2 + K_3 = 228$  Вт/К позволяет рассчитать минимально-возможное производство энтропии  $\sigma^*$  по формуле (17) и оценить степень термодинамического совершенства построенной системы:

$$m = 1 - \frac{1}{228} \left( 36.2 \ln \frac{460}{347.6} + 150 \ln \frac{360}{347.6} + \frac{12 \times 833}{460} \right) = 0.84,$$

$$\sigma^* = 228 \frac{(1 - 0.84)^2}{0.84} = 6.95,$$

$$\eta = \frac{6.95}{8.04} = 0.861.$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введены термодинамические показатели для оценки теплообменных систем. Доказано, что при заданной тепловой нагрузке значения показателя необратимости и коэффициента теплопроводности взаимосвязаны и ограничены. Построена граница физической реализуемости систем и показано, что оптимальным значениям показателей соответствуют их значения, лежащие на этой границе. Дано определение термодинамически эквивалентных теплообменных систем и на базе этого понятия предложен алгоритм синтеза систем многопоточного теплообмена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И.* Синтез оптимальных систем простых ректификационных колонн с рекуперацией тепла // Докл. РАН. 2015. Т. 461. № 2. С. 189–192. *Ostrovskii G.M., Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I.* Synthesis of Optimal Systems of Simple Distillation Columns with Heat Recovery // Doklady Chemistry. 2015. V. 461. Part 1. P. 89–92.
2. *Зиятдинов Н.Н., Островский Г.М., Емельянов И.И.* Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 184–193. *Ziyatdinov N.N., Ostrovskii G.M., Emel'yanov I.I.* Designing a Heat Exchange System upon the Reconstruction and Synthesis of Optimal Systems of Distillation Columns // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. P. 178–187.
3. *Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Perov V.L.* Mathematical foundations of computeraided design of chemical plants. *Ximiya*, 1979.
4. *Brodjanskiy V.M., Fratsher V., Mikhalek K.* Exergy methods and its applications. Moscow: Energoatomizdat, 1988.
5. *Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S., Szwasz Z., Tsirlin A.M.* Thermodynamic. Optimization of Finite Time Processes. Wiley Chichester. 1999.
6. *Tsirlin A.M., Mironova W.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A.* Finite-time thermodynamics: Conditions of minimal dissipation for thermodynamic processes with given rate. *Phys. Rev. E*, 58, (1998).
7. *Цирлин А.М.* Оптимальное управление необратимыми процессами тепло и массопереноса. Известия АН СССР, Техническая кибернетика, 2, 171–179, 1991. *Tsirlin A.M.* Optimal control of the irreversible processes of heat and mass transfer, *Soviet journal of computer and systems sciences*. 1991. V. 2. P. 171–179.
8. *Andresen B., Gordon J.M.* Optimal heating and cooling strategies for heat exchangers design. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 1. P. 71–78.
9. *Salamon P., Nitzan A., Andresen B., Berry R.S.* Minimum entropy production and the optimization of heat engines // *Phys. Rev.* 1980. V. 21. P. 2115.
10. *Цирлин А.М., Ахременков А.А., Григорьевский И.Н.* // Минимальная необратимость, оптимальное распределение поверхности и тепловой нагрузки теплообменных систем // Теоретические основы химической технологии. 2008. № 42. С. 1–8.
11. *Tsirlin A.M.* Ideal heat exchange Systems // *J. Engineering Physics and Thermophysics*, 2017. V. 90. № 5.
12. *Prigogin D.* *Kondepudi Modern Thermodynamiks*. J. Wiley and Sons, 1999.
13. *Цирлин А.М., Ахременков А.А.* Оптимальный теплообмен при изменении фазового состояния хладагента // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 5. С. 1–8.
14. *Петухова Б.С.* Справочник по теплообменникам. Москва: Энергоатомиздат, 1987.
15. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л.* Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. Москва: Химия, 1979.
16. *Миронова В.А., Амелькин С.А., Цирлин А.М.* Математические методы термодинамики при конечном времени. М.: Химия, 2000.
17. *Цирлин А.М.* Методы оптимизации в необратимой термодинамике и микроэкономике. М.: Физматлит, 2003.
18. *Цирлин А.М.* Оптимальное управление процессами необратимого тепло и массопереноса // Изв. АН СССР. Техническая кибернетика. 1991. № 2. С. 81–86.
19. *Bosnjakovic F.* *Technical Thermodynamics*. Holt R&W: New York, 1965.
20. *Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A.* Finite-time thermodynamics. Conditions of minimal dissipation for thermodynamics process with given rate // *Phys. Rev. E*. 1998. V. 58. № 1.
21. *Tsirlin A.M.* Ideal heat exchange Systems // *J. Engineering Physics and Thermophysics*. V. 90. № 5. 2017.
22. *Tsirlin A.M., Vasilyev A.V.* Thermodynamic entropy balance in the ideal mixing regime // *J. Engineering Physics and Thermophysics*. V. 92. № 2. 2023.
23. *Linnhoff B., Hindmarsh E.* The pinch design method for heat exchanger networks // *Chemical Engineering Science*, 38 (5), 745–763, 1983.
24. *Smith R.* *Chemical Process: Design and Integration* // Chichester, West Sussex, UK: John Wiley and Sons, Ltd., 2005.
25. *Kemp I.C.* *Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, 2nd edition. Includes spreadsheet software // Butterworth-Heinemann. ISBN 0750682604, 2006. (1st edition: Linnhoff et al., 1982).

УДК 66.048.3

## МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИИ<sup>1</sup>

© 2023 г. А. М. Цирлин<sup>а</sup>, \*, А. И. Балун<sup>а</sup>, И. А. Сукин<sup>а</sup>, А. М. Васильев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский государственный технический университет  
Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН, Ярославль, Россия

\*e-mail: tsirlin@sarc.botik.ru

Поступила в редакцию 21.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Изложены результаты использования методологии оптимизационной термодинамики для математического описания и оптимизации процессов ректификации. Рассмотрены задачи построения множества реализуемых режимов для колонн, разделяющих бинарную и многокомпонентную смесь, выбор порядка разделения многокомпонентной смеси, целесообразность использования разделяющего агента, выбор температуры и точки ввода питания, оптимизации параллельных и последовательных систем колонн ректификации. Получены расчетные формулы для производства энтропии и коэффициентов теплопередачи в кубе и в дефлегматоре колонны.

**Ключевые слова:** ректификация, термический коэффициент полезного действия, четкое разделение, предельная производительность, минимальные затраты теплоты

**DOI:** 10.31857/S0040357123040164, **EDN:** VKFXLF

### ВВЕДЕНИЕ

Задачи о предельных возможностях термодинамических систем, имеющих заданную или предельную интенсивность целевых потоков, применительно к тепловым машинам были рассмотрены еще в середине 19-го века. Но развития это направление не получило до того момента, когда в пятидесятых годах прошлого столетия не стала развиваться атомная энергетика. Для нее капитальные затраты значительно превышают аналогичные затраты тепловых электростанций, а затраты на топливо, наоборот, значительно ниже. Поэтому цикл тепловой машины должен был соответствовать не максимальному КПД, а максимальной мощности. Работа И.И. Новикова [1] была посвящена именно этой задаче. Позднее после появления целого ряда исследований (см. [2–4] и др.) стало ясно, что задачи о предельных показателях термодинамических систем с заданными интенсивностями потоков и задачи о предельных интенсивностях этих потоков представляют собой целый класс проблем, решаемых с применением общей методологии. Возникло направление термодинамики необратимых процессов, которое было названо “Термодинамикой при конечном времени”. Тем самым подчеркивалось, что в отличие от равновесной

термодинамики рассматриваются процессы ограниченной продолжительности. Однако в большинстве задач речь идет о стационарных неравновесных процессах и время при этом не фигурирует. Поэтому нам кажется более естественным, следуя Л.И. Розоноэру, называть это направление “Оптимизационной термодинамикой”, подчеркивая, что методами оптимизации исследуются предельные возможности необратимых термодинамических процессов.

Методология оптимизационной термодинамики состоит из нескольких этапов:

– Записывают для исследуемого процесса уравнения термодинамических балансов по энергии, каждому из веществ и по энтропии. Если веществ  $n$  то уравнений  $n + 2$ .

– Решают экстремальную задачу о такой организации процесса, для которой производство энтропии  $\sigma$ , входящее в условие энтропийного баланса, было минимально при ограничениях на размеры аппарата и интенсивность потоков. При этом используют условия минимальной диссипации [5]. Минимальное производство энтропии  $\sigma^*$  оказывается функцией интенсивностей потоков и коэффициентов кинетических уравнений.

– Уравнения термодинамических балансов совместно с неравенством  $\sigma \geq \sigma^*$  выделяют в пространстве потоков область реализуемых режимов технологического процесса. При этом режимы с

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-61-46013.

предельными значениями параметров потоков (мощности, КПД, ...) как правило лежат на границе этой области.

В данной работе эта методология использована применительно к процессу разделения жидких смесей путем их ректификации, который является одним из самых энергоемких процессов (на разделение нефти затрачивают примерно 6% содержащейся в ней энергии).

Аналізу процессов разделения жидких смесей в колоннах ректификации посвящена обширная литература (см. [6–11] и др.). При этом как правило считают заданными не только состав сырья, но и составы продуктовых потоков и находят расчетом от тарелки к тарелке производительность колонны, ее высоту, затраты теплоты и пр. Доля отбора верхнего продукта для заданных составов потоков оказывается фиксированной. В [12, 13] при построении модели использовалось уравнение баланса по энтропии и построена область реализуемых нагрузок с учетом необратимости процессов тепло и массопереноса.

Ниже первоначально рассмотрим математическую модель ректификационной колонны, разделяющей бинарную смесь, и при некоторых упрощающих анализ допущениях найдем связь между затратами теплоты и производительностью. Затем покажем, что КПД колонны с учетом необратимости монотонно зависит от ее обратимого КПД, при этом для принятой формы кинетики тепло- и массопереноса КПД колонны в режиме максимальной производительности не зависит от необратимых факторов и вдвое меньше, чем КПД обратимой колонны. Будем предполагать долю отбора и связанные с ней составы выходных потоков подлежащими выбору. Затем рассмотрим задачи о разделении многокомпонентных смесей в системе колонн ректификации и об оптимизации таких систем.

В первом разделе показано, что связь между производительностью колонны по потоку перерабатываемого сырья и затратами теплоты можно параметризовать функцией, зависящей только от двух параметров, каждый из которых, в свою очередь, зависит от составов разделяемых потоков, кинетических коэффициентов и других факторов. Проведем сравнение колонны ректификации с тепловой машиной и покажем, что ее можно рассматривать как тепловую машину, вырабатывающую работу разделения. Ее возможности в обратимом режиме характеризует термический КПД, аналогичный КПД Карно. Ее мощность при учете необратимых факторов ограничена, а термический КПД экстремально зависит от доли отбора  $\epsilon$  верхнего продукта и достигает максимума, когда эта доля равна концентрации легколетучего компонента в сырье  $\epsilon = x_F$ .

Во втором разделе рассмотрена задача разделения многокомпонентных смесей и предложен алгоритм определения порядка разделения.

В третьем разделе параметризованные характеристики колонн использованы для оптимизации систем с параллельной и последовательной структурой и решении задачи об оптимальном порядке выделения из смеси трех компонентов компонента со “средней” температурой кипения.

## ГРАНИЦА МНОЖЕСТВА РЕАЛИЗУЕМОСТИ КОЛОННЫ И ЕЕ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ

Будем рассматривать традиционную конструкцию колонны с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора.

**Основные допущения.** Перечислим основные допущения, использованные при рассмотрении колонны с заданной производительностью:

1. Массообмен эквимолярный.
2. В каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются).
3. Колонна близка к насадочной, а потоки пара и флегмы движутся в режиме близком к идеальному вытеснению, так что эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы.
4. Поступающий в колонну поток сырья подогревается до температуры близкой к температуре флегмы в том сечении колонны, где состав флегмы близок к составу сырья, так что необратимостью смешения этих потоков можно пренебречь. Производство энтропии в теплообменнике подогрева сырья не зависит от режима в колонне и гораздо меньше, чем производство энтропии в колонне.
5. Жидкая фаза в кубе и в дефлегматоре перемешана.
6. Колонна теплоизолирована.

Сделанные допущения снижают необратимость, так что полученное при расчете значение производства энтропии является оценкой снизу для фактического.

Таким образом рассматривается идеализированная модель насадочной колонны, в которой учтены два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в куб и при его отборе из дефлегматора и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. К этой модели близка и тарельчатая колонна при достаточно большом числе тарелок. Отметим, что эффективный коэффициент массопереноса, если его находят по данным действующей колонны, косвенно учитывает внутреннюю диффузию, смешение на тарелках и пр.

Мольные доли низкокипящего компонента в потоке сырья  $x_F$  и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба  $x_B$  и  $x_D$ , будем предполагать заданными, как и температуру в дефлегматоре  $T_D$ , которую выбирают и поддерживают с помощью изменения давления в колонне по условиям использования для охлаждения воды, имеющей температуру окружающего воздуха. Температура в кубе  $T_B$  подлежит расчету.

Доля отбора  $\varepsilon$  зависит от составов входного и выходных потоков. Действительно, из материального баланса по низкокипящему компоненту получим

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (1)$$

### СВЯЗЬ МЕЖДУ ЗАТРАТАМИ ТЕПЛОТЫ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ КОЛОННЫ

Из уравнений энергетического и энтропийного балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и пренебрегая теплотой смешения, получим:

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (2)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma > 0$  – производство энтропии в колонне.

Из условий (2), (3) после исключения  $q_-$  следует

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через  $q_+^0$ , представляет собой затраты теплоты в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло- и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности  $g_F$ , второе – соответствует диссипативным потерям энергии.

Обозначим через  $C_F, C_D, C_B$  теплоемкости потоков сырья, верхнего продукта и кубового остатка. Поток сырья, прежде чем попасть в колонну, обычно проходит через регенеративный теплообменник, в котором контактирует с потоком продукта, выходящим из куба. При этом температура потока сырья на входе в теплообменник близка к  $T_D$ , в теплообменнике (см. допущение 4) выполнено уравнение теплового баланса

$$C_B (1 - \varepsilon) (T_B - T_D) = C_F (T_F - T_D),$$

так что поток кубового остатка покидает теплообменник при температуре  $T_D$ .

С учетом того обстоятельства, что разность  $(h - T_D s)$  для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу  $\mu$  смеси при  $T = T_D$ , связь теплового потока с производительностью примет форму

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu_D(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu_B(T_D, x_B) - \mu_F(T_D, x_F)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5)$$

Каждый из химических потенциалов имеет вид

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i, \quad i = D, B, F. \quad (6)$$

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность для паровой фазы

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Подставив эти равенства в (5), получим:

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{p_0}{\eta_C} + \frac{\sigma T_D}{\eta_C}. \quad (7)$$

Здесь

$$A_i = -RT_D [x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln (1 - x_i)], \quad (i = F, D, B), \quad (8)$$

– обратимая работа разделения одного моля  $i$ -го потока на чистые компоненты, а выражение, стоящее в (7) в квадратных скобках, представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока сырья с концентрацией  $x_F$  на потоки с концентрациями  $x_B$  и  $x_D$  при температуре  $T_D$ . Обозначим ее как  $A_G$ . Величина  $\eta_C = (1 - T_D/T_B)$  – аналог КПД Карно.

Приравнявая в (7) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку  $q^0 = \frac{g_F A_G}{\eta_C}$  затрат теплоты в процессе ректификации.

Разрешим уравнение (7) относительно  $g_F$ . Получим:

$$g_F = q \frac{\eta_C}{A_G} - \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_G}. \quad (9)$$

Найдем оценку снизу для второго слагаемого в этом равенстве для чего нужно определить производство энтропии в процессах теплообмена в кубе и в дефлегматоре, а также в процессе массообмена между потоками пара и флегмы.

### НЕОБРАТИМЫЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ

**Необратимость теплообмена в кубе и в дефлегматоре.** Дефлегматор и куб представляют собой двухпоточные теплообменники типа смешение-вытеснение. В дефлегматоре в режиме вытеснения находится охлаждающая вода с температурой на входе  $T_-^{\text{in}}$  и теплоемкостью потока  $W_-$  (произведением ее мольного расхода на мольную теплоемкость). В режиме смешения – конденсат с температурой  $T_D$ . Производство энтропии [14]

$$\sigma_D = W_- \ln \frac{T_-^{\text{in}} + q/W_-}{T_-^{\text{in}}} - \frac{q}{T_D} \approx q \left( \frac{1}{T_-^{\text{in}}} - \frac{1}{T_D} \right). \quad (10)$$

В кубе в режиме вытеснения поток греющего, обычно насыщенного, пара с температурой конденсации  $T_+$ , а в режиме смешения – кубовая жидкость с температурой кипения  $T_B$ . Производство энтропии

$$\sigma_B = q \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} \right). \quad (11)$$

Суммарное производство энтропии за счет теплообмена  $\sigma_q = \sigma_D + \sigma_B$ .

**Необратимость массопереноса по высоте колонны.** Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и флегмы в режиме, близком к вытеснению. Величина потока пара  $V = \frac{q}{r}$  при эквимолярном массопереносе не изменяется по высоте колонны и связана с потоком флегмы  $L$  равенствами:

для верхней части колонны

$$L_D = \frac{q}{r} - g_D, \quad (12)$$

для нижней части

$$L_B = \frac{q}{r} + g_B. \quad (13)$$

В качестве независимой переменной вместо высоты колонны выберем концентрацию низкокипящего компонента  $x$ , монотонно зависящую от высоты.

С учетом того, что для бинарной ректификации концентрации высококипящего компонента в жидкостном и паровом потоках равны  $1 - x$  и  $1 - y$  соответственно, а движущая сила процесса

определяется различием текущей концентрации  $y(x)$  и равновесной концентрации  $y^0(x)$ , производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + g_2(1 - y, 1 - y^0) [\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0)] \} dx, \quad (14)$$

где  $g_j$  и  $\mu_j$  ( $j = 1, 2$ ) – потоки массообмена и химические потенциалы компонентов.

Выражение (14) с учетом вида химических потенциалов (6) и эквимолярности массообмена ( $g_1(y, y^0) = -g_2(1 - y, 1 - y^0) = g$ ) переписывается в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1 - y)}{y(1 - y^0)} dx. \quad (15)$$

Из уравнений материального баланса по низкокипящему компоненту для верха и низа колонны получим

$$\frac{q}{r} y(x) - g_D x_D - x L_D = 0, \quad (16)$$

$$L_B x - \frac{q}{r} y(x) - g_B x_B = 0. \quad (17)$$

С учетом (12), (13) имеем для верха и низа колонны после замены  $g_D = g_F \epsilon$ ,  $g_B = g_F(1 - \epsilon)$  рабочие линии:

$$y^D \left( x, \frac{q}{r}, g_F \right) = \left( 1 - \frac{g_F \epsilon r}{q} \right) x + \frac{x_D g_F \epsilon r}{q}, \quad (18)$$

$$y^B \left( x, \frac{q}{r}, g_F \right) = \left( 1 + \frac{g_F(1 - \epsilon)r}{q} \right) x - \frac{x_B g_F(1 - \epsilon)r}{q}. \quad (19)$$

Из этих равенств следует, что  $y^D(x_D) = x_D$ ,  $y^B(x_B) = x_B$ ,  $y^D(x_F) = y^B(x_F) = y_F$ , а  $y_F - x_F = \frac{g_D r}{q} (x_D - x_F)$ .

Подстановка выражений (18), (19) в равенство (15) определяет для заданного закона массопереноса производство энтропии  $\sigma_g(q, g_F)$ . При этом подсчитывают сумму интегралов на интервалах от  $x_B$  до  $x_F$ , когда  $y(x) = y^B \left( x, \frac{q}{r}, g_F \right)$ , и от  $x_F$  до  $x_D$ , когда  $y(x) = y^D \left( x, \frac{q}{r}, g_F \right)$ , что возможно лишь численно.

Для получения результатов в аналитической форме найдем оценку  $\sigma_g$  снизу, приняв закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}. \quad (20)$$

После исключения разности химических потенциалов через поток  $g(y, y^0)$  равенство (15) примет форму

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (21)$$

Здесь множитель 2 связан с учетом эквимольного потока высококипящего компонента из пара в жидкость.

Обозначим среднее значение потока как:

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (22)$$

и с использованием (21) получим оценку снизу для  $\sigma_g$ :

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)\bar{g}^2}{k}. \quad (23)$$

Неравенство (23) превращается в равенство в том случае, когда поток массопереноса между паром и флегмой мало изменяется по высоте колонны.

Расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)] = \frac{q}{r}(x_D - x_B), \quad (24)$$

откуда  $\bar{g} = \frac{q}{r}$ . После подстановки в (23) получим:

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)q^2}{kr^2}. \quad (25)$$

Правую часть этого неравенства будем использовать для оценки необратимости массопереноса.

Подстановка суммарного производства энтропии в выражение (9) позволяет получить оценку для производительности бинарной ректификации в зависимости от теплового потока:

$$g_F = \frac{1}{A_G} \left[ \eta_c - T_D \left( \frac{1}{T_-^{\text{in}}} - \frac{1}{T_D} + \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} \right) \right] q - \frac{2(x_D - x_B)T_D}{A_G k r^2} q^2. \quad (26)$$

Или в параметрической форме

$$g_F = bq - aq^2, \quad (27)$$

где

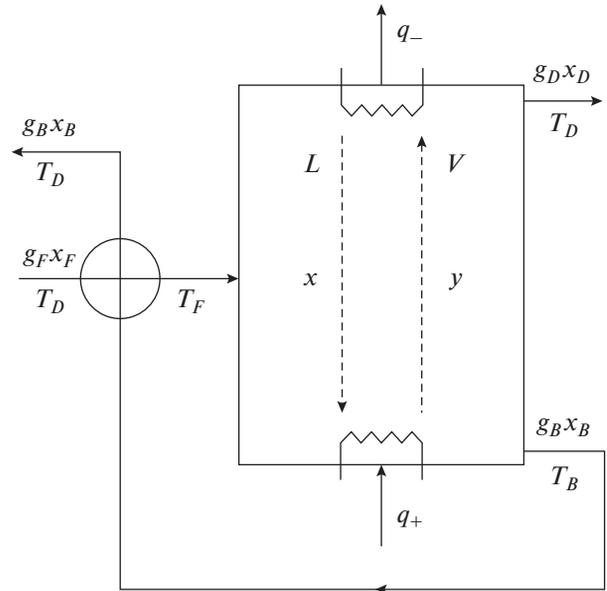


Рис. 1. Расчетная схема бинарной ректификации.

$$b = \frac{1}{A_G} \left[ \eta_c - T_D \left( \frac{1}{T_-^{\text{in}}} - \frac{1}{T_D} + \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} \right) \right], \quad (28)$$

$$a = \frac{2(x_D - x_B)T_D}{A_G k r^2}.$$

Эту зависимость будем называть *нагрузочной характеристикой колонны*.

Здесь  $\eta_c$  – аналог КПД Карно, если рассматривать колонну ректификации как машину, преобразующую тепловую энергию в работу разделения. При полном разделении концентрация легколетучего в кубовом продукте  $x_B$  равна нулю, в дефлегматоре она равна единице, а доля отбора равна  $x_F$ . Остановимся на этом режиме подробнее.

### СЛУЧАЙ ПОЛНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим случай, когда разделение полное, т.е. в верхнем отборе содержится только низкокипящий компонент, пока доля отбора не превышает  $x_F$ . В этом случае

$$x_D(\varepsilon) = 1 \text{ при } \varepsilon \leq x_F, \quad x_D = \frac{x_F}{\varepsilon} \text{ при } \varepsilon > x_F. \quad (29)$$

По условиям материального баланса по легколетучему компоненту

$$x_B(\varepsilon) = \frac{x_F - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \text{ при } \varepsilon \leq x_F, \quad (30)$$

$$x_B = 0 \text{ при } \varepsilon > x_F.$$

С учетом того, что  $x_{Di} = x_{Fi}/\varepsilon$ , а  $x_{Bi} = x_{Fi}/(1 - \varepsilon)$  выражение для молярной работы разделения смеси при полном разделении примет форму

**Таблица 1.** Данные о смеси и продуктах разделения для Примера 1

Компонент	$x_F$	$x_D$	$x_B$	$A$	$B$	$C$
Бензол	0.4	1.00	0.00	4.01814	1203.835	-53.226
Толуол	0.6	0.00	1.00	4.07827	1343.943	-53.773

$$A_G = -RT_D(\varepsilon \ln \varepsilon + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon)), \quad (31)$$

а величина затрат теплоты на моль разделяемой смеси

$$q_m = \frac{1}{b} = -\frac{1}{\eta_c} RT_D(\varepsilon \ln \varepsilon + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon)). \quad (32)$$

### ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО КПД ОТ ДОЛИ ОТБОРА

Присвоим индекс  $i = 1$  легколетучему, а  $i = 2$  высококипящему компонентам. При любой температуре справедливо неравенство

$$P_{-1}(T) > P_{-2}(T). \quad (33)$$

Давление в колонне зависит от доли отбора и одинаково в кубе и в дефлегматоре, так что

$$P = P_1(T_D) = \frac{x_F - \varepsilon}{1 - \varepsilon} P_1(T_B) + \frac{1 - x_F}{1 - \varepsilon} P_2(T_B), \text{ при } \varepsilon \leq x_F; \quad (34)$$

$$P = \frac{x_F}{\varepsilon} P_1(T_D) + \left(1 - \frac{x_F}{\varepsilon}\right) P_2(T_D) = P_2(T_B),$$

при  $\varepsilon > x_F$ .

Условие равенства давлений можно переписать в форме  $F_-(\varepsilon, T_B) = 0$  и  $F_+(\varepsilon, T_B) = 0$  для  $\varepsilon \leq x_F$  и  $\varepsilon > x_F$  соответственно, что позволяет вычислить производную  $\frac{dT_B}{d\varepsilon}$  как:

$$\frac{dT_B}{d\varepsilon} = -\frac{dF}{d\varepsilon} / \frac{dF}{dT_B}. \quad (35)$$

Для  $F_-(\varepsilon, T_B)$  после дифференцирования получим

$$\frac{dF_-}{d\varepsilon} = (P_2(T_B) - P_1(T_B)) \frac{1 - x_F}{(1 - \varepsilon)^2} < 0, \quad (36)$$

$$\frac{dF_+}{dT_B} = \frac{x_F - \varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{dP_1}{dT_B} + \frac{1 - x_F}{1 - \varepsilon} \frac{dP_2}{dT_B} > 0.$$

Отношение этих производных отрицательно, так что в соответствии с (35) температура в кубе с ростом доли отбора возрастает.

Аналогично для  $F_+(\varepsilon, T_B)$  после дифференцирования получим

$$\frac{dF_+}{d\varepsilon} = (P_2(T_B) - P_1(T_B)) \frac{x_F}{\varepsilon^2} < 0, \quad (37)$$

$$\frac{dF_+}{dT_B} = -\frac{dP_2}{dT_B} < 0.$$

Знаки производных совпадают, а значит в соответствии с (35) температура в кубе с ростом доли отбора падает. Таким образом, в точке  $\varepsilon = x_F$  температура в кубе и монотонно зависящий от нее термический КПД максимальны.

Если для расчета давлений пара каждого из компонентов используется уравнение Антуана [11]:

$$P_i(T) = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right), \quad (38)$$

где  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  – эмпирические коэффициенты, таблицы для которых имеются для большинства

веществ, то при  $\varepsilon = x_F$  из (34)  $P_2(T_B^*) = P_1(T_D)$ , откуда следует, что максимальное значение температуры в кубе и максимум термического КПД равны

$$T_B^* = \frac{B_2(T_D + C_1)}{(A_2 - A_1)(T_D + C_1) + B_1} - C_2, \quad \eta_c^* = 1 - \frac{T_D}{T_B^*}. \quad (39)$$

### Пример.

Рассмотрим разделение смеси, данные о которой приведены в табл. 1 (см. [11]). Температура в дефлегматоре задана и равна  $T_D = 323$  К.

По формуле (39) получим

$$T_B^* = 351 \text{ К}, \quad \eta_c^* = 1 - \frac{323}{351} = 0.08.$$

Термический КПД в необратимом процессе, соответствующим максимальной мощности, равен 0.04.

### СРАВНЕНИЕ С ТЕПЛОВОЙ МАШИНОЙ

В [15] получена связь между расходом теплоты  $q_+$  от горячего источника и мощностью тепловой машины с источниками бесконечной емкости с законами теплообмена между источниками и рабочим телом вида:

$$q_+ = k_+(T_+ - T), \quad q_- = k_-(T - T_-), \quad (40)$$

где  $T_+, T_-$  – температуры горячего и холодного источников.

Эта связь имеет форму:

$$p = \frac{k(T_+ - T_-)q_+ - q_+^2}{kT_+ - q_+}, \quad (41)$$

где  $k = \frac{k_+k_-}{k_+ + k_-}$ .

При разложении зависимости (41) в ряд Тэйлора получим параметризованное представление аналогичное (27)

$$p = cq_+ - dq_+^2, \quad c = \eta_c = 1 - T_-/T_+, \quad d = \frac{1}{kT_+}. \quad (42)$$

Будем называть параметр  $b$  нагрузочной характеристики колонны *обратимым КПД*, а параметр  $a$  – *коэффициентом необратимости*. Первый из них зависит только от составов разделяемой смеси и отбираемых потоков, второй – так же и от кинетики процесса, а значит от конструктивных особенностей колонны. Обратимый КПД соответствует КПД колонны, имеющей сколь угодно большие коэффициенты тепло и массопереноса. Так как составы потоков обычно заданы, то его величина известна.

### СЛЕДСТВИЯ ИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ НАГРУЗОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Тот факт, что зависимость максимальной производительности колонны от расхода теплоты может быть параметризована двумя параметрами (они могут быть найдены и по данным эксперимента на действующей колонне), позволяет решать некоторые задачи, используя эти параметры. Ниже приведены решения нескольких таких задач.

#### ПРЕДЕЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Максимально целесообразные затраты теплоты и предельная производительность определены через характеристические параметры. Из (27) следует, что производительность максимальна при затратах теплоты:

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (43)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (44)$$

Дальнейшее увеличение потока теплоты нецелесообразно, так как в силу роста диссипации приводит к уменьшению производительности, поэтому  $q^0$  является границей рабочего участка нагрузочной характеристики. На рабочем участке

расход теплоты монотонно зависит от производительности как:

$$q = \frac{b}{2a} - \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g_F}{a}}. \quad (45)$$

#### КПД КОЛОННЫ В РЕЖИМЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Введем параметр  $z = \frac{q}{q^0}$  – *степень загруженности колонны*, изменяющийся от нуля до единицы. Тогда КПД колонны бинарной ректификации (см. (27)) после исключения  $a$  через  $z$  примет форму:

$$\eta(z) = \frac{g_F}{q} = b(1 - 0.5z). \quad (46)$$

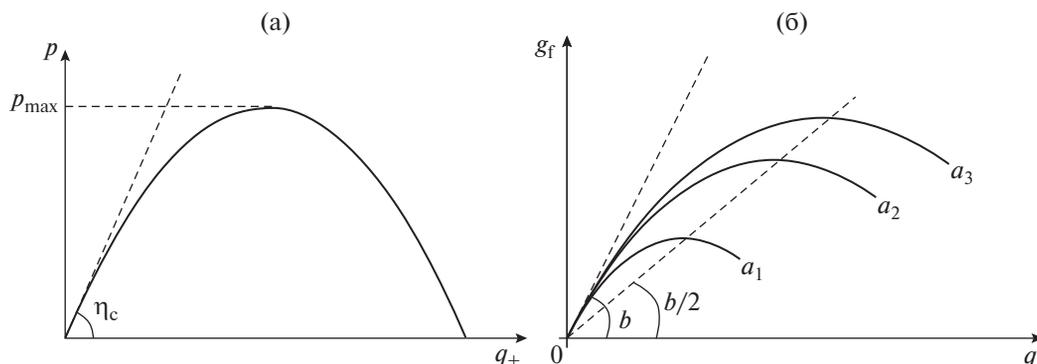
При максимальной нагрузке, когда  $z = 1$ , КПД колонны не зависит от необратимых факторов и равен  $0.5b$  (половине обратимого КПД). От необратимых факторов зависит само значение предельной производительности и соответствующих ей затрат теплоты. Это обстоятельство соответствует тому известному факту [2], что значение КПД цикла необратимой тепловой машины, соответствующего максимуму ее мощности (КПД Новикова–Курзона–Альборна), не зависит от кинетики теплообмена рабочего тела с источниками, но предельная мощность машины от нее зависит.

Изменение размеров колонны, соотношения между поверхностями теплообмена в кубе и в дефлегматоре сказывается на величине коэффициентов тепло и массопереноса, влияющих на производительность через параметр необратимости  $a$ . Семейство зависимостей  $g_F(q)$  для различных значений  $a$  оказывается при этом таким, что максимумы всех парабол лежат на одной прямой, проведенной из начала координат с наклоном  $b/2$  (см. рис. 2б).

Так как КПД колонны монотонно уменьшается с ростом нагрузки, то он на рабочем участке нагрузочной характеристики удовлетворяет неравенству

$$b \geq \eta = \frac{g_F}{q} \geq b/2. \quad (47)$$

Таким образом колонна ректификации, как и тепловая машина, имеет выпуклую ограниченную сверху область допустимых режимов, ее КПД с учетом необратимости монотонно зависит от обратимого КПД  $\eta_c$ , который аналогичен КПД Карно идеальной тепловой машины. КПД колонны в режиме максимальной производительности равен половине  $\eta_c$  (рис. 2). Эти особенности позволяют в некоторых задачах использовать в каче-



**Рис. 2.** Области реализуемости тепловой машины (а – зависимость мощности тепловой машины от расхода теплоты) и колонны бинарной ректификации (б – зависимость производительности колонны от расхода теплоты для различных коэффициентов тепло и массопереноса  $a_1 > a_2 > a_3$ ).

стве критериев показатели колонны в обратимом режиме. Одной из таких задач является выбор порядка разделения многокомпонентных смесей.

### РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА НЕОБРАТИМОСТИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ

Если обратимый КПД как правило задан, то коэффициент необратимости найти по формуле (28) гораздо сложнее, так как в выражение (28) входит эффективный коэффициент массопереноса  $k$ , который как и коэффициенты теплопередачи  $\beta_B, \beta_D$  зависит от конструкции и размеров колонны. Поэтому коэффициент необратимости для действующей колонны может быть найден по результатам измерений фактического расхода теплоты  $q^{ex}$  и фактической производительности по сырью  $g_F^{ex}$ . Из (27) следует:

$$a = \frac{bq^{ex} - g_F^{ex}}{(q^{ex})^2}. \quad (48)$$

Найденное значение  $a$  позволяет найти границы рабочего участка, КПД колонны с учетом необратимости и, как показано ниже, флегмовое число. Через условие (28) величина  $a$  связывает входящие в его правую часть кинетический коэффициент и при известном и флегмовом числе из этого выражения может быть найден эффективный коэффициент массопереноса.

### СВЯЗЬ ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА С НАГРУЗКОЙ КОЛОННЫ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

Флегмовое число  $R$ , равное отношению потока флегмы, возвращаемого в колонну, к отбору продукта из дефлегматора, является важным

управляющим фактором. Выразим его через характеристические коэффициенты. Для этого запишем уравнение материального баланса по потокам, поступающим и выходящим из дефлегматора

$$V = L + g_F \epsilon.$$

Здесь  $L$  – поток флегмы, возвращающийся в колонну.

Будем предполагать разделение полным, в этом случае для бинарной смеси  $\epsilon = x_F$ . Для многокомпонентной смеси  $x_F$  – молярная доля фракции, отделяемой в дефлегматор. С учетом того, что  $q = Vr$ , а  $R = \frac{L}{g_F x_F}$ , получим:

$$\frac{1}{\eta(z)} = \frac{Vr}{g_F} = \frac{1}{b(1 - 0.5z)} = rx_F(R + 1).$$

Откуда:

$$R = \frac{1}{b(1 - 0.5z)rx_F} - 1 = \frac{1}{(b - aq)rx_F} - 1. \quad (49)$$

В режиме максимальной производительности степень загрузки колонны  $z = 1$  и

$$R = R_{\max} = \frac{2}{brx_F} - 1. \quad (50)$$

Если флегмовое число измеряют на действующей колонне, то формула (49) может быть использована для расчета коэффициента необратимости.

### МНОЖЕСТВО РЕАЛИЗУЕМЫХ РЕЖИМОВ КАСКАДА РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

Запишем соотношения, определяющие множество реализуемых режимов каскада, через характеристические параметры колонн при прямом

и при обратном порядке разделения с учетом необратимых факторов. Предельная величина теплового потока и предельная производительность колонны обратно пропорциональны  $a$ . Так как поток сырья, поступающий на первую колонну, больше, чем на вторую, целесообразно сделать первой ту колонну, у которой при выбранном порядке разделения коэффициент необратимости меньше.

Предельная производительность каскада  $g_F^*$  зависит от порядка разделения. Для прямого порядка

$$g_{Fd}^* = \min\left(\frac{b_{d1}^2}{4a_{d1}}; \frac{b_{d2}^2}{4a_{d2}(1-x_0)}\right). \quad (51)$$

Для обратного порядка

$$g_{Fi}^* = \min\left(\frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}}; \frac{b_{i2}^2}{4a_{i2}(1-x_2)}\right). \quad (52)$$

Производительность каскада  $g_F$  связана с затратами теплоты.

Для прямого порядка разделения получим соотношения, определяющие  $q_{d1}$ ,  $q_{d2}$  и  $q_d$  при заданном расходе смеси:

$$\begin{aligned} q_{d1} &= \frac{b_{d1}}{2a_{d1}} - \sqrt{\frac{b_{d1}^2}{4a_{d1}^2} - \frac{g_F}{a_{d1}}}, \\ q_{d2} &= \frac{b_{d2}}{2a_{d2}} - \sqrt{\frac{b_{d2}^2}{4a_{d2}^2} - \frac{g_F(1-x_0)}{a_{d2}}}, \quad q_{d1} + q_{d2} = q_d. \end{aligned} \quad (53)$$

Для обратного порядка разделения аналогично:

$$\begin{aligned} q_{i1} &= \frac{b_{i1}}{2a_{i1}} - \sqrt{\frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}^2} - \frac{g_F}{a_{i1}}}, \\ q_{i2} &= \frac{b_{i2}}{2a_{i2}} - \sqrt{\frac{b_{i2}^2}{4a_{i2}^2} - \frac{g_F(1-x_2)}{a_{i2}}}, \quad q_{i1} + q_{i2} = q_i. \end{aligned} \quad (54)$$

Эти затраты ограничены неравенствами, вытекающими из размеров рабочей области каждой колонны:

$$q_{d1} \leq \frac{b_{d1}}{2a_{d1}}, \quad q_{d2} \leq \frac{b_{d2}}{2a_{d2}}, \quad (55)$$

$$q_{i1} \leq \frac{b_{i1}}{2a_{i1}}, \quad q_{i2} \leq \frac{b_{i2}}{2a_{i2}}. \quad (56)$$

Порядок разделения, для которого при заданном значении производительности затраты теплоты меньше, является оптимальным, что приводит к неравенству,

$$q_{d1} + q_{d2} < q_{i1} + q_{i2}. \quad (57)$$

определяющему выбор прямого порядка разделения с учетом необратимости процессов. Если

правая часть этого неравенства больше левой, то оптимальный порядок – обратный.

На рабочем участке, производительность каскада монотонно зависит от суммарного расхода теплоты, поэтому решение задачи о минимуме затрат теплоты при заданной производительности совпадает с решением задачи о максимуме производительности при заданных затратах теплоты.

Отметим, что левая и правая части неравенства (57) через условия (53), (54) зависят от расхода  $g_F$  разделяемой смеси и может оказаться, что при одной производительности выгоднее использовать прямой, а при другой – обратный порядок разделения.

Предельная производительность по промежуточному продукту равна  $x_1 g_F^*$ .

## РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Одной из основных задач при разделении многокомпонентных смесей является выбор последовательности разделения смеси на фракции и отдельные компоненты. Критерием такого выбора, естественно, считать минимальные затраты теплоты. Монотонная зависимость затрат теплоты в колоннах при фиксированной производительности от их затрат в обратимом приближении позволяет использовать последние для выбора порядка разделения. Для каскада колонн они равны:

$$p^0 = \sum_v g_{Fv} A_{Gv} \frac{1}{\eta_{cv}} = \sum_v g_{Fv} A_{Gv} \frac{T_{Bv}}{T_{Bv} - T_D}. \quad (58)$$

Температуру  $T_D$  будем считать фиксированной за счет изменения давления в колоннах. Суммарная мощность разделения  $\sum_v g_{Fv} A_{Gv}$  задана и с точностью до постоянного множителя равна разности энтропии входного и выходных потоков.

Второй множитель  $\frac{T_{Bv}}{T_{Bv} - T_D}$  в каждом слагаемом в (58) монотонно уменьшается с ростом температуры в кубе  $T_{Bv}$ . Достижимое значение этой температуры определяется выбором границы разделения. От каскада к каскаду число возможных границ разделения уменьшается и возможности выбора  $T_{Bv}$  сужаются, значит  $T_{Bv} > T_{B(v+1)}$ . Чтобы большая доля мощности разделения вырабатывалась с большим термическим КПД, нужно для близких значений температур  $T_{Bv}$  для нескольких границ разделения выбрать ту из них, для которой доля отбора  $\epsilon_{nu}$  ближе к 0.5 (мощность разделения больше).

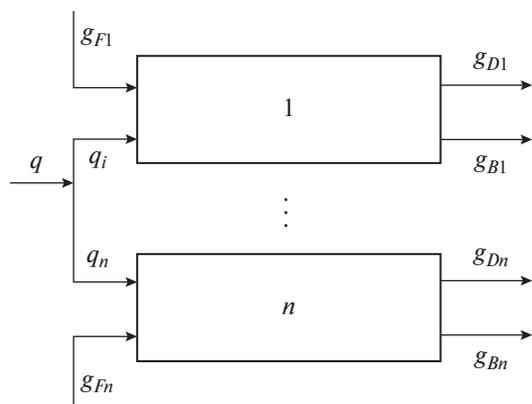


Рис. 3. Параллельная структура колонн ректификации.

### РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ В КУБЕ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ НА ФРАКЦИИ

Рассмотрим колонну, разделяющую смесь  $n$  компонентов на два потока, один из которых содержит компоненты от  $i = 1$  до  $i = j$ , а второй от  $i = j + 1$  до  $n$ . При четком разделении и выборе отбора равном концентрации отделяемой фракции в сырьевом потоке, состав верхнего потока зависит от  $j$  как

$$x_{iD}(j) = \frac{x_{iF}}{\sum_{i=1}^j x_{iF}}, \quad \varepsilon_j = \sum_{i=1}^j x_{iF}. \quad (59)$$

При этом температура в кубе  $T_B$  как и монотонно связанная с этой температурой термический КПД имеет локальный максимум, определяемый условием

$$\frac{1}{1 - \varepsilon_j} \sum_{i=j+1}^n x_{Fi} P_i(T_{Bj}) = \frac{1}{\varepsilon_j} \sum_{i=1}^j x_{Fi} P_i(T_D). \quad (60)$$

При этом зависимости давлений каждого компонента от температур имеют форму (38) и  $P_i(T) > P_{i+1}(T), i = 1, \dots, n$ .

В том случае, когда граница разделения подлжет выбору по условию максимума температуры в кубе уравнение (60) нужно решить для  $j = 2, \dots, n - 1$ .

Для сокращения записи обозначим левую часть уравнения (60) через  $\varphi_j^B(T_B)$ , а левую как  $\varphi_j^D(T_D)$ . Так как левая часть этого уравнения монотонно возрастает с ростом  $T_B$ , то условие того что при отборе по  $j$ -й границе температура в кубе удовлетворяет неравенствам  $T_{B(j-1)} < T_{Bj}, T_{B(j+1)} < T_{Bj}$  запишется как:

$$\frac{\varphi_{j-1}^B(T_{B(j-1)})}{\varphi_j^B(T_{B,j-1})} > \frac{\varphi_{j-1}^D(T_D)}{\varphi_j^D(T_D)}, \quad \frac{\varphi_j^B(T_{Bj})}{\varphi_{j+1}^B(T_{Bj})} < \frac{\varphi_j^D(T_D)}{\varphi_{j+1}^D(T_D)}. \quad (61)$$

### ГИПОТЕЗА КЛЮЧЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Расчет температуры в кубе для  $j$ -й границы разделения можно упростить, предположив, что эта температура определяется только свойствами компонентов, ближайших к границе разделения, *ключевых* [9]. В этом случае вместо уравнения (60) имеем равенство (см. (39))

$$P_{j+1}(T_{Bj}) = P_j(T_D) \rightarrow T_{Bj} = \frac{B_{j+1}(T_D + C_j)}{(A_{j+1} - A_j)(T_D + C_j) + B_j} - C_{j+1}. \quad (62)$$

Алгоритм выбора порядка разделения, таким образом, сводится к тому, что при заданной температуре в дефлегматоре для первого каскада выбирают границу разделения, соответствующую максимальной температуре в кубе колонны. Для нескольких близких температур выбирается та граница, которой соответствует большее значение молярной работы разделения. Аналогичная процедура повторяется для каждой ступени каскада разделения.

Оптимальность полученной схемы нельзя гарантировать, так как выбор границы на предыдущей ступени влияет на возможности выбора на последующих, что в этом алгоритме не учитывается. Но альтернативная процедура динамического программирования, включающая расчет всех вариантов разбиения смеси на трехкомпонентные с выбором границы для каждого варианта, а после этого оптимизации всех возможных вариантов для четырех компонентов, требует громадных вычислительных затрат.

Для найденной структуры системы и заданной производительности каскада нужно выбрать колонны так, чтобы производительность по сырью каждой из них оказалась меньше предельной, и посчитать расходы теплоты с учетом необратимых потерь.

### ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ КОЛОНН С ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

В том случае, когда поток разделяемой смеси превышает предельную производительность колонны, несколько колонн соединяют параллельно друг другу. В этом случае возникает задача согласования потоков перерабатываемой смеси и потребляемой теплоты.

Параллельной структурой колонн ректификации будем называть структуру, потребляющую ограниченный поток тепловой энергии. На вход каждой колонны поступает поток смеси  $g_{Fi}$ , со-

став которого, как и составы потоков, покидающих колонну, известен. Суммарный поток сырья обозначим как  $g_F$ . Колонны отличаются своими конструктивными характеристиками, температурами потоков, нагревающих смесь компонентов в кубе и охлаждающих ее в дефлегматоре и др. Это обстоятельство приводит к тому, что для каждой  $i$ -ой колонны характеристические параметры  $a_i, b_i$ , найденные по формулам (28) или подсчитанные по данным эксперимента (см. (48)), различны.

