

ISSN 0040-3571

Том 57, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 5, 2023

Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Разработка технологии очистки перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) от близкокипящих примесей методом гетероазеотропной ректификации	495
<i>А. В. Полковниченко, Е. В. Лупачев, А. В. Кисель, С. Я. Квашинин, Н. Н. Кулов</i>	
Гидродинамика жидкости и газа в пленочных регулярных орошаемых насадках в режиме нисходящего прямотока	507
<i>В. Н. Бабак, Н. Н. Кулов</i>	
Анализ процессов экстракционного и хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов	524
<i>А. Е. Костанян, А. А. Вошкин</i>	
Аддитивные технологии для медицины, фармацевтики и химической промышленности: применение и перспективы	532
<i>А. А. Абрамов, Н. В. Меньшутина</i>	
Теория гетерогенной реакции твердое–жидкость с появлением газовой фазы	545
<i>В. П. Мешалкин, В. А. Орехов, А. А. Быков, В. И. Бобков, А. И. Шинкевич</i>	
Выделение концентрата Ti(IV) из отработанных литий-ионных аккумуляторов	553
<i>А. В. Кожевникова, Е. С. Уварова, Н. А. Милевский, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин</i>	
Место энергодинамики в научных основах химической технологии	563
<i>И. Н. Дорохов</i>	
Анализ устойчивости химического процесса в проточном реакторе	581
<i>А. А. Беляев, А. В. Арутюнов, В. С. Арутюнов</i>	
Об интенсификации теплоотдачи трубного канала трубчатого теплообменника	589
<i>А. А. Коноплев, Б. Л. Рытов, Ал. Ал. Берлин, С. В. Романов</i>	
Возможности прогнозирования и оценки углеродного следа в процессе сжигания мазута в котлоагрегатах средней и малой мощности	596
<i>Т. З. Маймеков, Д. А. Самбаева, М. Б. Молдобаев, Т. С. Бажиров, З. К. Маймеков</i>	
Параметрический анализ математической модели каталитического осциллятора	606
<i>А. Я. Наимов, С. Л. Назанский, В. И. Быков</i>	
Математическое описание электро-массообменных процессов на основе уравнения переноса субстанции	612
<i>Л. В. Равичев, С. И. Ильина, В. Я. Логинов, В. И. Быков, А. А. Титов</i>	
Сравнительный расчет межфазного тепло- и массообмена в распылительном аппарате для режимов прямо- и противотока фаз с учетом кризисов сопротивления и тепломассоотдачи	617
<i>Н. Н. Симаков</i>	
К юбилею Андрея Георгиевича Касаткина	627

УДК 66.048.623

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПЕРФТОР(7-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА) ОТ БЛИЗКОКИПАЩИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2023 г. А. В. Полковниченко^{а, *}, Е. В. Лупачев^{а, **}, А. В. Кисель^а, С. Я. Квашнин^а, Н. Н. Кулов^а

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

*e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

**e-mail: egorlu91@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

В работе рассмотрен процесс выделения перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) (МБЦН) из промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Согласно экспериментальным данным, ректификационное разделение позволяет концентрировать МБЦН до фракции с содержанием основного компонента более 0.950 масс. д., после чего эффективность процесса начинает быстро снижаться; при достижении концентрации 0.975 масс. д. разделения уже практически не наблюдается (величина коэффициента разделения $K_{\text{сеп}} \rightarrow 1$). В настоящей работе предложен и на полупромышленной ректификационной колонне периодического действия реализован процесс очистки МБЦН методом гетероазеотропной ректификации с применением ацетона (Ац) как разделяющего агента. Данный метод позволяет существенно интенсифицировать финальную стадию очистки и повысить содержание МБЦН с 0.950 до более чем 0.998 масс. д., массовая доля отбора обогащенной фракции составляет более 0.85 от загрузки, выход по продукту более 88%. В работе приведены значения коэффициентов разделения между дистиллятом и кубовым продуктом и коэффициентов обогащения для целевого и примесных компонентов; для бинарной системы МБЦН–Ац определены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость и характеристики гетероазеотропа.

Ключевые слова: перфторциклоалканы, перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан), перфтордекалин, разделение изомеров, гетероазеотропная ректификация, расслаивание, равновесие жидкость–жидкость

DOI: 10.31857/S0040357123050172, EDN: MGWEPC

1. ВВЕДЕНИЕ

Основным методом промышленного производства перфтордекалина (ПФД) является процесс электрохимического фторирования декалина или нафталина. В промышленности его осуществляют в две стадии [1]. Первая стадия — фторирование в “мягких” условиях, что позволяет защитить углеродную цепь. На второй стадии, чтобы избавиться от частично фторированных молекул, содержание которых строго регламентируется, реакционную смесь обрабатывают молекулярным фтором. Это приводит к побочным реакциям разрушения углеродной цепи части молекул и как следствие к образованию примесей.

В рамках исследования процесса получения и очистки ПФД был опубликован ряд работ о структуре побочных продуктов электрохимиче-

ского фторирования декалина или нафталина [2–4], а также рассмотрены свойства основных составляющих продуктовой смеси [5–8]. Однако, механизмы реакций образования побочных продуктов и вид этих продуктов все еще недостаточно изучены, так как идентификация последних требует спектрального анализа образцов, многие из которых так и не были получены в чистом виде. То есть, эталонные образцы на практике как правило недоступны, а данные о спектральных и физико-химических свойствах отсутствуют в литературе, что делает крайне проблематичным направленный поиск методов интенсификации процесса выделения этих соединений.

Перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН) является одним из идентифицированных примесных компонентов промышленной смеси близкокипящих пространственных и структур-

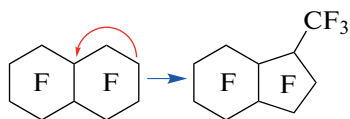


Рис. 1. Механизм побочной реакции разрыва углеродной цепи перфтордекалина с последующей частичной радикальной реакцией замыкания цикла и образованием перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана).

ных изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина [9]. МБЦН образуется при разрушении углеродной цепи ПФД с последующей частичной радикальной реакцией замыкания цикла (рис. 1). МБЦН также является побочным продуктом фторирования бутилбензола [10], где в качестве продуктов реакции по аналогии с процессом фторирования декалина или нафталина образуются *цис*-ПФД, *транс*-ПФД и перфтор(бутилциклогексан).

Следует отметить, что ряд перфторированных алициклических веществ, которые являются побочными продуктами процесса электрохимического фторирования декалина или нафталина, имеют свою собственную коммерческую ценность. Они используются: в качестве мономеров при производстве лиофобной полимерной пленки; как индикаторы для оценки утечки в результате улавливания CO_2 в истощенном нефтяном резервуаре; в оптических элементах, включая линзы, фокусным расстоянием которых можно управлять с помощью электрического поля [11–15]. Сам МБЦН потенциально применим в медицине: как компонент кровезаменителя [16–19]; компонент нано эмульсий для маркировки и визуализации клеток при магнитно-резонансной и оптической томографии [20, 21]; для обеспечения тепловой визуализации и мониторинга теплового физиологического состояния живого организма (термография с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР)) [22]; для неинвазивного создания газовой карты животного *in vivo* [23].

Целью настоящей работы является разработка финальной стадии технологии очистки перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) — компонента промышленной смеси изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования в настоящей работе рассмотрена фракция МБЦН (CAS No. 75262-86-1) с содержанием целевого компонента ($X_{\text{МБЦН}}$) в диапазоне от 0.950 до 0.975 масс. д. Сама фракция [0.950; 0.975] масс. д. была получена ректификацией промышленных образцов смеси с

исходным содержанием основного компонента около 0.80 масс. д.

Примесные компоненты в исследуемых образцах с содержанием основного компонента от 0.950 до 0.975 масс. д. можно разбить на следующие группы:

1. Идентифицированные: ПФД, от 0.004 до 0.025 масс. д.;

2. Неидентифицированные:

2.1. Основная примесь (main imp.), от 0.012 до 0.028 масс. д.;

2.2. Суммарные прочие примеси (Σ other imp.), от 0.0001 до 0.008 масс. д. (до 10 соединений).