Выразим предельные возможности такой структуры через характеристические параметры колонн.

### ОБРАТИМЫЙ КПД И МАКСИМАЛЬНАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Пусть распределение потоков сырья  $g_{Fi}$  между колоннами задано, а  $\gamma_i$  – доля этого потока от  $g_F$ . Тогда обратимый КПД для параллельной структуры равен:

$$b = \frac{g_F}{q_\Sigma} = \frac{1}{\sum (\gamma_i/b_i)}. \quad (63)$$

Максимальная производительность системы параллельных колонн и соответствующий ей расход теплоты с учетом необратимости:

$$g_F^{\max} = \sum_i \frac{b_i^2}{4a_i}, \quad q^{\max_\Sigma} = \sum_i \frac{b_i}{2a_i}. \quad (64)$$

### ОПТИМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКОВ ТЕПЛОТЫ

Рассмотрим задачу о таком распределении потоков теплоты между колоннами, чтобы при заданном суммарном расходе тепла  $q_\Sigma$  производительность  $n$  параллельных колонн  $g_F$  была максимальна. Задача примет форму:

$$g_F = \sum_i (b_i q_i - a_i q_i^2) \rightarrow \max, \quad \sum_i q_i = q_\Sigma < q_\Sigma^{\max}. \quad (65)$$

Так как на рабочем участке нагрузочной характеристики зависимость  $g_{Fi}(q_i)$  монотонна и выпукла, то задача (65) имеет то же самое решение, что и двойственная ей задача о минимальном расходе теплоты при заданной суммарной производительности.

Функция Лагранжа задачи (65) для невырожденного решения имеет вид:

$$L = \sum_i (b_i q_i - a_i q_i^2 - \lambda q_i)$$

Условия ее стационарности по  $q_i$ :

$$b_i - 2a_i q_i = \lambda, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (66)$$

После подстановки  $q_i = \frac{b_i - \lambda}{2a_i}$  в (65) и исключения  $\lambda$  получим:

$$q_i^* = \frac{b_i}{2a_i} - \frac{\sum_j \frac{b_j}{2a_j} - q_\Sigma}{a_i \sum_j \frac{1}{a_j}}, \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (67)$$

Задача об оптимальном распределении потоков теплоты позволяет решить и важную задачу о построении теплообменной системы, интегрированной с процессом ректификации [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов оптимизационной термодинамики показано, что множество реализуемых режимов колонны ректификации в плоскости производительность-затраты теплоты ограничено параболой. Найденны зависимость коэффициентов этой границы (характеристических) от параметров потоков и кинетики тепло- и массопереноса. Получена зависимость флегмового числа от характеристических коэффициентов. Показаны возможности использования параметризованного представления нагрузочной характеристики для решения задач расчета колонн ректификации, таких как задача о максимальной нагрузке, о зависимости КПД колонны от ее нагрузки, об оптимальном распределении потоков в параллельной структуре и о порядке разделения в последовательной структуре. Результаты дают возможность оптимизации сложных систем, разбив их на подсистемы, каждая из которых может быть представлена как параллельная или последовательная структура.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$g$	расход, моль/с
$h$	мольная энтальпия, Дж/моль
$\bar{k}$	эффективный коэффициент массопереноса, моль/(с м)
$\beta$	коэффициент теплообмена
$l$	координата, характеризующая положение по высоте колонны, м
$P$	давление, Па
$p$	мощность, Вт
$q_+, q_-$	потоки теплоты, подводимой в кубе и отводимой в дефлегматоре, Вт
$R = 8.31$	универсальная газовая постоянная; Дж/(моль К)
$s$	мольная энтропия, Дж/(моль К)

$T_+, T_-$	температуры греющего пара в кубе и охлаждающей воды в дефлегматоре соответственно К
$V$	расход паровой смеси, моль/с
$x$	мольная концентрация низкокипящего компонента в жидкой фазе, моль/моль;
$y$	мольная концентрация низкокипящего компонента в паровой фазе, моль/моль
$y^0$	равновесная концентрация низкокипящего компонента в паровой фазе, моль/моль;
$\alpha$	коэффициент относительной летучести
$r$	мольная теплота парообразования, Дж/моль
$\varepsilon$	степень отбора
$\mu$	химический потенциал, Дж/моль
$\sigma$	производство энтропии, Вт/К

## ИНДЕКСЫ

$B$	для переменных, относящихся к кубу
$D$	для переменных, относящихся к дефлегматору
$F$	для переменных, относящихся к исходной смеси
$j$	индекс компонента в смеси
$i$	вариант порядка разделения

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новиков И.И.* Эффективный коэффициент полезного действия атомной энергетической установки // Атомная энергия. 1957. № 11. С. 409–412.
2. *Curzon F.L., Ahlborn B.* Efficiency of a Carnot engine at maximum power output // Am. J. Phys., 1975. V. 43. № 22. P. 22–24.
3. *Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S., Szwast Z., Tsirlin A.M.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: Wiley, 1999.
4. *Chen L., Wu C., Sun F.* Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems // J. Non-Equilib. Thermodyn., 1999. V. 24. P. 327–359.
5. *Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A.* Finite-time thermodynamics: Conditions of minimal dissipation for thermodynamic process with given rate // Phys. Rev. E., 1998. V. 58. № 1. P. 215–223.
6. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 384 с.
7. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983.
8. *Балунов А.И., Майков В.П.* Энтропия и информация в теории ректификации // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология, 2003. Т. 46. № 9. С. 54–67.
9. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1987. 400 с.
10. *Holland C.D.* Fundamentals of Multicomponent Distillation. McGraw-Hill, 1981.
11. *Kister H.Z.* Distillation Design. New York: McGraw-Hill, 1992.
12. *Tsirlin A.M., Balunov A.I., Sukin I.A.* Estimates of energy consumption and selection of optimal distillation sequence for multicomponent distillation // Theor. Found. Chem. Eng., 2016. V. 50. № 3. P. 258–267.
13. *Tsirlin A.M., Sukin I.A., Balunov A.I., Schwalbe K.* The Rule of Temperature Coefficients for Selection of Optimal Separation Sequence for Multicomponent Mixtures in Thermal Systems // J. Non-Equilib. Thermodyn., 2017. V. 42. № 4. P. 359–369.
14. *Tsirlin A.M., Mazikov A.A.* Thermodynamic indicators of the perfection of heat exchange systems // J. Eng. Phys. Thermophys., 2023. V. 96. № 3. P. 516–531.
15. *Розоноэр Л.И., Цирлин А.М.* Оптимальное управление термодинамическими системами // Автоматика и телемеханика, 1983. № 1. С. 70–79; № 2. С. 88–101; № 3. С. 50–64.
16. *Zaeva M.A., Tsirlin A.M., Sukin I.A.* Influence of the Kinetics of Heat and Mass Transfer in a Binary-Rectification Column on the Realizability Range of its Regimes // J. Eng. Phys. Thermophys., 2018. V. 91. P. 515–530.
17. *Зиятдинов Н.Н., Островский Г.М., Емельянов И.И.* Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 184–193.

УДК 66.081.6

## ГИБРИДНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ В ИОННОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ФОРМЕ

© 2023 г. И. И. Виноградов<sup>a, b</sup>, Е. В. Андреев<sup>a</sup>, Н. С. Юшин<sup>a</sup>, А. С. Сохацкий<sup>a</sup>, В. А. Алтынов<sup>a</sup>, М. В. Густова<sup>a</sup>, Т. Н. Вершинина<sup>a, b</sup>, И. Зиньковская<sup>a</sup>, А. Н. Нечаев<sup>a, b</sup>, П. Ю. Апель<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: Ily7345@gmail.com

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Исследована возможность получения гибридной мембраны, включающей в себя трековую мембрану в качестве несущей основы и слой нановолокон из хитозана, модифицированного функциональными группами, избирательно сорбирующими цезий. Слой хитозановых нановолокон получали при помощи электроформования. Модификация поверхности нановолокон обеспечивалась иммобилизацией ферроцианида калия и меди. Структура нановолоконного слоя, модифицированного ферроцианидом калия и меди, исследована при помощи растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Удельная производительность гибридной мембраны по чистой воде незначительно ниже, чем у исходной трековой мембраны. Данные о сорбционной емкости слоя ферроцианида калия и меди на поверхности нановолокон по отношению к ионам цезия коррелируют с литературными данными. Полученная гибридная мембрана обладает возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме.

**Ключевые слова:** гибридная мембрана, трековая мембрана, нановолокно, хитозан, ферроцианид калия, сорбция цезий

**DOI:** 10.31857/S0040357123040176, **EDN:** ZDRXZY

### ВВЕДЕНИЕ

В результате техногенной деятельности человека в окружающую среду попадают искусственные радионуклиды и становятся ее постоянным компонентом вместе с естественными радионуклидами. Их неконтролируемая миграция по гидрографической сети является фактором серьезной экологической опасности [1]. Так, изотоп  $^{137}\text{Cs}$  является одним из опасных техногенных радионуклидов, что обусловлено его высокой радиоактивностью и способностью замещать калий в биохимических процессах. Основное количество ионов цезия адсорбируется на поверхности коллоидных частицах различного состава [2], а наибольшие коэффициенты накопления  $^{137}\text{Cs}$  из окружающей среды характерны для пресных водоемов [3]. Для удаления  $^{137}\text{Cs}$  из природных и сточных вод были разработаны различные методы и технологические подходы [4–7]. Одним из эффективных методов удаления ионов цезия является ионообменная хроматография на сорбентах, содержащих ферроцианидные комплексы переходных металлов [8]. В качестве носителей или опорных конструкций для ферроцианидов

комплексов могут выступать ионообменные смолы, силикагели, цеолиты, гидроксиды циркония, активированный уголь и хитозан [9]. Как правило, все вышеописанные композитные сорбенты имеют форму гранул. Особое внимание заслуживает использование в качестве опорной конструкции материалов на основе хитозана как эффективного биodeградируемого сорбента. Использование ионообменных технологий для удаления ионов цезия эффективно в широком диапазоне концентраций, но обладает рядом недостатков, которые достаточно подробно описаны в работах [10–19]. Применение же мембранно-сорбционных технологий может быть достаточно перспективным для комплексного решения задач удаления растворенных ионов цезия в природных экосистемах, когда они находятся в следовых количествах и адсорбированы на разнообразных коллоидах природного происхождения.

В работах [20, 21] авторы данной публикации продемонстрировали, что сочетание трековой мембраны (ТМ) и нановолоконного слоя из хитозана может стать эффективным способом получения новых гибридных мембран (ГМ) [22]. В про-

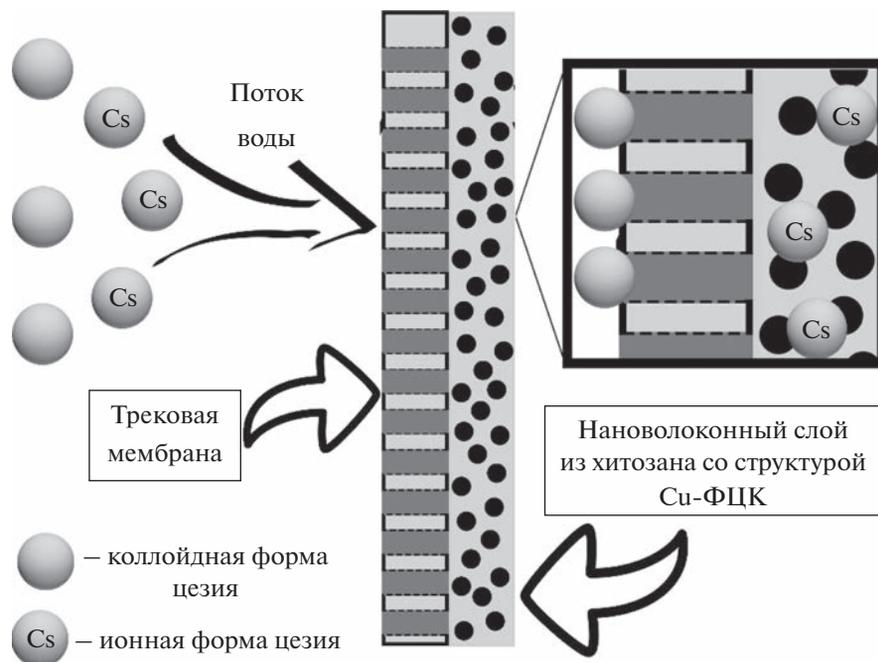


Рис. 1. Задержка цезия в ионной и коллоидной форме при фильтрации через гибридную мембрану.

должение данного цикла работ предложен подход к созданию гибридной мембраны, обладающей возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. Так, на рис. 1. схематически представлен подход к созданию прототипа гибридной мембраны, которая состоит из нескольких функциональных слоев. Микрофильтрационная трековая мембрана выступает в роли мембранного сепаратора коллоидных частиц и/или бактерий, гидробионтов с адсорбированными на их поверхности ионами цезия [2, 23]. Крупнопористый, фильтрационный нановолоконный слой из хитозана и ферроцианидного комплекса должен обеспечивать селективную сорбцию следовых количеств растворенных в воде ионов цезия [24]. Металлизация мембраны электропроводящим слоем титана позволяет усилить адгезию между поверхностью мембраны и волокнами хитозана. Для этого полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) ТМ металлизировали титаном методом магнетронного напыления [25]. Главный компонент нановолокон — хитозан, благодаря своей полисахаридной природе и анионитным свойствам, обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая медь [26]. Медь выступает связующим звеном между хитозаном и ферроцианидом калия —  $K_4[Fe(CN)_6]$  для получения иммобилизованного ферроцианидного комплекса меди и калия (Cu-ФЦК). Как показано в [10, 15, 16, 19], именно данный тип сорбентов обладает высокой селективностью к ионам цезия. В рамках представленной концепции возможно создание и более сложной трехслойной структу-

ры (нановолоконный слой между двумя трековыми мембранами). Формирование трехслойной гибридной мембраны позволит увеличить объем сорбента и время сорбции ионов цезия в гибридной мембране, и как следствие, повысить ее селективность. Также следует отметить, что в зависимости от практической задачи и организации процесса разделения (тупиковая или тангенциальная фильтрация) поток разделяемой жидкости может подаваться на двухслойную мембрану как со стороны ТМ (см. рис. 1), так и со стороны нановолоконного слоя.

Таким образом, целью данной работы являлось создание и исследование прототипа гибридной мембраны, обладающей возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач. Во-первых, показать возможность формирования ферроцианидного комплекса на поверхности нановолокон из хитозана, изучить структуру и фазовый состав комплекса, и доказать, что Cu-ФЦК способен сорбировать ионы цезия. Во-вторых, исследовать физико-химические и эксплуатационные свойства получаемой гибридной мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали микрофильтрационную ТМ, изготовленную из полиэтилентерефталатной пленки торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Герма-

**Таблица 1.** Массовый состав гибридной мембраны на  $\text{см}^2$ 

$m_1$ , мг/см <sup>2</sup> , ГМ	$m_2$ , мг/см <sup>2</sup> , ТМ + Тi	$m_3$ , мг/см <sup>2</sup> , ХИТ	$m_4$ , мг/см <sup>2</sup> , Cu-ФЦК	$S$ , см <sup>2</sup> /см <sup>2</sup> , ХИТ
$3.78 \pm 0.14$	$3.09 \pm 0.03$	$0.350 \pm 0.001$	$0.34 \pm 0.11$	$55 \pm 6$

ния). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, плотность пор  $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ , диаметр пор 0.3 мкм. Напыление титана на ТМ осуществляли на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”) по методике, описанной в [25]. Покрытие наносили с вертикально установленной мишени путем распыления титана чистотой 99.7% в атмосфере аргона (99.99%). Толщина слоя составила  $80 \pm 4$  нм. Мембраны с нанесенным слоем титана обозначаются далее, как ТМ + Тi.

Для получения нановолоконного слоя из хитозана, модифицированного ФЦК, были использованы следующие реактивы: Хитозан ( $M_w = 200\,000$  г/моль) Биопрогресс (Россия), полиэтиленоксид (ПЭО) ( $M_w = 300\,000$  г/моль) Sigma-Aldrich (Германия), ледяная уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $M = 60.05$  г/моль) PanReas AppliChem (Барселона (Испания)), 50% раствор глутарового альдегида Smart Chemistry (РФ), деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Milli-Q Advantage A10, Millipore), медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $M = 249.68$  г/моль) PanReas AppliChem (Барселона (Испания)), ферроцианид калия ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $M = 422.39$  г/моль) Ареолаб (Россия (Москва)), цезия хлорид 99.9 (CsCl  $M = 168.36$  (ос. ч. 17-2) ООО “Химкрафт” (Россия (Калининград))).

Для формирования нановолокна использовали 4%-ный раствор хитозана и ПЭО (в соотношении 90/10 мас. %) в 90%-ной уксусной кислоте [27, 28].

Электроформование нановолоконного слоя из хитозана на ТМ + Тi выполняли на установке Nanon – 01A (MECC Co. LDT Япония). В качестве электрода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 мм (размер  $29.7 \times 21$  см). Напыление проводили в следующем режиме: напряжение – 28 кВ; скорость дозирования раствора – 1 мл/ч; размер фильеры – 0.210 мм; расстояние от фильеры до электрода – 15 см; угол между фильерой и электродом –  $90^\circ$ ; скорость вращения барабанного коллектора – 50 об/мин; скорость движения фильеры по оси  $X$  – 1 см/с, объем напыляемого раствора – 5 мл ( $m_{\text{навески}} = 0.2$  г). Такой объем напыляемого раствора был определен, как оптимальный. Экспериментально было установлено, что попытки увеличения объема распыляемого раствора приводит к деформации нановолоконного слоя при его модификации ферроцианидом калия и меди из-за возникновения механических напряжений и отслаивания от ТМ + Тi. Режим электроформования был выбран

в предыдущих работах [21]. Получаемая таким образом мембрана обозначается далее, как ТМ + Тi + ХИТ.

Свежесформованный нановолоконный слой из хитозана быстро деградирует в водной среде. Для предотвращения деградации и стабилизации нановолоконного слоя производили его термическую и химическую сшивку в соответствии с рекомендациями, изложенными в работах [29, 30]. Термическую обработку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [30]. Образцы мембран, прошедшие термическую обработку, имеют в обозначении аббревиатуру ТЕМП. Химическую сшивку производили в парах глутарового альдегида в вакуумном сушильном шкафу. Водный раствор 25% глутарового альдегида (ГА) объемом 10 мл помещали в вакуумный сушильный шкаф к образцам мембраны (температура  $37^\circ\text{C}$ , давление вакуума  $3 \times 10^{-3}$  мбар, время химической сшивки 24 ч в соответствии с работой [29]). Образцы мембран, прошедшие химическую обработку в глутаровом альдегиде, имеют в обозначении аббревиатуру ГА.

Формирование комплекса ферроцианида калия и меди проводили в два этапа по аналогии с методикой, изложенной в патенте RU 2430777 С1 [24]. Для образования “якоря” в виде ионов меди на поверхности хитозана, модификацию сшитого, как указано выше, нановолоконного слоя проводили в водном растворе 0.025M  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч. Затем образец промывали дистиллированной водой в течение 5 мин, сушили, и далее погружали в водный раствор 0.28M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на 1 ч 30 мин. Для удаления непрореагировавших соединений образцы промывали дистиллированной водой в течение 5 мин. В результате модификации на поверхности нановолоконного слоя образовывался ферроцианид калия и меди (далее Cu-ФЦК). Анализ структуры и химического состава представлен ниже в разделе “Результаты и обсуждение”. В табл. 1 представлены массы гибридной мембраны ( $m_1$ ), и ее отдельных компонентов – трековой мембраны с титаном ( $m_2$ ), хитозана ( $m_3$ ), и ферроцианида калия и меди ( $m_4$ ), – в расчете на 1  $\text{см}^2$  мембраны. В последнем столбце приведена площадь поверхности хитозановых волокон ( $S$ ), рассчитанная из массы  $m_3$ , средне статистического диаметра волокна ( $\sim 176 \pm 10$  нм) и плотности хитозана ( $1.28 \text{ г/см}^{-3}$ ) [31].

Исследование структуры и свойств гибридной мембраны проводили представленными ниже методами. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) использовали для морфологического анализа поверхности и исследования поперечных срезов ГМ. Изображения в режиме вторичных электронов получали на микроскопе Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 15 кВ и далее обрабатывали в программной оболочке Gatan DigitalMicrograph. Кристаллические структуры материала изучали в режиме кольцевого темного поля на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Thermo Scientific Talos F200i S/TEM с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ функциональных групп на поверхности проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки Smart iTX. Измерения были выполнены с разрешением  $4.0 \text{ см}^{-1}$ , количество сканирований составляло не менее 32. ИК-спектры обрабатывали в пакете программ Origin 2017. Исследование элементного состава образцов производили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $\text{AlK}_\alpha = 1486.6 \text{ эВ}$ ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Калибровку проводили по пику C1s ( $285.0 \text{ эВ}$ ) [25]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом 0.5 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

Концентрация ионов Cs в объеме сорбционного материала определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 PUMA фирмы “Bruker Optik GmbH” о чем сообщалось ранее [32].

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalytical EMPYREAN на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении с длиной волны  $1.5406 \text{ \AA}$ . Рентгенограммы снимались в угловом диапазоне  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Определение фазового состава осуществлялось с использованием базы данных PDF-4.

Величину адсорбции нановолокон из хитозана по отношению к ионам меди определяли путем погружения образца гибридной мембраны диаметром 40 мм в 10 мл 0.025 М раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч при температуре  $T = 296 \text{ К}$ . По истечении 1 часа снимали спектр поглощения раствора в области от 500 до 900 нм на UV-VIS спектрометре Evolution 600. Определение концентрации  $\text{CuSO}_4$  после сорбции проводили по градуировочному графику поглощения при длине волны 800 нм, построенному в диапазоне 0.001 М–0.025 М.

Величину адсорбции  $q$  ( $\text{мг/м}^2$ ) рассчитывали по массовому балансу с использованием следующего уравнения:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}, \quad (1)$$

и коэффициент сорбции  $K_d$  (%) из уравнения:

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация до сорбции ( $\text{мг/л}$ ),  $C_f$  – концентрация после сорбции ( $\text{мг/л}$ ),  $V$  – объем раствора ( $\text{л}$ ),  $S$  – площадь гибридной мембраны ( $\text{м}^2$ ).

Кинетику и изотерму адсорбции ионов цезия гибридной мембраной определяли путем погружения образцов диаметром 40 мм в 10 мл раствора  $\text{CsCl}$  ( $10^{-3} \text{ М}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ М}$ ,  $10^{-4} \text{ М}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ М}$ ,  $10^{-5} \text{ М}$ ). Количество параллельных опытов составляло не менее пяти; из результатов находили среднее значение и оценивали случайную погрешность. По истечении 1, 3, 5, 10, 30, 60 и 180 мин образцы извлекали из раствора. Концентрацию ионов цезия в растворе, определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Германия). В качестве аналитической линии была выбрана линия с длиной волны 894.347 нм. Экспериментальные данные аппроксимировали уравнением Ленгмюра:

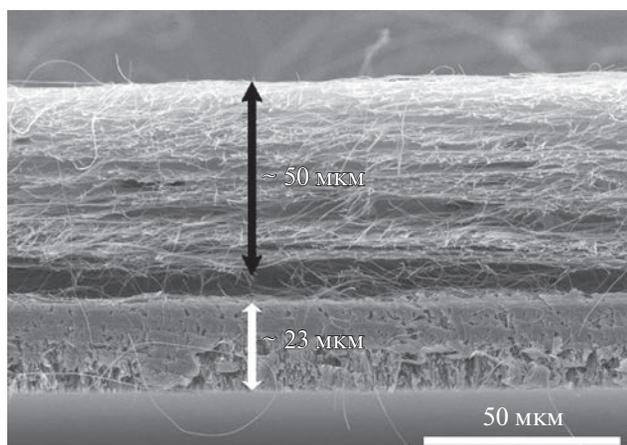
$$q = q_\infty \frac{KC}{1 + KC}, \quad (3)$$

где  $q_\infty$  – предельная величина адсорбции ( $\text{мг/м}^2$ ),  $K$  – коэффициент адсорбции,  $C$  – концентрация раствора.

Водопроницаемость образцов измеряли в тупиковом режиме, используя фильтрационные ячейки Millipore при давлении деионизованной воды от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Давление подавали со стороны мембраны, модифицированной нановолокнами.

Для определения дзета-потенциала мембраны помещали в электрокинетическую ячейку с хлор-серебряными электродами. Использовали раствор хлорида калия (KCl) с концентрацией 0.01 М. Для определения перезарядки поверхности были использованы растворы хлорида калия с pH 3, pH 5, pH 7, pH 9. Подкисление раствора производили соляной кислотой HCl, подщелачивание производили раствором KOH. Давление раствора составляло от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Значение дзета-потенциала мембран рассчитывали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского [33].

Для удобства восприятия авторами были введены следующие элементы в обозначениях получаемых структур: “+” – дополнительный слой; “/” – промежуточная обработка мембраны.



**Рис. 2.** Микрофотография среза ТМ + Ti + ХИТ (черная двунаправленная стрелка – волоконный слой ХИТ, белая двунаправленная стрелка – ТМ + Ti).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

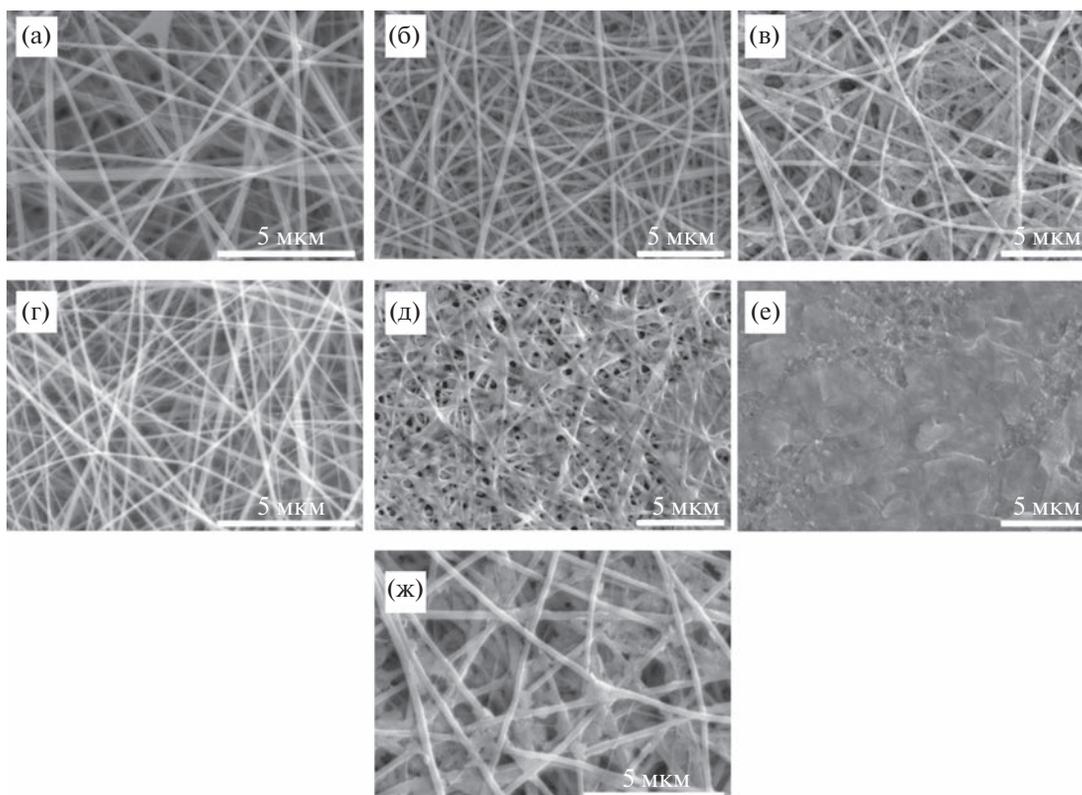
#### Морфология поверхности гибридной мембраны.

На рис. 2 представлен срез металлизированной титаном микрофилтрационной трековой мем-

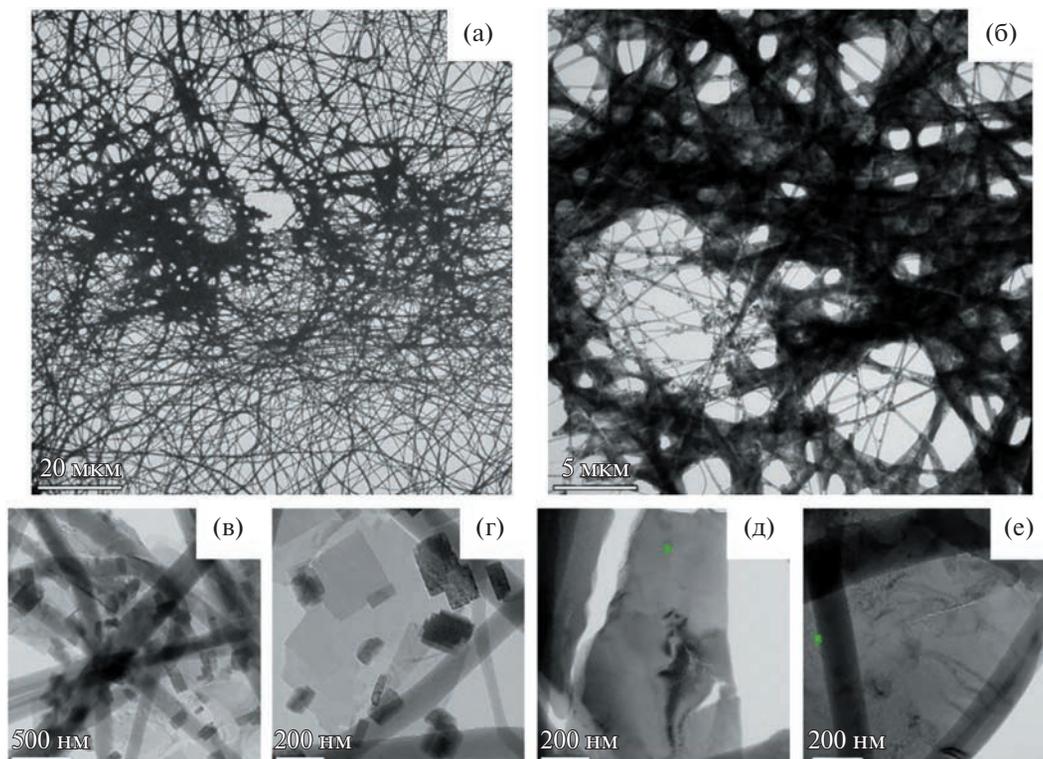
браны с нанесенным методом электроформования нановолоконном на основе хитозана и ПЭО. Мембрана получена по методике, описанной в экспериментальной части. На микрофотографии представлен срез образца с максимально возможным по толщине слоем волокна. Экспериментально было установлено, что для условий электроформования на установке Napon – 01А можно распылить не более 0.2 г сухой смеси хитозан и ПЭО на площади мембраны 620 см<sup>2</sup>.