Следует отметить, что идентификация указанных выше примесей на настоящем этапе исследований невозможна ввиду недостатка справочной информации и отсутствия концентрированных образцов этих примесей для спектрального анализа.

Для интенсификации процесса очистки МБЦН использовали метод гетероазеотропной ректификации. В качестве потенциальных гетероазеотропообразующих разделяющих агентов (РА) были рассмотрены ацетон (Ац) (CAS No. 67-64-1, ≥ 0.995 масс. д.) и диметилформамид (ДМФА) (CAS No. 68-12-2, ≥ 0.990 масс. д.). Эксперименты проводили при атмосферном давлении (P) на полупромышленной ректификационной колонне периодического действия с эффективностью в 85 теоретических ступеней разделения. Описание ректификационной колонны и ее схема приведены в работе [24]. В ходе эксперимента в куб колонны загружали от 7 до 9 кг разделяемой смеси; в случае гетероазеотропной ректификации в куб колонны дополнительно загружали 1 л РА. В течение эксперимента каждые два часа отбирали порядка 60–70 мл дистиллята (в случае гетероазеотропной дистилляции осуществляется отбор нижней, фторорганической фазы дистиллята); каждые 8 отборов объединялись и образовывали фракцию дистиллята (Fr). Анализу подвергали исходную смесь (F), фракции дистиллята (Fr), сумму всех Fr (ΣD) и конечный кубовый продукт (W). Для определения качественного и количественного состава образцов использовали газовую хроматографию (Agilent 6890N, капиллярная колонка Restek RTX-1701 RK12054) и ЯМР-спектроскопию (Bruker AVANCE-300 radiospectrometer). В случае гетероазеотропной дистилляции растворенный в образцах РА предварительно удалялся экстрагированием водой.

Фазовое равновесие жидкость–жидкость определяли методом “точки помутнения” (cloud point method). Массы навесок определяли на Mass Comparator MC-1000 с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г.

Характеристики гетероазеотропа определяли на ректификационной колонне, описанной вы-

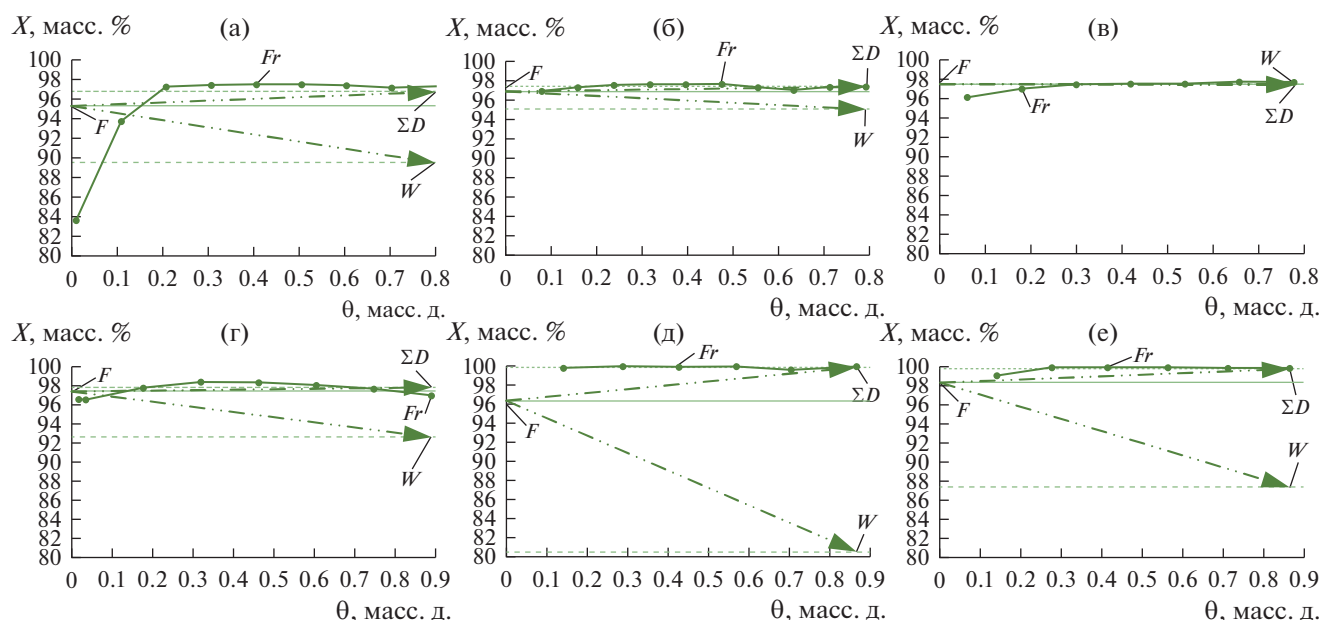


Рис. 2. Зависимость содержания МБЦН (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным Табл. 1 и Табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

ше. Для эксперимента использовали МБЦН с содержанием основного компонента ≥ 0.998 масс. д. В качестве исходной брали бинарную смесь МБЦН–Ац по составу предположительно отвечающему составу гетероазеотропа. В ходе эксперимента колонну выводили в стационарный режим в течении 40 мин, после чего начинали отбор дистиллята при флегмовом числе равном 0. Поток дистиллята собирался в приемной емкости. Объем дистиллята, полученный в первые 5 мин после начала отбора, удаляли. Далее каждые 3 мин фракции дистиллята отбирали для определения состава. Дистиллят представлял собой двухфазную систему; верхняя фаза – ацетоновая, нижняя фаза – МБЦН. Собранные таким образом образцы термостатировали в делительной воронке в течении 12 ч, после чего фазы разделялись и взвешивались. Состав фаз определялся на основании данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость. Полученные данные были использованы для расчета состава гетероазеотропа.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные по ректификационному разделению фракций МБЦН с исходным содержанием основного компонента более 0.950 масс. д. представлены в табл. 1 и табл. 2. Зависимости состава фракций дистиллята (Fr), суммарных отобранных дистиллятов (ΣD) и итоговых

кубовых продуктов (W) от доли отбора (θ) (уравнение (1)) приведены на рис. 2–5.

$$\theta = \sum m_{Fr} / m_F, \quad (1)$$

где m_F – масса загрузки, г; $\sum m_{Fr}$ – масса отобранных фракций дистиллята, г.

По данным табл. 2 были рассчитаны значения коэффициентов разделения K_{sep} (уравнение (2)) и обогащения K_{enr} (уравнение (3)). Зависимости величин K_{sep} и K_{enr} от содержания целевого компонента в исходной смеси приведены в Табл. 3 и показаны на рис. 6 и 7, соответственно.

$$K_{sep} = \frac{(X_{\Sigma D}^i / (1 - X_{\Sigma D}^i))}{(X_W^i / (1 - X_W^i))}, \quad (2)$$

$$K_{enr}^{\Sigma D/F} = \frac{(X_{\Sigma D}^i / (1 - X_{\Sigma D}^i))}{(X_F^i / (1 - X_F^i))} \text{ or } K_{enr}^{W/F} = \frac{(X_W^i / (1 - X_W^i))}{(X_F^i / (1 - X_F^i))}, \quad (3)$$

где X^i – содержание компонента i в фракции, масс. %; F – исходная смесь; W – кубовый продукт; ΣD – суммарный отобранный дистиллят.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе МБЦН–Ац в диапазоне температур от 25 до 50°C приведены в табл. 4; характеристики гетероазеотропа при атмосферном давлении для системы МБЦН–Ац

Таблица 1. Экспериментальные данные по очистке МБЦН на полупромышленной ректификационной колонне при атмосферном давлении. Составы фракций дистиллята

W		D		X ⁱ _{Fr} , масс. %				Доля отбора, масс. д.
				Идентифицированные		Неидентифицированные		
T, °C	P, кПа	T, °C	P, кПа	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 1. Ректификация без РА								
F				95.359	2.493	1.305	0.843	—
136.1	100.4	132.2	100.4	83.706	1.821	0.952	13.521	0.01
136.6	100.8	134.1	100.3	93.788	1.537	1.187	3.488	0.11
137.1	100.5	135.3	100.4	97.298	1.233	1.230	0.239	0.21
136.8	100.7	135.0	100.4	97.475	1.072	1.290	0.163	0.31
136.7	100.5	135.1	100.4	97.561	0.939	1.346	0.154	0.41
137.1	100.5	135.6	100.4	97.547	0.854	1.442	0.157	0.51
136.7	100.5	135.5	100.4	97.458	0.824	1.540	0.178	0.60
138.1	100.5	135.6	100.4	97.226	0.992	1.535	0.247	0.70
143.0	100.5	136.4	100.5	97.335	0.876	1.476	0.313	0.80
Эксперимент No. 2. Ректификация без РА								
F				96.925	1.058	1.659	0.358	—
137.7	103.1	134.8	99.9	96.967	0.879	1.368	0.786	0.08
139.5	100.7	136.7	100.0	97.344	1.038	1.213	0.405	0.16
137.2	100.4	135.7	99.9	97.590	0.913	1.306	0.191	0.24
137.4	100.5	135.9	100.0	97.658	0.734	1.460	0.148	0.32
137.5	100.6	136.1	100.0	97.644	0.641	1.581	0.134	0.40
137.5	100.5	136.1	100.1	97.703	0.523	1.614	0.160	0.48
137.5	100.3	136.2	100.3	97.358	0.505	1.674	0.463	0.55
137.6	100.4	136.5	100.3	97.070	0.385	2.052	0.493	0.63
137.9	100.3	136.6	100.2	97.373	0.367	2.111	0.149	0.71
141.6	100.2	136.8	100.1	97.407	0.323	2.069	0.201	0.79
Эксперимент No. 3. Ректификация без РА								
F				97.512	0.990	1.311	0.187	—
135.9	100.7	133.9	100.7	96.154	2.130	0.987	0.729	0.06
136.5	100.5	134.9	100.5	97.034	1.614	1.065	0.287	0.18
136.9	100.6	135.4	100.5	97.465	1.261	1.088	0.186	0.30
136.6	100.9	135.1	100.9	97.546	1.169	1.125	0.160	0.42
136.3	100.9	134.7	100.8	97.543	1.103	1.215	0.139	0.54
136.1	100.8	134.8	100.8	97.771	0.802	1.311	0.116	0.66
138.8	100.8	135.3	100.7	97.734	0.656	1.567	0.043	0.78
Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА								
F				97.410	0.894	1.505	0.191	—
122.0	100.4	119.1	100.4	96.592	0.622	1.011	1.775	0.02
121.7	100.5	118.8	100.5	96.558	0.692	0.876	1.874	0.04
119.7	100.4	118.9	100.4	97.794	0.547	0.904	0.755	0.18
120.9	100.5	118.1	100.2	98.418	0.525	0.884	0.173	0.32
120.9	100.8	118.2	100.8	98.341	0.528	1.013	0.118	0.46
121.2	100.6	119.3	100.6	98.063	0.583	1.198	0.156	0.60
121.5	100.6	119.3	100.5	97.705	0.637	1.517	0.141	0.75
130.5	100.3	119.9	100.3	97.002	0.660	2.053	0.285	0.89

Таблица 1. Окончание

W		D		X_{Fr}^i , масс. %				Доля отбора, масс. д.
				Идентифицированные		Неидентифицированные		
T , °C	P , кПа	T , °C	P , кПа	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац								
F				96.400	0.689	2.845	0.066	—
58.1	101.3	54.5	99.2	99.855	0	0	0.145	0.14
58.7	101.9	54.2	99.9	99.999(5)	0	0	0.000(5)	0.29
59.9	102.1	54.2	100.2	99.931	0	0	0.069	0.43
60.2	102.1	54.3	100.1	100	0	0	0	0.57
56.3	101.9	54.3	100.0	99.658	0	0	0.342	0.71
59.5	102.0	54.3	99.9	100	0	0	0	0.87
Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац								
F				98.379	0.399	1.206	0.016	—
58.7	102.1	54.5	99.7	99.139	0	0	0.861	0.14
59.3	102.1	54.3	99.4	99.999	0	0	0.001	0.28
60.2	102.1	53.9	99.4	100	0	0	0	0.41
60.5	102.1	53.7	99.5	100	0	0	0	0.56
59.9	102.0	53.8	99.5	99.921	0	0	0.079	0.71
70.3	101.8	53.9	99.4	99.928	0	0	0.072	0.87
$u(T) = \pm 1.5^{\circ}\text{C}$; $u(P) = \pm 1.25\text{ кПа}$; $u(X) = 0.05\text{ масс. \%}$								

$u(T) = \pm 1.5^\circ\text{C}$; $u(P) = \pm 1.25$ кПа; $u(X) = 0.05$ масс. %

приведены в табл. 5; Вид фазовой диаграммы жидкость—жидкость—пар изображен на рис. 8.

Представленные результаты были частично доложены и обсуждены на ЕСР 2023 [25].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, приведенные в табл. 1 и табл. 2 наиболее полно отражают термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделе-

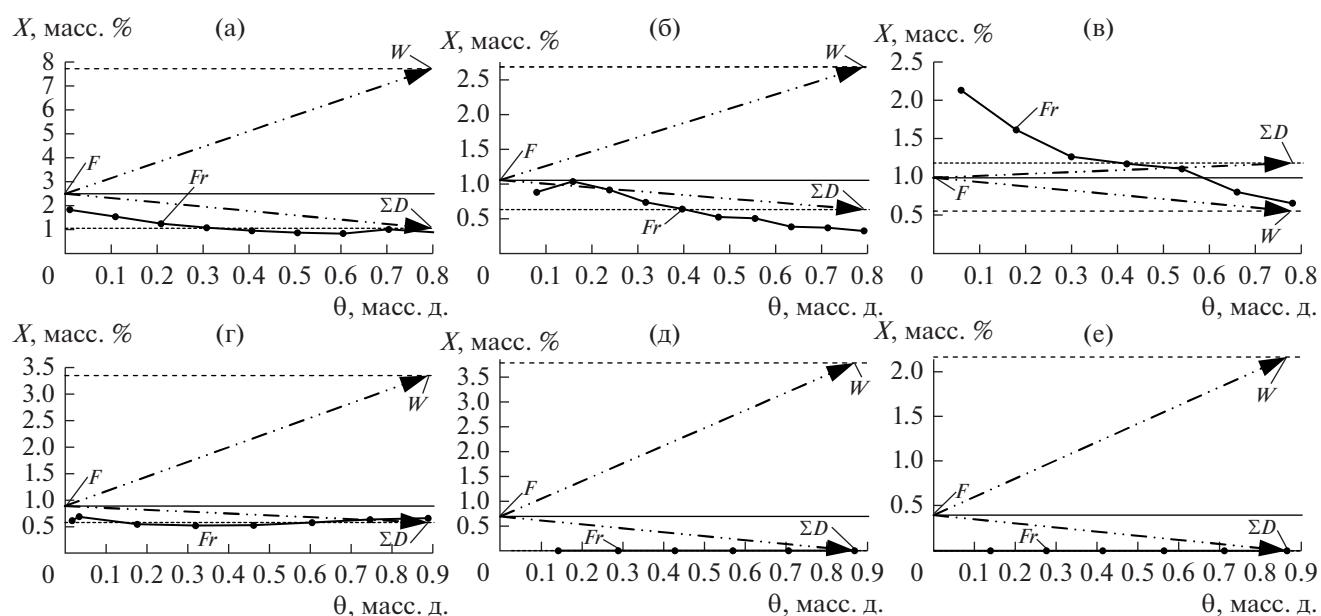


Рис. 3. Зависимость содержания ПФД (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным Табл. 1 и Табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

Таблица 2. Экспериментальные данные по очистке МБЦН на полупромышленной ректификационной колонне при атмосферном давлении. Составы продуктовых потоков