Методом РЭМ также проведен контроль формирования Cu-ФЦК на поверхности нановолоконного слоя из хитозана, сшитого термически и глутаровым альдегидом. Были получены электронные микрофотографии до (рис. 3а, 3г) и после (рис. 3в, 3е) модификации нановолоконного слоя ферроцианидом. Микрофотографии нановолоконного слоя после сорбции ионов меди представлены на рис. 3б, 3д.

Установлено, что модификация нановолоконного слоя, сшитого термически (рис. 3г), и модифицированного ферроцианидом, приводит к деструкции нановолокон и образованию монолитного слоя, закрывающего поверхность трековой мембраны (рис. 3е). Данный эффект связан с вы-



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности гибридной мембраны ТМ + Ti + ХИТ на разных стадиях модификации: (а) – после обработки глутаровым альдегидом; (б) – после обработки в медном купоросе; (в) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия (увеличение  $\times 6.00k$ ); (г) – после термической сшивки; (д) – после обработки в медном купоросе; (е) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия; (ж) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия (увеличение  $\times 10.0k$ ).



**Рис. 4.** Снимки ПЭМ TM + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (а), (б) – при низком увеличении; (в), (г), (д), (е)– при высоком увеличении.

сокой скоростью деструкции нановолокон в водной среде [34]. При исследовании стабильности нановолоконного слоя было установлено, что термически сшитые нановолокна подвергаются гидролитической деструкции при 37°C через 3 сут, а химически сшитый глутаровым альдегидом — через 7 сут. Первую стадию деструкции нановолоконного слоя можно визуально наблюдать уже после сорбции меди из 0.025 М раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч (рис. 3д).

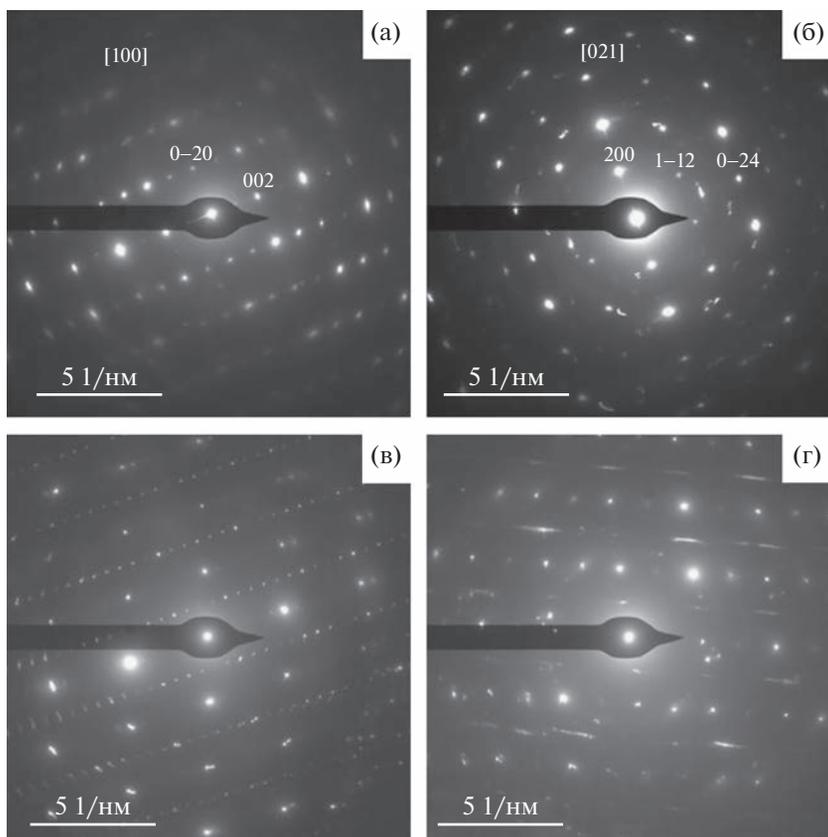
Модификация нановолоконного слоя, сшитого глутаровым альдегидом, ферроцианидом калия приводит к образованию комплексных соединений Cu-ФЦК на поверхности нановолокон (рис. 3в). Комплексные соединения выглядят в виде “чешуек” размером ~500 нм, хаотично расположенных по всей длине нановолокон (рис. 3в, 3е). Сорбция меди не приводит к видимым изменениям нановолокна (рис. 3б). Таким образом, для создания гибридной мембраны нановолоконный слой из хитозана необходимо сшивать глутаровым альдегидом.

Микроструктуру нановолоконного слоя с Cu-ФЦК исследовали методом ПЭМ. В связи с методологическими особенностями метода (толщина образца должна быть не более 100 нм) образцы изготавливались путем нанесения нановолоконного слоя из хитозана на стандартные (3 мм)

сетки с ячейкой  $200 \times 200$  мкм. Затем, сетки с нановолоконным слоем модифицировали методом, представленным в экспериментальной части. На рис. 4 представлены ПЭМ изображения в “светлом поле”. На изображениях, полученных при “низком” увеличении (рис. 4а), видно, что Cu-ФЦК пропитывает нановолокна неоднородно. В областях наибольшей концентрации Cu-ФЦК, его конгломераты напоминают монокристалл, пронизанный нановолокнами (рис. 4б).

При высоком увеличении картина кардинально меняется. Так, на рис. 4в, 4г можно наблюдать как конгломераты Cu-ФЦК образуют отдельные кристаллы размером 50–500 нм. На Рис. 4д, 4е, напротив, Cu-ФЦК напоминает монокристалл. Образовавшийся Cu-ФЦК на рис. 4д, 4е, по-видимому, не является поликристаллическим, поскольку в нем нет четких границ и областей (зерен). Кроме того, в полученном монокристалле Cu-ФЦК (рис. 4д, 4е) также наблюдается пористая структура.

На рис. 5 представлены микродифракционные картины кристаллов Cu-ФЦК, показанных на рис. 4в, 4г и рис. 4д, 4е. Картина электронной микродифракции, полученная для отдельных кристаллов (рис. 5а, 5б), показывает, что их структура имеет признаки кубической элементарной ячейки с параметром решетки  $a \approx 10 \text{ \AA}$ .



**Рис. 5.** Электронные микродифракционные картины кристаллов Cu-ФЦК в образце ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (а), (б) – отдельных кристаллитов; (в), (г) – монокристаллов.

Однако, эти же картины также подтверждают, что структура Cu-ФЦК относится к тетрагональной сингонии. На это указывает, в частности, присутствие на микродифракционных картинах кристаллографических плоскостей 001, 021 (рис. 5а) и 112 (рис. 5б), которые запрещены в кубической структуре  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ , описанной Rigamonti [35].

Микродифракционные картины монокристаллов Cu-ФЦК (рис. 5в, 5г), показывают, что структуры отдельных кристаллов отличаются (рис. 5а, 5б). Так, ряд отдельных кристаллов (рис. 5а, 5б) имеет монокристаллическую структуру, относящуюся к триклинной сингонии, и не является известной триклинной структурой  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ , описанной в [36]. Более того, можно заметить такую особенность структуры элементарной ячейки Cu-ФЦК (рис. 5д, 5г) как 6-слойную укладку определенных атомных плоскостей. На основании анализа ПЭМ можно сделать вывод, что нановолокна из хитозана аморфны, а структура Cu-ФЦК имеет две фазы, описанные выше.

**Химический и структурный анализ Cu-ФЦК на поверхности нановолоконного слоя.** Методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки Smart iTX были идентифицированы

функциональные группы на поверхности хитозана после модификации ферроцианидом калия и меди (рис. 6). На рис. 6а представлен ИК-Фурье спектр образца ТМ + Тi + ХИТ/ГА. Подробный анализ функциональных групп данной мембраны представлен в работе [21, 37]. На рис. 6б представлен ИК-Фурье спектр образца ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК. На данном спектре присутствуют явно выраженные пики  $2096\text{ см}^{-1}$  ( $-C\equiv N$ ) и  $2042\text{ см}^{-1}$  ( $-C\equiv N$ ). Пик  $2096\text{ см}^{-1}$  ( $-C\equiv N$ ) соответствует соединению  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ . Гипсохромный сдвиг волнового числа для пика ( $-C\equiv N$ ) обусловлен особенно сильным взаимодействием между атомом меди и лигандом  $-C\equiv N$  из-за способности  $Cu^{2+}$  получать электроны из группы  $-CN$  для принятия конфигурации  $3d^{10}$  [38, 39]. Пик  $2042\text{ см}^{-1}$  ( $-C\equiv N$ ) также соответствует соединению  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ , а его появление вызвано влиянием матрицы из хитозана как сильного комплексообразователя с медью [40]. Пик  $1610\text{ см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп молекул воды – как кристаллизованной, так и адсорбированной [41].

Согласно данным работ [42, 43] хитозан обладает высокой сорбционной активностью по отно-

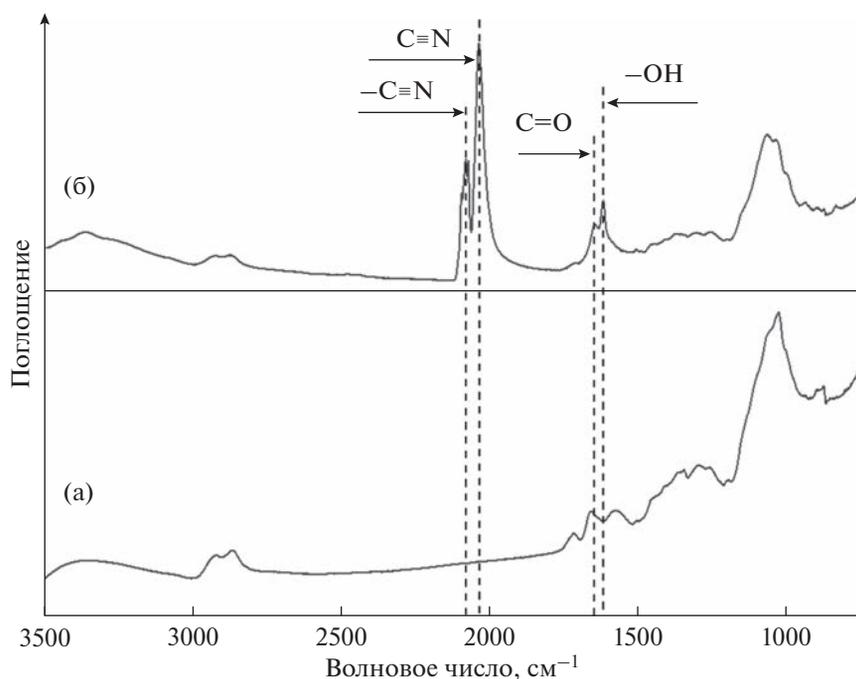


Рис. 6. ИК-Фурье спектры: (а) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

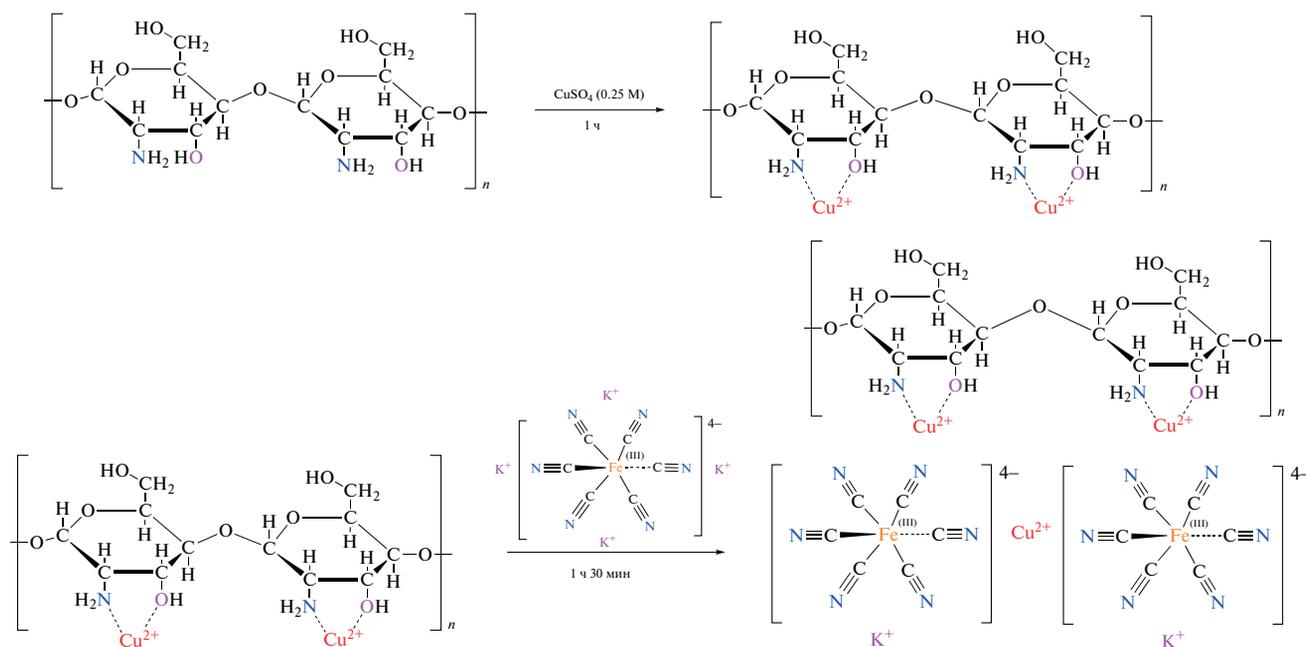
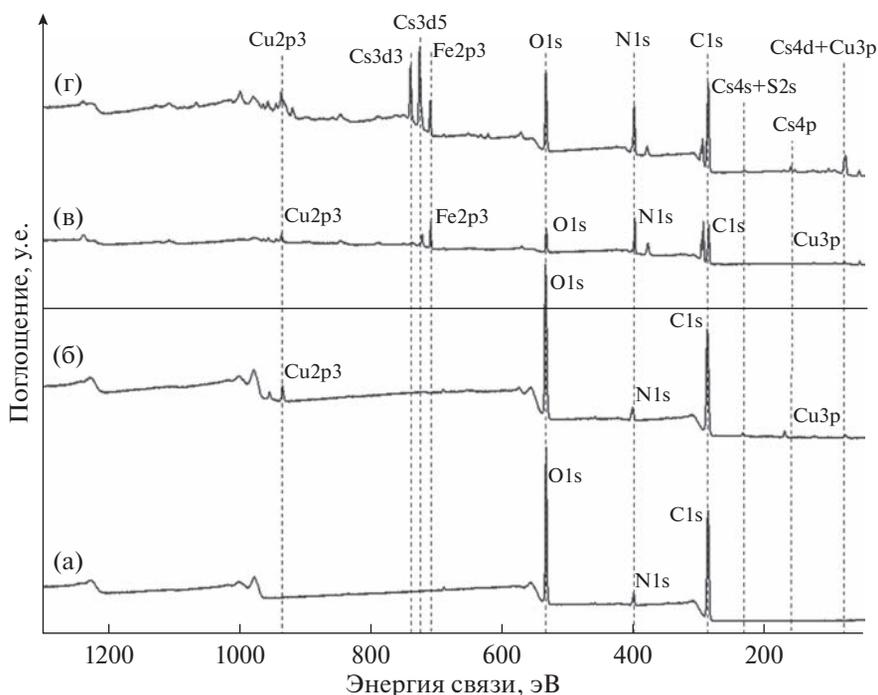


Рис. 7. Схема формирования Cu-ФЦК на нановолокнах из хитозана на примере  $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ .

шению к переходным металлам, в большей степени к ионам меди. Основными активными центрами сорбции являются гидроксильные и аминогруппы. Следовательно, в процессе модификации сшитого нановолоконного слоя в растворе 0.025 М  $CuSO_4$  в течение 1 ч хитозановые нановолокна сорбировали ионы меди, образуя хелатные комплексы [26].

Ионы меди, находящиеся в хелатных комплексах с хитозаном, выступают в роли соединительного мостика между хитозаном и ферроцианатом калия и посредством обменной реакции образуют соединение Cu-ФЦК (рис. 7) [40].

Для подтверждения сорбции ионов меди исследовалась сорбционная емкость образцов ТМ +



**Рис. 8.** РФЭС спектры: (а) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА/Cu<sup>2+</sup> (C (CuSO<sub>4</sub>) = 0.025M; T = 296K; t = 60 мин); (в) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК; (г) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК с сорбированными ионами цезия (C (Cs<sup>+</sup>) = 10<sup>-5</sup> M; T = 296 K; t = 60 мин).

+ Ti + ХИТ, сшитых термически и глутаровым альдегидом. Анализ кинетики сорбции ионов меди показал, что образцы ТМ + Тi + ХИТ, сшитые термически и глутаровым альдегидом обладают сорбционной емкостью 127 ± 1 и 16 ± 1 мг/м<sup>2</sup>, соответственно. Такая разница, возможно, связана с механизмом сшивания нановолоконного слоя. Так как в формовочном растворе присутствует уксусная кислота, термическая обработка приводит к образованию ацетамидных (хитиновых) заместителей в макромолекулах хитозана [37]. При химической сшивке альдегидные группы глутарового альдегида вступают в реакцию с аминогруппами хитозана, образуя нерастворимую в воде форму нановолокон из хитозана [29]. Таким образом, уменьшение числа свободных аминогрупп и гидроксильных групп хитозана приводит к снижению способности хитозана образовывать хелатные связи с медью. Следовательно, можно сделать вывод о том, что образование монолитного слоя, закрывающего поверхность ТМ + Тi, о котором мы сообщали выше, может быть вызвано не только скоростью деструкции хитозана, но и образованием избыточного количества Cu-ФЦК.

Методом РФЭС проведен качественный контроль наличия ионов меди, калия, железа, углерода, кислорода и азота, необходимых для образования Cu-ФЦК. Анализ проводили со стороны волоконного слоя. На рис. 8б представлен спектр

образца ТМ + Тi + ХИТ/ГА/Cu<sup>2+</sup> в данном спектре обнаружен пик меди (Cu2p<sub>3</sub> и Cu3p), что свидетельствует о том, что медь сорбировалась из раствора CuSO<sub>4</sub> на нановолокнах. В этом же образце были обнаружены следы серы (S2p) и титана (Ti2p). На рис. 8в представлен спектр ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК. В данном спектре были обнаружены все ранее видимые элементы, и добавились калий (K2p) и железо (Fe2p), что подтверждает наличие всех необходимых элементов для образования Cu-ФЦК. Дополнительно, методом РФЭС проведен качественный контроль гибридной мембраны на присутствие ионов цезия после контакта образцов с раствором CsCl (10<sup>-5</sup> M CsCl; T = 296K; t = 60 мин). На рис. 8г добавились пики сорбированного цезия (Cs2p<sub>3</sub>, Cs3d<sub>5</sub>, Cs4s, Cs4p и Cs4d), что подтверждает сорбционную активность материала по отношению к ионам цезия. О количественных характеристиках сорбционных свойств гибридной мембраны мы поговорим ниже.

Методом РСА было установлено, что фазовый состав гибридной мембраны ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК отличается от ТМ + Тi + ХИТ/ГА (рис. 9). Углы 2θ = 16.9°, 18.0° и 34.2°, 36.4° с приемлемой точностью соответствуют кристаллографическим плоскостям 002, 200 и 004, 400 фазы K<sub>2</sub>Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>], которая согласно [44] обладает тетрагональной элементарной ячейкой с пара-

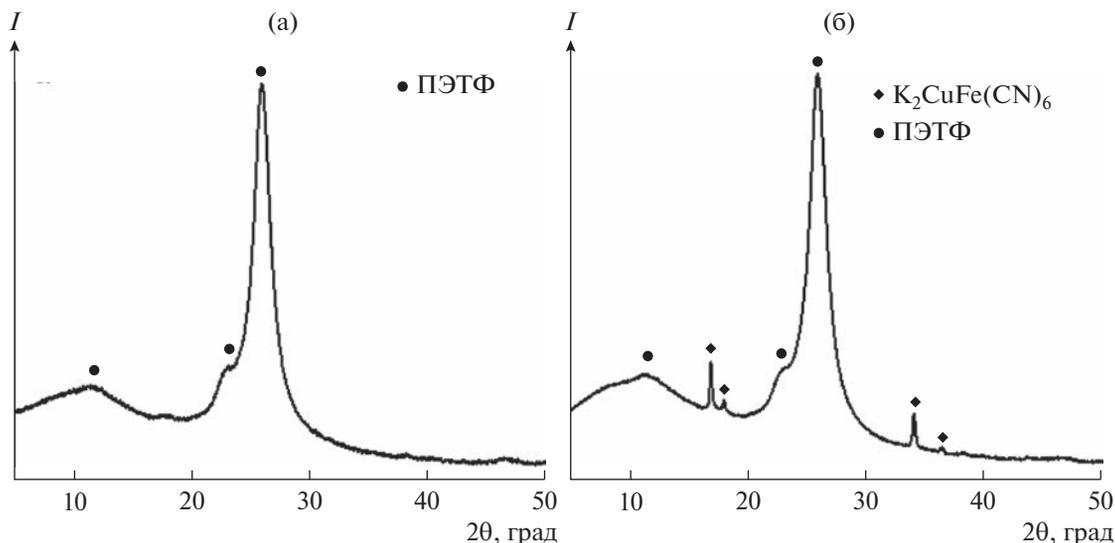


Рис. 9. Рентгенограммы образцов: (а) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

метрами  $a = 9.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.50 \text{ \AA}$ . Искажение Яна–Теллера, также демонстрирует расщепление дифракций 200 и 400 ( $2\theta = 17.7^\circ$  и  $35.9^\circ \text{ CuK}\alpha$ ) кубической кристаллической структуры  $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $a = 9.99 \text{ \AA}$ ) из-за небольшой деформации ее элементарной ячейки [35]. Несмотря на то, что пики от  $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  малы по интенсивности и трудно различимы на фоне дифракционной картины от ПЭТФ и хитозана с максимумом  $2\theta = 25.85^\circ$  [45], можно сделать вывод, что ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК содержит в своем составе данную фазу.

**Мембранно-сорбционные характеристики гибридной мембраны.** Так как мы позиционируем полученный материал как мембранно-сорбционный, немаловажными параметрами являются удельная производительность по чистой воде, заряд поверхности и сорбционная способность по отношению к ионам цезия.

Была измерена удельная производительность по чистой воде ТМ + Тi, ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК (рис. 10а). (Напомним, что количество сухого хитозана на ТМ + Тi формата А4 площадью  $620 \text{ см}^2$  составило 0.2 г, а толщина напыленного слоя, согласно микрофотографиям среза (рис. 2), составила  $\sim 50 \text{ мкм}$ ). Удельная производительность (W) ТМ + Тi составила  $0.74 \pm 0.08 \text{ л/(ч см}^2)$  при давлении 0.06 МПа. Удельная производительность ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК составила  $0.67 \pm 0.06$  и  $0.53 \pm 0.05 \text{ л/(ч см}^2)$ , соответственно, что говорит о незначительном снижении удельной производительности по сравнению с исходной ТМ + Тi. Падение удельной производительности связано с частичной закупоркой пор, из-за склонности к набуханию в воде нановолокон.

Проведение электрокинетических измерений в мембранах позволяет определить изоэлектрические точки и знак заряда их поверхности. Гибридная мембрана на основе ТМ + Тi + ХИТ/ГА обладает набором как кислых ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), так и основных ( $-\text{NH}_2$ ) групп и является амфотерной. Модификация данного материала ферроцианидом меди и калия должна изменить заряд поверхности и положение изоэлектрической точки.

На рис. 10б представлен график зависимости дзета-потенциала ТМ + Тi, ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК от величины рН. Заряд поверхности ТМ + Тi + ХИТ/ГА увеличивается относительно ТМ + Тi и смещает изоэлектрическую точку в кислую область ( $pI = 3.2$ ). Данное изменение связано с увеличением количества кислых групп. После модификации ТМ + Тi + ХИТ/ГА ферроцианидом меди и калия заряд поверхности снижается, и изоэлектрическая точка возвращается к исходному значению ТМ + Тi ( $pI = 4.5$ ). Следовательно, после модификации нановолоконного слоя ферроцианидом меди и калия поверхность хитозана закрывается Cu-ФЦК, что и приводит к снижению заряда поверхности.

Изучение адсорбции ионов цезия является главной целью данной работы. Напомним, что основная задача данного материала – обладать возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. В соответствии с предложенной авторами концепцией (рис. 1), коллоидные частицы размером  $0.3 \text{ мкм}$  с адсорбированными ионами цезия задерживаются микрофильтрационной ТМ + Тi [23]. Ионы цезия, не сорбированные на коллоидных частицах, задерживаются нановолокнами из хитозана, модифицированного ферроцианидом меди и калия, ко-

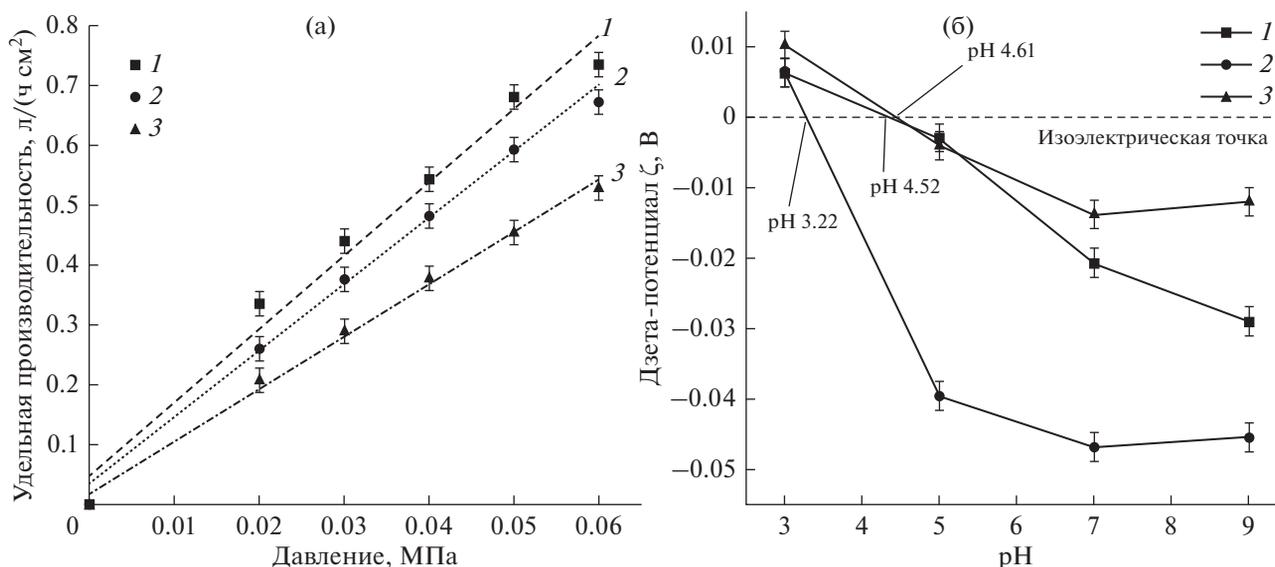


Рис. 10. (а) – Усредненная водопроницаемость и (б) – дзета-потенциал в зависимости от рН электролита (1) – ТМ + Тi; (2) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (3) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

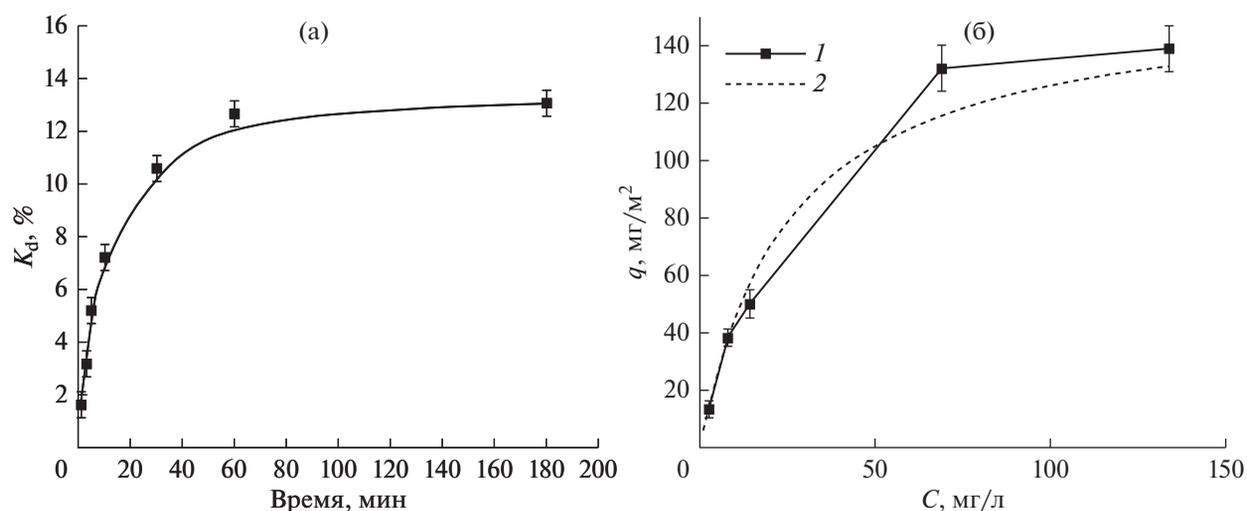


Рис. 11. (а) – Кинетика адсорбции ионов цезия из 0.001 М раствора CsCl ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК по данным ИСП-ОЭС; (б) изотерма адсорбции ионов цезия из растворов CsCl ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (1) – экспериментальная ( $T = 296\text{K}$ ;  $t = 60\text{ мин}$ ); (2) – аппроксимация экспериментальных данным по уравнению Ленгмюра.

торый посредством ионного обмена сорбирует ионы цезия.

Для определения времени, при котором сорбция ионов цезия на исследуемой гибридной мембране выходит на плато, была исследована кинетика адсорбции цезия из 0.001М раствора CsCl (рис. 11а). Методом ИСП-ОЭС определяли количество цезия, оставшегося в растворе. Сорбция ионов цезия через 60 мин достигла 91% от предельной сорбционной емкости по уравнению Ленгмюра.