Поток	X, масс. %				Доля отбора, масс. д.
	Идентифицированные		Неидентифицированные		
	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 1. Ректификация без РА					
ΣD	96.791	1.051	1.375	0.783	0.80
F	95.359	2.493	1.305	0.843	
W	89.557	7.720	1.114	1.609	
Эксперимент No. 2. Ректификация без РА					
ΣD	97.412	0.631	1.645	0.312	0.79
F	96.925	1.058	1.659	0.358	
W	95.066	2.690	1.712	0.532	
Эксперимент No. 3. Ректификация без РА					
ΣD	97.411	1.180	1.210	0.199	0.78
F	97.512	0.990	1.311	0.187	
W	97.516	0.555	1.739	0.190	
Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА					
ΣD	97.835	0.583	1.249	0.333	0.89
F	97.410	0.894	1.505	0.191	
W	92.616	3.353	3.306	0.725	
Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац					
ΣD	99.912	0	0	0.088	0.87
F	96.400	0.689	2.845	0.066	
W	80.537	3.782	15.681	0	
Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац					
ΣD	99.835	0	0	0.165	0.87
F	98.379	0.399	1.206	0.016	
W	87.344	2.167	10.489	0	

u(X) = 0.05 масс. %

$u(X) = 0.05$ масс. %

ния. Наибольшую сложность вызывает отделение ПФД и так называемой “основной неидентифицированной примеси” (main imp.). Из данных табл. 2 и рис. 2а–2в следует, что при содержании МБЦН в исходной смеси ($X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.950$ масс. д.) метод обычной ректификации еще позволяет концентрировать целевой компонент в дистилляте. Однако, согласно данным табл. 3, когда содержание МБЦН в исходной смеси приближается к $X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.975$ масс. д., метод обычной ректификации становится неэффективным ($K_{\text{sep}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 1$ рис. 6а; $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 1$ рис. 7а). Примесные ПФД (рис. 3а–3в) и main imp. (рис. 4а–4в) все еще частично перераспределяются между кубовым продуктом и дистиллятом; при этом происходит инверсия величин K_{sep} (рис. 6б, 6в) и K_{enr} (рис. 7б, 7в).

Для Σ other imp. (рис. 5а–5в) $K_{\text{sep}} \rightarrow 1$ (рис. 6г) и $K_{\text{enr}} \rightarrow 1$ (рис. 7г).

Добавление ДМФА несущественно, но все же интенсифицирует процесс разделения (рис. 2г) фракции МБЦН с содержанием целевого компонента $X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.975$ масс. д. ($K_{\text{sep}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 3.6$ (рис. 6а); $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}_{W/F}} \rightarrow 0.33$ и $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}_{\Sigma D/F}} \rightarrow 1.2$ (рис. 7а)). ПФД (рис. 3г) и main imp. (рис. 4г) концентрируются в кубе колонны ($K_{\text{sep}} < 1$ рис. 6б, 6в), обогащение также происходит по кубовому продукту ($K_{\text{enr}}^{W/F} > 1$ и $K_{\text{enr}}^{\Sigma D/F} < 1$ рис. 7б, 6в). В случае Σ other imp. (табл. 2, табл. 3 и рис. 5г) наблюдается расхождение материального баланса; дать качественную оценку рассчитанных величин K_{sep} и K_{enr} для Σ other imp. не представляется возможным.

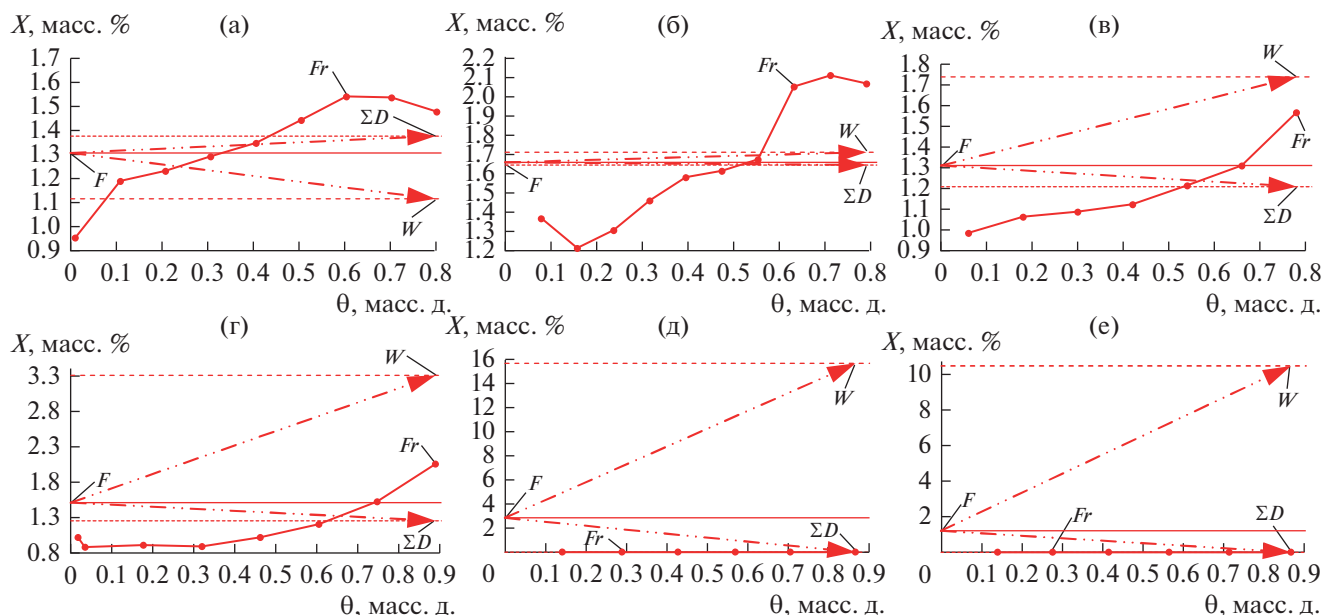


Рис. 4. Зависимость содержания основной неидентифицированной примеси (main imp.) (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным табл. 1 и табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

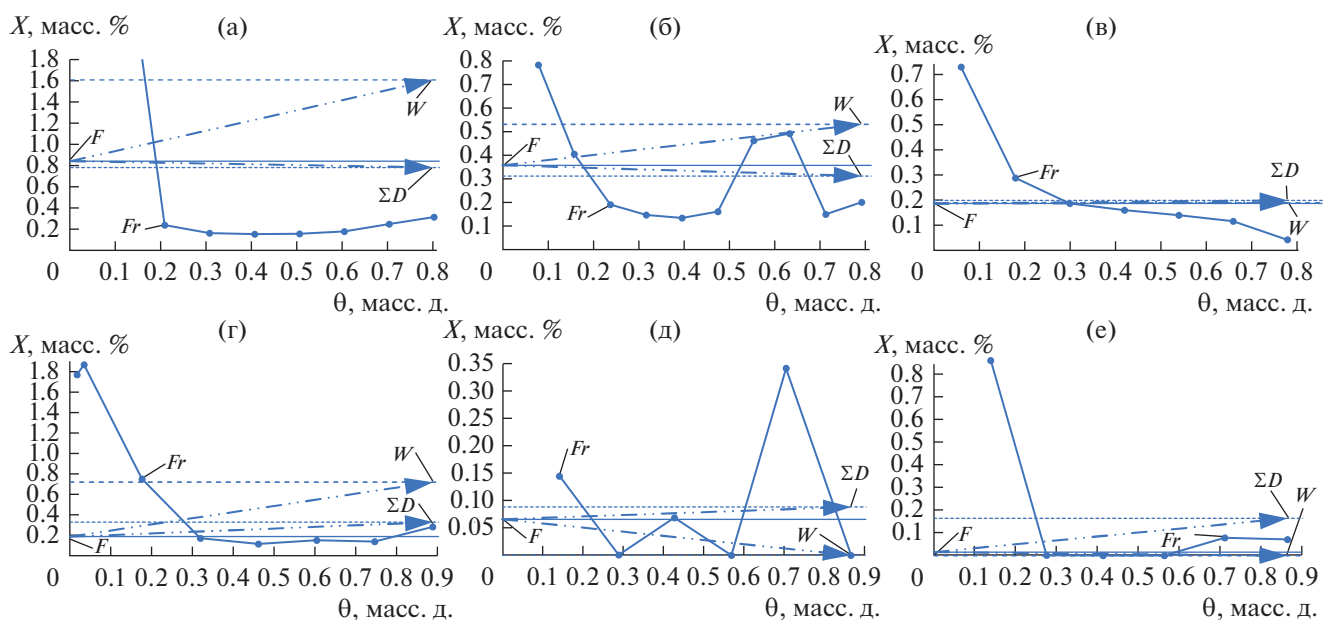


Рис. 5. Зависимость содержания суммы прочих неидентифицированных примесей ($\Sigma_{\text{other imp.}}$) (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным табл. 1 и табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

Согласно экспериментальным данным процесс гетероазеотропной ректификации в присутствии Ац оказался более эффективным по сравнению с ДМФА (рис. 2г и рис. 2д). Для фракций с $X_F^{\text{МБЦН}} = [0.964; 0.984]$ мол. д. интенсификация процесса разделения происходит на порядок:

- для МБЦН $K_{\text{sep}} = [273.46; 87.55]$ (рис. 6а), $K_{\text{enr}}^{W/F} = [0.15; 0.11]$ и $K_{\text{enr}}^{\Sigma D/F} = [42.26; 9.96]$ (рис. 7а);
- ПФД (рис. 3д, 3е) и main imp. (рис. 4д, 4е) фактически отсутствуют в дистилляте и полностью концентрируются в кубе колонны $K_{\text{sep}} \rightarrow 0$

Таблица 3. Значения коэффициентов разделения (K_{sep}) и коэффициентов обогащения (K_{enr}) рассчитанные по данным табл. 2

No. эксп.	Эксперимент No. 1. Ректификация без РА				Эксперимент No. 2. Ректификация без РА				Эксперимент No. 3. Ректификация без РА			
Комп.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.
X_F^i	95.359	2.493	1.305	0.843	96.925	1.058	1.659	0.358	97.512	0.990	1.311	0.187
$\frac{\Sigma D}{K_{\text{enr}}^F}$	1.47	0.59	0.99	0.87	1.19	0.42	1.05	0.93	0.96	1.19	0.92	1.07
$\frac{W}{K_{\text{enr}}^F}$	0.42	2.58	1.03	1.49	0.61	3.27	0.85	1.92	1.00	0.56	1.33	1.02
K_{sep}	3.52	0.23	0.96	0.59	1.95	0.13	1.24	0.48	0.96	2.14	0.69	1.05
No. Эксп.	Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА				Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац				Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац			
Комп.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.
X_F^i	97.410	0.894	1.505	0.191	96.400	0.689	2.845	0.066	98.379	0.399	1.206	0.016
$\frac{\Sigma D}{K_{\text{enr}}^F}$	1.20	0.65	0.83	1.74	42.26	0	0	1.34	9.96	0	0	10.49
$\frac{W}{K_{\text{enr}}^F}$	0.33	3.85	2.24	3.82	0.15	5.67	6.35	0	0.11	5.54	9.59	0
K_{sep}	3.60	0.17	0.37	0.46	273.46	0	0	∞	87.55	0	0	∞

Таблица 4. Данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость для системы МБЦН–Ац при атмосферном давлении 100.0 кПа

$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$	Фаза МБЦН $x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$	$\Delta \text{ мол. д.}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$	Фаза Ац $x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$	$\Delta \text{ мол. д.}$
26.2 ± 0.1	0.0105	0.0778	± 0.0028	—	—	—
28.0 ± 0.1	—	—	—	0.9659	0.9956	± 0.0002
30.0 ± 0.1	0.0116	0.0852	± 0.0008	—	—	—
35.0 ± 0.1	0.0129	0.0939	± 0.0013	0.9419	0.9923	± 0.0002
40.0 ± 0.1	0.0138	0.1004	± 0.0006	0.9309	0.9908	± 0.0002
45.0 ± 0.1	0.0150	0.1081	± 0.0008	0.9193	0.9891	± 0.0001
50.0 ± 0.1	0.0166	0.1183	± 0.0006	0.9090	0.9876	± 0.0002

Таблица 5. Характеристики гетероазеотропа в системе МБЦН–Ац

$P, \text{ кПа}$	No. эксперимента	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$ Ац	$x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$ Ац
99.7	1	54.1	0.7098	0.9511
	2	54.3	0.7073	0.9506
	3	54.2	0.7084	0.9508
	Среднее	54.2	0.7085	0.9508

$u(P) = \pm 0.3 \text{ кПа}; u(T) = 0.5^\circ\text{C}; u(x) = \pm 0.0003 \text{ мол. д.}$

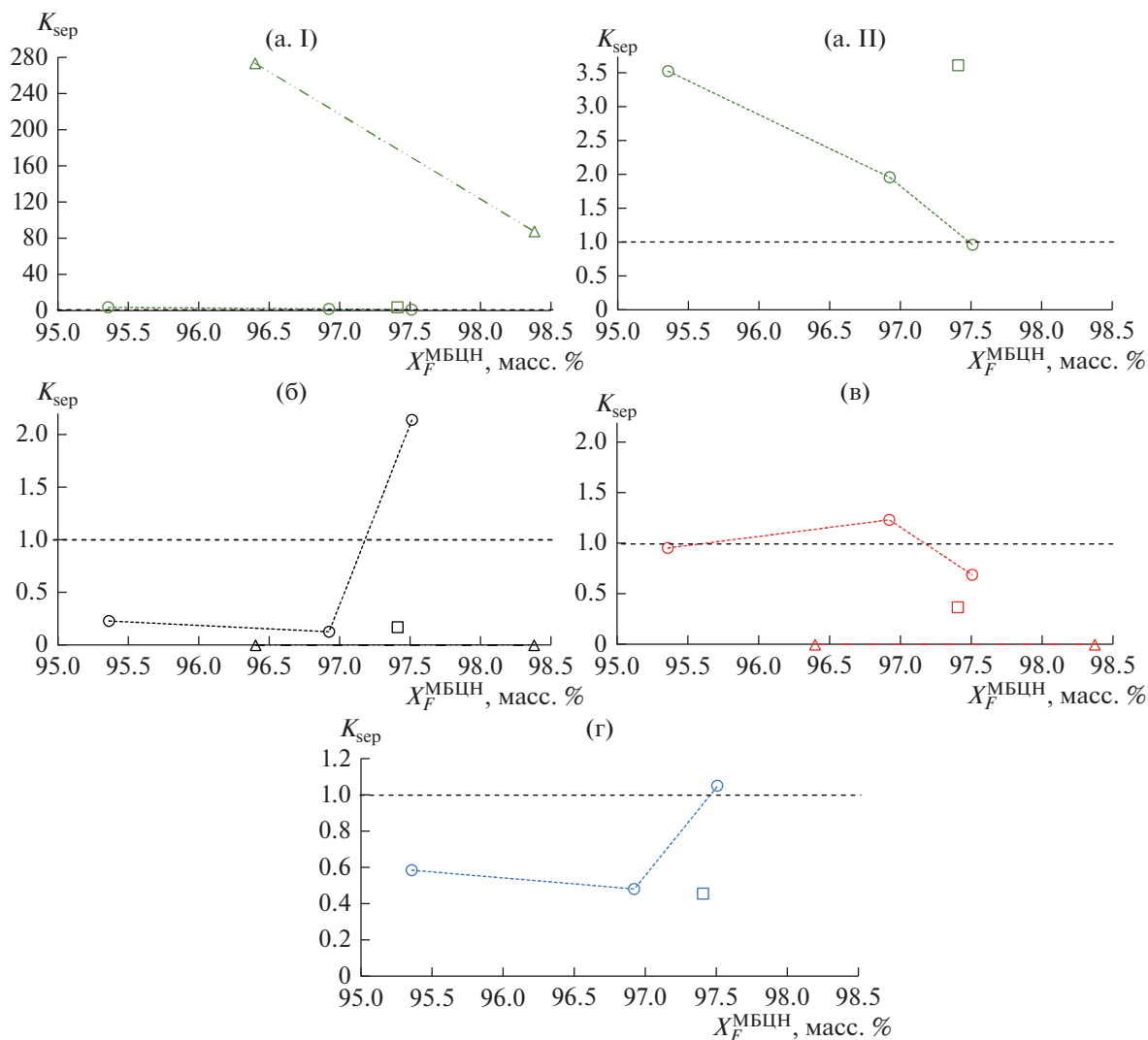


Рис. 6. Зависимость величины коэффициента разделения (K_{sep}) от содержания целевого компонента в исходной смеси согласно данным Табл. 3. (а) МБЦН; (б) ПФД; (в) main imp.; (г) Σ other imp. (I) Весь диапазон; (II) область малых значений K_{sep} . ○ – без разделяющего агента; □ – в присутствии ДМФА; △ – в присутствии ацетона.