Для определения сорбционной емкости ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК была измерена изотерма адсорбции ионов Cs<sup>+</sup> (рис. 11б). Экспериментальным путем было установлено, что ТМ + Ti + ХИТ/ГА сорбирует менее 0.001 мг/м<sup>2</sup> ионов цезия, таким образом в качестве основного сорбента мы считали ферроцианид меди и калия. Величина адсорбции (q) гибридной мембраны составила  $13.4 \pm 1.1\text{ мг/м}^2$  ( $C(\text{Cs}^+) = 10^{-5}\text{ М}$ ;  $T = 296\text{ К}$ ). Коэффициент сорбции (K<sub>d</sub>) был равен 65% относительно  $10^{-5}\text{ М}$  раствора CsCl ( $T = 296\text{ К}$ ). Подтверждение того, что ионы цезия были сорби-

рованы полученной гибридной мембраной, представлены на РФЭС спектрах (рис. 8г). В результате аппроксимации адсорбции  $\text{Cs}^+$  на  $\text{TM} + \text{Ti} + \text{ХИТ/ГА} + \text{Cu-ФЦК}$  (рис. 11б) было выявлено, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Предельная величина адсорбции ( $q_\infty$ ) равна  $158 \pm 15$  мг/м<sup>2</sup>. Полученная величина предельной адсорбции коррелирует с данными, полученными в работах [15, 46]. Так, например в работе [46] предлагают подход по получению коллоидностабильных сорбентов для удаления ионов цезия. В качестве основы применяли частицы латекса, которые функционализировались ферроцианидами переходных металлов. Данный вид сорбента имеет предельную величину адсорбции 44.6 мг/г по отношению к ионам цезия. В работе [15] был получен композитный сорбент на основе сферически гранулированного хитозана, модифицированного ферроцианидом меди и калия. Данный вид сорбента имеет предельную величину адсорбции 42.3 мг/г по отношению к ионам цезия. Для сравнения, нами была пересчитана предельная величина адсорбции ионов цезия ферроцианидом меди и калия на поверхности нановолоконного слоя и составила  $42 \pm 14$  мг/г. Таким образом можно сделать вывод о том, что волокнистые сорбенты могут не уступать по сорбционным способностям сферически гранулированным сорбентам на основе хитозана, модифицированными ферроцианидными комплексами. Все вышеприведенные данные получены в бинарном растворе хлорида цезия (рН 5.6). Для дополнительного подтверждения эффективности сорбции ионов цезия на получаемых гибридных мембранах требуется провести исследования влияния ионной силы, рН среды и наличия примесных ионов. Эти исследования выходят за рамки представленной работы и являются предметом самостоятельного исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог работы по созданию экспериментальных образцов гибридной мембраны для селективной сорбции ионов цезия и задержанию цезия в коллоидной форме, можно сделать ряд предварительных выводов. Концепция создания гибридной мембраны, состоящая в объединении традиционной микрофильтрационной трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, модифицированного ферроцианидом калия и меди, может быть технически реализована. Высокая адгезия нановолоконного слоя, полученного методом электроформования, к поверхности мембраны обеспечивается электропроводящим металлическим слоем. В качестве металла был выбран инертный в водных средах титан, а его нанесение было технически реализовано методом

магнетронного напыления. Процессы нанесения титана и нановолоконного слоя могут быть осуществлены с использованием рулонных технологий, что является важным условием для масштабирования технологического процесса получения гибридных мембран. Проведена модификация нановолоконного слоя из хитозана ферроцианидом меди и калия. Установлено, что ферроцианидные комплексы не формируются на поверхности трековой мембраны и тем самым оставляют селективную структуру мембраны нетронутой. Показано, что для создания гибридной мембраны толщина нановолоконного слоя не должна превышать 50 мкм. При более высоких толщинах нановолоконного слоя формирующийся слой ферроцианидного комплекса приводит к механическим деформациям исходной трековой мембраны. Удельная производительность гибридной мембраны по чистой воде лишь незначительно уступает таковой для  $\text{TM} + \text{Ti}$ . Изучение структуры и морфологии гибридной мембраны с использованием широкого спектра аналитических методов (РЭМ, ПЭМ, РФЭС, РСА, ИК-Фурье спектроскопия) доказывает, что в состав гибридной мембраны входит комплекс ферроцианида калия и меди. Подтверждением способности гибридной мембраны сорбировать ионы цезия из водных растворов является предельная величина адсорбции, равная  $158 \pm 15$  мг/м<sup>2</sup>. Это доказывает правильность методологических подходов к модификации нановолоконного слоя из хитозана ферроцианидом меди и калия, которые ранее были применены для создания сферически гранулированных сорбентов.

Целевой функцией разработанной гибридной мембраны является удаление цезия в ионной и коллоидной форме из водных сред без применения обратного осмоса или ультрафильтрации. В связи с поставленной задачей планируется дальнейшее исследование эксплуатационных характеристик (производительность, селективность) разработанных гибридных мембран в модельных растворах, содержащих как свободные ионы цезия, так и неорганические коллоидные частицы кремнезема, несущих на своей поверхности адсорбированные ионы цезия. В рамках представленной концепции планируется создание более сложной структуры в виде “сэндвича” (который представляет из себя две гибридные мембраны, сложенные вместе волоконными слоями навстречу друг другу). Причиной создания трехслойной гибридной мембраны могут быть следующие факторы. Так, при фильтрации со стороны ТМ часть перепада давления будет приходиться на волоконный слой, и от него могут отделяться частички волокон и ферроцианида с адсорбированным цезием. Время прохождения фильтруемой среды с ионами цезия сквозь нановолоконный слой мало. Создание “сэндвича”

позволит увеличить объем сорбента и время сорбции ионов цезия в гибридной мембране, и как следствие, повысит ее селективность. Предложенный подход к созданию микрофильтрационных гибридных мембран позволит расширить возможности технологий удаления радионуклидов из гидрографической сети.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$q$	величина адсорбции, мг/м <sup>2</sup>
$q_{\infty}$	предельная величина адсорбции, мг/м <sup>2</sup>
$C_i$	концентрация до сорбции, мг/л
$C_f$	концентрация после сорбции, мг/л
$V$	объем раствора, л
$S$	площадь гибридной мембраны, м <sup>2</sup>
$T$	температура, К
$t$	время, мин
$C$	концентрация, мг/л
$m$	масса, мг
$P$	давление, МПа
$\zeta$	дзета-потенциал, В

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коренков И.П., Лаценова Т.Н., Шандала Н.К., Киселев С.М.* Основы радиоэкологического и гигиенического мониторинга окружающей среды. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2021.
2. *Калмыков С.Н.* Миграция радионуклидов через геохимические барьеры Дис. канд. хим. наук: 02.00.14. М.: Ин-т, 2000.
3. *Василенко И.Я., Василенко О.И.* “Радиоактивный цезий.” // Энергия: экономика, техника, экология. 2001. № 7. С. 16–22.
4. *Khulbe K.C., Matsuura T.* Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques // *Appl. Water Sci.* Springer Berlin Heidelberg, 2018. V. 8. № 1. P. 1–30.
5. *Sharma S., Bhattacharya A.* Drinking water contamination and treatment techniques // *Appl. Water Sci.* Springer Berlin Heidelberg, 2017. V. 7. № 3. P. 1043–1067.
6. *Samstag R.W., Ducoste J.J., Griborio A., Nopens I., Batstone D.J., Wicks J.D., Saunders S., Wicklein E.A., Kenny G., Laurent J.* CFD for wastewater treatment: An overview // *Water Sci. Technol.* 2016. V. 74. № 3. P. 549–563.
7. *Gebreeyessus G.D.* Status of hybrid membrane–ion-exchange systems for desalination: a comprehensive review // *Appl. Water Sci.* Springer International Publishing. 2019. V. 9. № 5.
8. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.М.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. *Zhelezov V.V., Vysotskii V.L.* Application of fibrous carbon ferrocyanide sorbents for removing cesium and co-

- balt from large volumes of sea water // *At. Energy.* 2002. V. 92. № 6. P. 493–500.
10. *El-Shazly E., Dakrouy G.A., Someda H.H.* Sorption of <sup>134</sup>Cs radionuclide onto insoluble ferrocyanide loaded silica-gel // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Springer International Publishing. 2021. V. 329. № 1. P. 437–449.
11. *Watari K., Imai K., Ohmomo Y., Muramatsu Y., Nishimura Y., Izawa M., Baciles L.R.* Simultaneous adsorption of Cs-137 and I-131 from water and milk on “metal ferrocyanide-anion exchange resin” // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1988. V. 25. № 5. P. 495–499.
12. *Mimura H., Ikarashi Y., Ishizaki E., Matsukura M.* Selective decontamination and stable solidification of Cs-insoluble ferrocyanide by zeolites // *6th Forum New Mater. Part B.* 2014. V. 94. P. 75–84.
13. *Ikarashi Y., Mimura H., Nakai T., Niibori Y., Ishizaki E., Matsukura M.* Selective cesium uptake behavior of insoluble ferrocyanide loaded zeolites and development of stable solidification method // *J. Ion Exch.* 2014. V. 25. № 4. P. 212–219.
14. *Bykov G.L., Milyutin V.V., Ershov B.G., Korchagin Yu.P., Gelis V.M., Bessonov A.A.* Radiation resistance of a composite ferrocyanide-silica gel sorbent // *Radiochemistry.* 2011. V. 53, № 2. P. 191–195.
15. *Rumyantseva E.V., Veleshko A.N., Kulyukhin S.A., Veleshko I.E., Shaitura D.S., Rozanov K.V., Dmitrieva N.A.* Preparation and properties of modified spherically granulated chitosan for sorption of <sup>137</sup>Cs from solutions // *Radiochemistry.* 2009. V. 51. № 5. P. 496–501.
16. *Egorin A.M., Didenko N.A., Kaidalova T.A., Zemskova L.A.* Preparation and properties of chitosan-containing ferrocyanide sorbents for the sorption of <sup>137</sup>Cs from liquid media // *Radiochemistry.* 2014. V. 56. № 3. P. 275–282.
17. *Lee J.H., Suh D.H.* Entropy, enthalpy, and gibbs free energy variations of <sup>133</sup>Cs via CO<sub>2</sub>-activated carbon filter and ferric ferrocyanide hybrid composites // *Nucl. Eng. Technol.* Elsevier Ltd. 2021. V. 53. № 11. P. 3711–3716.
18. *Gaur S.* Determination of Cs-137 in environmental water by ion-exchange chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1996. V. 733. № 1–2. P. 57–71.
19. *Egorin A., Tokar E., Zemskova L.* Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media // *Radiochim. Acta.* 2016. V. 104. № 9. P. 657–661.
20. *Pereao O., Uche C., Bublikov P.S., Bode-Aluko C., Rossouw A., Vinogradov I.I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L.* Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metalized track-etched membranes: fabrication and characterization // *Mater. Today Chem.* Elsevier Ltd. 2021. V. 20. P. 100416.
21. *Vinogradov I.I., Petrik L., Serpionov G.V., Nechaev A.N.* Composite membrane based on track-etched membrane and chitosan nanoscaffold // *Membr. Membr. Technol.* 2021. V. 3. № 6. P. 400–410.
22. *Berber M.R.* Current advances of polymer composites for water treatment and desalination // *J. Chem.* 2020. V. 2020. P. 1–19.
23. *Mchedlishvili B., Beryozkin V.V., Oleinikov V., Vilensky A., Vasilyev A.* Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as a new class of membranes // *J. Memb. Sci.* 1993. V. 79. № 2–3. P. 285–304.

24. *Veleshko I., Veleshko A., Rumjantseva E.V.* Method of producing chitosan-containing sorbent: Pat. 2430777 Russia. 2011.
25. *Артошина О.В., Россю А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Структурные и физико-химические свойства тонких пленок диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления, на поверхности трековых мембран // Мембраны и Мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253. [*Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A.* Structural and physicochemical properties of titanium dioxide thin films obtained by reactive magnetron sputtering, on the surface of track-etched membranes // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. № 10. P. 759–768.]
26. *Mekahlia S., Bouzid B.* Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study // *Phys. Procedia*. Elsevier, 2009. V. 2. № 3. P. 1045–1053.
27. *Дмитриев Ю.А., Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю.* Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформирования на скорость образования и диаметр волокон из хитозана // Химия и химические технологии. 2011. Т. 54. № 11. С. 109–112.
28. *Хоменко А.Ю., Попрядухин П.В., Богомолова Т.Б., Добровольская И.П., Мамагулашвили В.Г., Шепелев А.Д., Чвалун С.Н., Юдин В.Е., Ивановка Е.М.* Матрицы на основе нановолокон хитозана для клеточных технологий // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 9. С. 41–45. [*Khomenko A.Y., Bogomolova T.B., Matagulashvili V.G., Shepelev A.D., Popryadukhin P.V., Dobvol'skaya I.P., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Chvalun S.N.* Matrices based on chitosan nanofibers for cell technologies // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. V. 8. № 9–10. P. 639–643.]
29. *Li Bin, Shan Chang-Lin, Zhou Qing, Fang Yuan, Wang Yang-Li, Xu Fei, Han Li-Rong, Ibrahim Muhammad, Guo Long-Biao, Xie Guan-Lin, Sun Guo-Chang.* Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde // *Mar. Drugs*. 2013. V. 11. № 5. P. 1534–1552.
30. *Панарин Е.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Гофман И.В., Лебедева М.Ф., Блинова М.И., Спичкина О.Г., Юдинцева Н.М., Пинаев Г.Л.* Матрицы для культивирования клеток кожи человека на основе природных полисахаридов – хитина и хитозана // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2009. Т. 4. № 3. С. 42–46.
31. *Liu A., Berglund L.A.* Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—Improvements due to chitosan addition // *Carbohydr. Polym.* Elsevier Ltd., 2012. V. 87. № 1. P. 53–60.
32. *Густова М.В., Виноградов И.И., Густова Н.С., Нечаев А.Н.* Изучение сорбции цезия модифицированной трековой мембраной // Тез. докл. X Российской конференции с международным участием “Радиохимия-2022”. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 86.
33. *Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В., Мчедlishvili Б.В., Апель П.Ю., Орелович О.Л., Олейников В.А., Простякова А.И., Хохлова Т.Д.* Асимметричные/трековые мембраны: поверхностные и эксплуатационные свойства // Мембраны. 2008. Т. 4. № 40. С. 3–4.
34. *Виноградов И.И., Еремин П.С., Поддубиков А.В., Гильмутдинова И.Р., Нечаев А.Н.* Биопластичный материал на основе ионно-трековых раневых покрытий и нанокаркаса хитозана // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 55–60.
35. *Rigamonti R.* Structure of cupriferrrocyanides I. copper ferrocyanide and potassium copper ferrocyanide // *Gazz. Chim. Ital.* 1937. V. 67. P. 137–146.
36. *Loos-neskovic C., Ayrault S., Badillo V., Jimenez B., Garnier E., Fédoroff M., Deborah Jones J., Merinov B.* Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 6. P. 1817–1828.
37. *Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечекьян А.С.* Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 2. С. 359–363.
38. *Ojwang D., Grins J., Wardecki D., Valvo M., Renman V., Häggström L., Ericsson T., Gustafsson T., Mahmoud A., P Hermann R., Svensson G.* Structure characterization and properties of k-containing copper hexacyanoferrate // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55., № 12. P. 5924–5934.
39. *Irina Malakhova, Yuliya Privar, Yuliya Parotkina, Aleksandr Mironenko, Marina Eliseikina, Denis Balatskiy, Alexey Golikov, Svetlana Bratskaya* Rational design of polyamine-based cryogels for metal ion sorption // *Molecules*. 2020. V. 25. № 20. P. 1–17.
40. *Таганов И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П.* Химия ферроцианидов. М.: “Наука”, 1971.
41. *Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машеров Н.П., Григорьев С.В.* Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта // Труды БГТУ. Серия 2 Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. Т. 2. № 1. С. 128–134.
42. *Guibal E.* Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. № 1. P. 43–74.
43. *Lima I.S., Airoidi C.* Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative – A factorial design evaluation of the chemisorption process // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2003. V. 229. № 1–3. P. 129–136.
44. *Gellings P.J.* Structure of some Hexacyanoferrates (II) of the Type  $K_2M_{II}Fe(CN)_6$  // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 1967. V. 54. № 5–6. P. 296–301.
45. *Артошина О.В., Милович Ф.О., Россю А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Емаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Структура и фазовый состав тонких пленок  $TiO_2$ , нанесенных на металлизированные трековые мембраны из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010–1020. [*Artoshina O.V., Semina V.K., Kochnev Y.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Milovich F.O., Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Rossouw A., Gorberg B.L.* Structure and phase composition of thin  $TiO_2$  films grown on the surface of metallized track-etched polyethylene terephthalate membranes by reactive magnetron sputtering // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 9. P. 945–954.]
46. *Avramenko V., Bratskaya S., Zhelezov V., Sheveleva I., Voitenko O., Sergienko V.* Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 1343–1350.