(рис. 6б, 6в), $K_{eng}^{ПФД_{W/F}} \approx 5.5$, $K_{eng}^{main\ imp_{W/F}} \approx 10.0$ и $K_{eng}^{\Sigma D/F} \rightarrow 0$ (рис. 7б, 7в).

• Σ other imp. в основном концентрируются в потоке дистиллята в начале гетероазеотропной ректификации ($\theta < 0.2$ рис. 5д, 5е); они могут быть удалены из разделяемой смеси с первыми фракциями дистиллята. Для процесса в целом анализ по Σ other imp. (рис. 5д, 5е) показывает их полное отсутствие в кубе колонны $K_{sep} \rightarrow \infty$ (табл. 3), $K_{eng}^{W/F} \rightarrow 0$ и $K_{eng}^{\Sigma D/F} \approx [1.34; 10.49]$ (рис. 7г).

Таким образом, добавление Ац позволяет повысить концентрацию МБЦН с $X_F^{MBЦН} \approx 0.964$ масс. д. до $X_{\Sigma D}^{MBЦН} > 0.998$ масс. д.; доля отбора данной фракции превышает 0.85 масс. д.

от загрузки, выход по продукту составляет бо-

$$\text{лее } \eta = \frac{m_{\Sigma D} X_{\Sigma D}^{MBЦН}}{m_F X_F^{MBЦН}} > 88\%.$$

В рамках настоящей работы для системы МБЦН–Ац были также получены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в диапазоне температур от 25 до 50°C (табл. 4) и определены характеристика гетероазеотропа (табл. 5). Растворимости Ац в МБЦН ($x_{Ac} = 0.0778 \rightarrow 0.1183$ мол. д.) и МБЦН в Ац ($x_{MB} = 0.9956 \rightarrow 0.9876$ мол. д.) растут с увеличением температуры; состав гетероазеотропа при атмосферном давлении существенно смещен в сторону Ац. Полученные данные (рис. 8) могут позволить оценить потери Ац в процессе отбора целевого компонента и рассчитать количество гетероазеотропообразующего

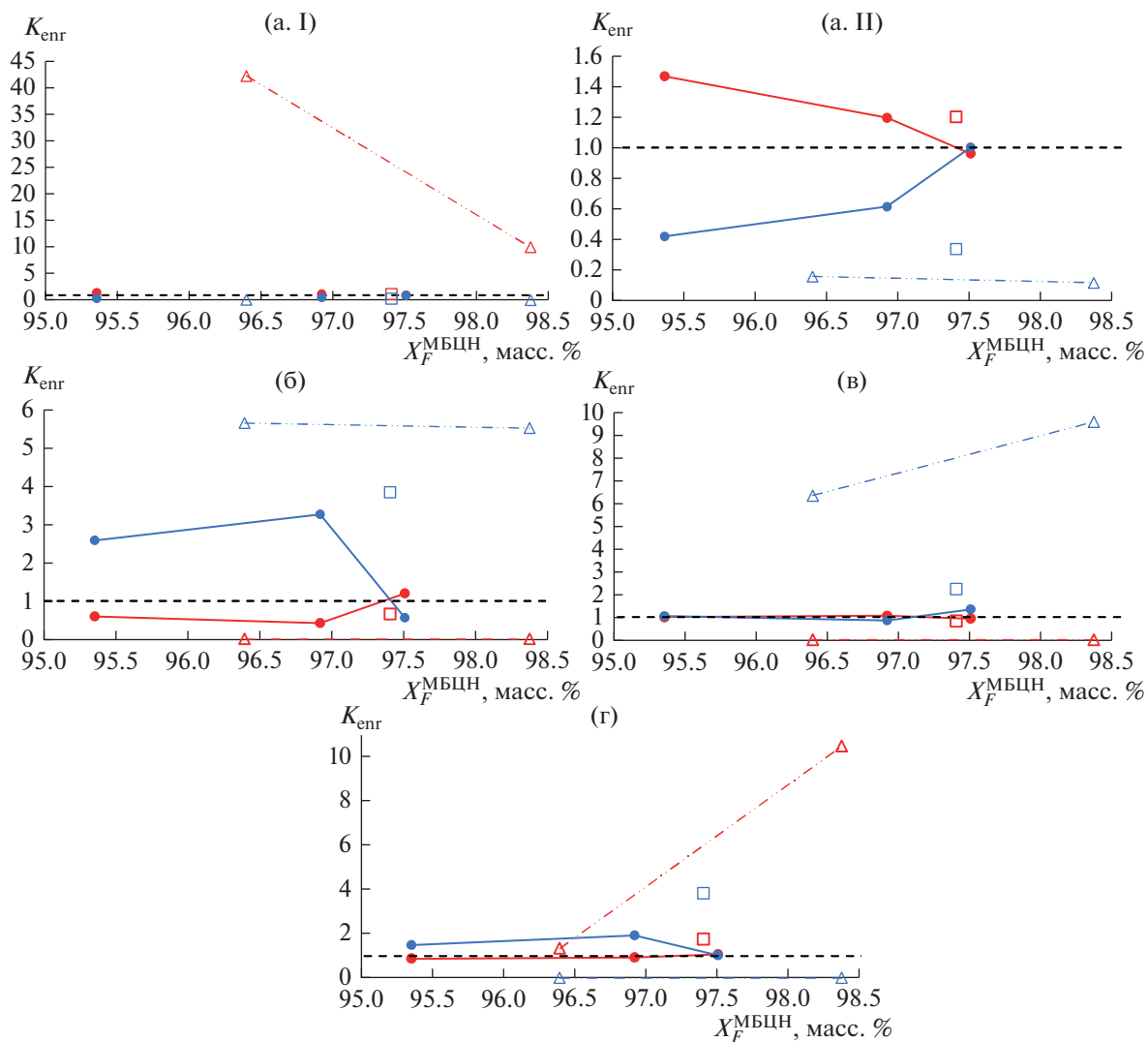


Рис. 7. Зависимость величины коэффициента обогащения (K_{enr}) от содержания целевого компонента в исходной смеси согласно данным Табл. 3. (а) МБЦН; (б) ПФД; (в) main imp.; (г) Σ other imp. (I) Весь диапазон; (II) область малых значений K_{enr} . Синий — $K_{\text{enr}}^{W/F}$; красный — $K_{\text{enr}}^{\Sigma D/F}$. $\circ$ — без разделяющего агента; $\square$ — в присутствии ДМФА; $\triangle$ — в присутствии ацетона.

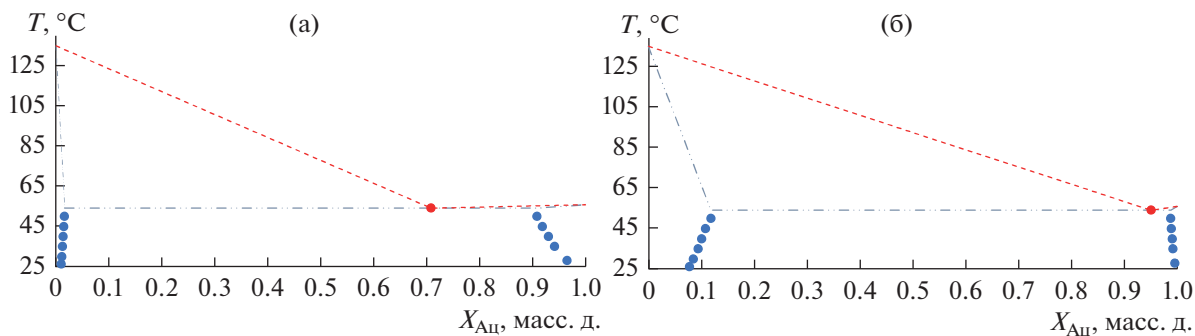


Рис. 8. Данные о фазовом равновесии жидкость—жидкость—пар в системе МБЦН—Ац при атмосферном давлении. Точки — экспериментальные данные; синий — граница области расслаивания (табл. 4); красный — состав гетероazeотропа (табл. 5). (а) — массовые доли; (б) — мольные доли.

агента, требуемого для организации компенсационного потока РА, что необходимо для разработки технологической схемы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной сложностью при разработке процессов разделения промышленной смеси изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина является недостаток в научной литературе данных, прежде всего по составу реакционной смеси, свойствам ее составляющих и топологии фазовой диаграммы. Ввиду отсутствия таких данных поиск методов разделения происходит эмпирически и опирается на самые общие теоретические предположения. Тем не менее, несмотря на отсутствие полной номенклатуры примесей, в настоящей работе удалось предложить эффективный метод очистки МБЦН. Эффект был достигнут за счет добавления гетероазеотропообразующего агента Ац. Для бинарной смеси МБЦН–Ац также были получены экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость и определены характеристики гетероазеотропа при атмосферном давлении.

Экспериментальные результаты настоящей работы представляют собой технологическое решение в рамках процесса очистки перфторированных циклоалканов и включают в себя ряд справочных данных, необходимых для его реализации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791, <https://rscf.ru/project/22-29-00791/>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ац	ацетон
ДМФА	диметилформамид
МБЦН	перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан)
ПФД	перфтордекалин
РА	разделяющий агент
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
F	исходная смесь
Fr	фракция дистиллята
$K_{\text{енг}}$	коэффициент обогащения
K_{sep}	коэффициент разделения
m	масса, г
main imp.	основная неидентифицированная примесь
P	давление, кПа
T	температура, °С
u	стандартная неопределенность

W	кубовый продукт
X	состав, масс. д. (масс. %)
x	состав, мол. д.
ΣD	суммарный отобранный дистиллят
$\Sigma \text{other imp.}$	сумма прочих неидентифицированных примесей
η	выход по продукту
θ	доля отбора, масс. д.

ИНДЕКСЫ

i	компонент
-----	-----------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleshinskii V.V., Novikova M.D., Shabalin D.A. Method of Producing Perfluorocycloalkanes // Patent No. RU 2451006 C1. 20 May 2012. <https://patents.google.com/patent/RU2451006C1>
2. Gervits L.L., Snegirov V.F., Makarov K.N., Galakhov M.V., Mukhin V.Yu. Non-Chair Conformation of Cis Isomers of 1,4-Disubstituted Perfluorocyclohexanes // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1987. V. 36. P. 2664–2665. <https://doi.org/10.1007/BF00957267>
3. Gervits L.L. Perfluorocarbon-Based Blood Substitutes Russian Experience // Fluor. Med. 21st Century. 1994. Paper 22. P. 1–9. https://www.researchgate.net/publication/350153316_Perfluorocarbon-Based_Blood_-_Substitutes_Russian_Experience
4. Kambur P.S., Pashkevich D.S., Alekseev Yu.I., Yampolskii Yu.P., Alentev A.Yu. Interaction of Perfluorinated Fluids with Fluorine in Gas-Liquid Reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 5. P. 661–666. <https://doi.org/10.1134/S1070427219050124>
5. Moshnyag A.V., Khoroshilov A.V., Selivanova D.I., Akse-nova D.M. Thermodynamics of Dissolved Nitrogen, Nitrous Oxide, and Ammonia in Perfluorodecalin // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 11. P. 2117–2120. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100260>
6. Moshnyaga A.V., Khoroshilov A.V., Semyashkin M.P., Mel'nikov V.V. Density of N₂O Solutions in Perfluorodecalin As a Function of Concentration // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 4. P. 719–723. <https://doi.org/10.1134/S0036024418040222>
7. Hassanalizadeh R., Nelson W.M., Naidoo P., Ramjugernath D. Measurement and Modeling of the Solubility of Tetrafluoromethane in Either Perfluoroheptane or Perfluorodecalin // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 10. P. 4862–4868. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00461>
8. Deepika D., Pandey S. Density and Dynamic Viscosity of Perfluorodecalin-Added n-Hexane Mixtures: Deciphering the Role of Fluorous Liquids // Liquids. 2023. V. 3. № 1. P. 48–56. <https://doi.org/10.3390/liquids3010005>
9. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Ya., Kulov N.N. Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // J.

- Chem. Eng. Data. 2023. V. 68. № 3. P. 499–517.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00588>
10. Wen-Zheng G., Wen-Juan C., Yu-Qing H., Wei-Yuan H. Study on the Vapour Phase Fluorination of Butyl Benzene with Cobalt Trifluoride // *Acta Chimica Sinica*. 1987. V. 45. № 7. P. 720–723.
http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/EN/Y1987/V45/I7/720
 11. Hynes A.M., Shenton M.J., Badyal J.P.S. Plasma Polymerization of Trifluoromethyl-Substituted Perfluorocyclohexane Monomers // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 1. P. 18–21.
<https://doi.org/10.1021/ma950647h>
 12. Wells A.W., Diehl J.R., Bromhal G., Strazisar B.R., Williams T.H., White C.M. The Use of Tracers to Assess Leakage from the Sequestration of CO₂ in a Depleted Oil Reservoir, New Mexico, USA // *Applied Geochemistry* 2007. V. 22. № 5. P. 996–1016.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.002>
 13. Tuffin R., Paari O.L., Baker P., Brown C., Sage I.C. Material Combination // Patent No. EP3334801A1. 20 June 2018.
<https://patents.google.com/patent/EP3334801A1>
 14. Dionisio K.L., Phillips K., Price P.S., Grulke C.M., Williams A., Biryol D., Hong T., Isaacs K.K. The Chemical and Products Database, a Resource for Exposure-Relevant Data on Chemicals in Consumer Products // *Scientific Data*. 2018. 5. Article number: 180125.
<https://doi.org/10.1038/sdata.2018.125>
 15. Tuffin R., Paari O.L., Baker P., Brown C., Sage I.C. Material Combination // Patent No. EP3334801B1. 27 May 2020.
<https://patents.google.com/patent/EP3334801B1>
 16. Moore R.E., Clark L.C. Jr., Miller M.L. Synthesis and Biological Activity of Perfluoroadamantane and Some Closely Related Compounds // *International Congress Series*. 1979. 486 (Proc. Int. Symp. Perfluorochem. Blood Substitutes). P. 69–79.
<https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reference/64b11cf93459c50ab262f7cc/referenceDetails>
 17. Clark L.C. Jr., Moore R.E. Selecting Perfluorocarbon Compounds for Synthetic Blood // Patent No. US4289499 A. 15 September 1981.
<https://patents.google.com/patent/US4289499A>
 18. Rirando C.K.J., Robaato E.M. Determination of Critical Solution Temperatures of Perfluorocarbons // Patent No. JP55095868 A. 21 July 1980.
<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/025491089/publication/JPS5595868A?q=JPS5595868A>
 19. Moore R.E., Clark L.C. Jr. Synthesis and Physical Properties of Perfluorocompounds Useful as Synthetic Blood Candidates // *Oxygen Carrying Colloidal Blood Substitutes*. 1982. (Int. Symp. Perfluorochem. Blood Substitutes, 5th). P. 50–60.
<https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reference/64b1334c3459c50ab2644c98/referenceDetails>
 20. Chung B.H., Lim, Y.T. Cell Labeling and Imaging Using Multifunctional Perfluorocarbon Nanoemulsion // Patent No. WO2009128610 A2. 22 October 2009.
<https://patents.google.com/patent/WO2009128610A2>
 21. Cacheris W.P., Richard T.J., Grabiak R.C., Lee A.C. Paramagnetic Complexes of N-Alkyl-N-Hydroxylamides of Organic Acids and Emulsions Containing Same for Magnetic Resonance Imaging (MRI) // Patent No. US5614170A. 25 March 1997.
<https://patents.google.com/patent/US5614170A>
 22. Ackerman J.L., Clark L.C. Jr., Thomas S.R. Methods for Detecting and Imaging a Temperature of an Object by Nuclear Magnetic Resonance // Patent No. US4558279A. 10 December 1985.
<https://patents.google.com/patent/US4558279A>
 23. Clark L.C. Jr. NMR Compositions for Indirectly Detecting a Dissolved Gas in an Animal // Patent No. US4775522A. 10 April 1988.
<https://patents.google.com/patent/US4775522A>
 24. Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Rastunova I.L., Magomedbekov E.P. Fractionation of D/H and ¹⁸O/¹⁶O Water Isotopes in a Packed Distillation Column // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 389–396.
<https://doi.org/10.1134/S0040579520030094>
 25. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Y., Kulov N.N. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method. *Eng. Proc.* 2023, 37, 72.
<https://doi.org/10.3390/ECP2023-14621>

УДК 66.011

ГИДРОДИНАМИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА В ПЛЕНОЧНЫХ РЕГУЛЯРНЫХ ОРОШАЕМЫХ НАСАДКАХ В РЕЖИМЕ НИСХОДЯЩЕГО ПРЯМОТОКА

© 2023 г. В. Н. Бабак^а, *, Н. Н. Кулов^б, **

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия

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

*e-mail: tabor47@mail.ru

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

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Исследована гидродинамика в современных насадочных пленочных устройствах с трубчатыми и плоскими каналами при ламинарном и турбулентном течении газа и жидкости в режиме нисходящего прямотока. Предполагается слабое гидродинамическое взаимодействие фаз и отсутствие циркуляции скорости в газовой фазе. Решение получено приближенным методом Шлихтинга. Найдены распределения скоростей в фазах, толщина стекающей пленки и размеры входных гидродинамических участков в жидкости и газе.

Ключевые слова: уравнения Шлихтинга, ламинарное и турбулентное движение жидкости и газа

DOI: 10.31857/S0040357123050020, **EDN:** MDAEUY

ВВЕДЕНИЕ

Различные процессы двухфазного тепло-массообмена, такие как например, абсорбция–десорбция [1], многокомпонентная абсорбция [2], поглощение газов водными растворами кислот, щелочей [3], солей, первичных аминов и аммиака [4], вакуумная десорбция газов из неорганических или органических растворителей [5], дистилляция с водяным паром высших жирных кислот [6], выгодно проводить в регулярных насадочных пленочных устройствах, основными элементами которых являются орошаемые плоские каналы, трубки, стандартные блоки [7].

Преимущество использования аппаратов с тонкой стекающей пленкой связано, во-первых, с большими коэффициентами тепло-массообмена в пленке, а, во-вторых, при подобном способе контакта фаз исключается проблема масштабного перехода [8], в отличие от традиционных колонн с насадочными элементами, засыпаемыми навалом. Первые исследования пленочных течений на поверхности вертикальных трубок и плоских каналов приведены в работах [9–13]. Проблемам пленочного течения и процессам переноса в пленках посвящены монографии [14–18].

В работах [19–26] рассматривалась стабилизация ламинарных пленок на начальных гидродинамических участках. Показано, что длина обла-

сти стабилизации во многом зависит от типа распределительного устройства.

Течение газа и жидкости в области стабилизации потока в неорошаемых плоских каналах и трубках при ламинарном режиме рассматривалось многими исследователями начиная с классической работы Шлихтинга [27], где показано, что плоское течение на расстояниях $\sim 0.1 Re_\Gamma$ от входа трансформируется в параболический профиль Хагена–Пуазейля. В качестве примера можно привести работы [28, 29], где решение уравнений Навье–Стокса получено численными методами.

При турбулентном течении пленки и газа размеры входных гидродинамических участков до конца не выяснены. Например, длина этого участка для турбулентного потока в неорошаемых трубках считается, без достаточного на то основания, равной сорока диаметрам [30].

Исследованию гидродинамики кольцевых двухфазных течений на участках стабилизации посвящены монографии [31, 32].

В настоящей работе исследуется гидродинамика двухфазных газо-жидкостных потоков в орошаемых плоских каналах и трубках с учетом входных участков при ламинарных и турбулентных режимах движения жидкой и газовой фаз. Орошаемые каналы, ширина которых (b) намного больше их высоты ($2R$), и трубки (радиус R) яв-

ляются основными элементами регулярных насасочных устройств [33–36].

Рассматривается случай слабого взаимодействия фаз, при котором газ не оказывает влияния на пленку по причине его малой вязкости по сравнению с жидкостью. Непрерывность потока импульса и кинематические условия для скоростей на границе раздела фаз упрощаются следующим образом [37]:

$$\left(\frac{\partial u'}{\partial y'}\right)_s = 0, \quad v'_s = u'_s \left(\frac{dh}{dx'}\right)_s, \quad v'_{tS} = v'_{tS}, \quad (1)$$

где индексы “t” и “s” обозначают тангенциальную составляющую скоростей $\vec{u}'$, $\vec{v}'^T$ и поверхность пленки ($y' = h(x')$).

Как показали экспериментальные исследования для системы вода–воздух при температурах 0°–100°С, условия слабого гидродинамического взаимодействия выполняются для нисходящего прямого тока при скоростях газа $u'^T \leq 15$ м/с [38, 39]. Это дает возможность отдельно рассчитать гидродинамику пленки, а затем – газа. С целью нахождения определяющих движение фаз параметров решение будет получено аналитическим методом Шлихтинга, хорошо зарекомендовавшим себя при решении гидродинамических задач [40].

ГИДРОДИНАМИКА ПЛЕНКИ

Гидродинамика ламинарной пленки жидкости. Предположим, что толщина пленки h , стекающей по стенкам каналов и трубок, намного меньше поперечных размеров R , при этом на вход жидкость подается в виде плоской струи, вытекающей из щели высотой s ($u'_H = U_H$). В этом случае у стенки канала существует гидродинамический пограничный слой $\delta_\Lambda(x')$. Система двумерных уравнений Навье–Стокса в декартовой системе координат ($x' - y'$) сводится к нелинейному уравнению импульсов, уравнению Бернулли для ядра потока и условию сохранения массы [40]:

$$\frac{\partial}{\partial x'} \left[\int_0^{h_\Lambda} u'(U - u') dy' \right] + \left[\int_0^{h_\Lambda} (U - u') dy' \right] \frac{dU}{dx'} = \frac{\tau_{CT}}{\rho}, \quad (2)$$

$$U \frac{dU}{dx'} = g, \quad \int_0^{h_\Lambda} u' dy' = U_H s,$$

где $U(x')$, U_H – скорости вне пограничного слоя и на входе пленки.

Продольную скорость u' на участке, где пограничный слой еще не пророс на всю толщину пленки ($\delta_\Lambda < h_\Lambda$), ищем в виде:

$$u' = U(x')(2\eta - \eta^2), \quad \eta \equiv y'/\delta_\Lambda(x') \leq 1; \quad (3)$$

$$u' = U(x'), \quad \delta_\Lambda < y' < h_\Lambda(x').$$

Вычисления показывают, что

$$\int_0^{h_\Lambda} (U - u') dy' = \frac{\delta_\Lambda U}{3}, \quad \int_0^{h_\Lambda} u'(U - u') dy' = \frac{2}{15} \delta_\Lambda U^2, \quad (4)$$

$$\frac{U}{U_H} = \frac{1}{[h_\Lambda/s - 1/3(\delta_\Lambda/s)]}, \quad U^2 - U_H^2 = 2gx'.$$

В результате для нахождения зависимости толщины пограничного слоя δ_Λ от продольной координаты x' получаем обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dx'} \left(\frac{2}{15} \delta_\Lambda U^2 \right) + \frac{\delta_\Lambda g}{3} = \frac{2vU}{\delta_\Lambda}. \quad (5)$$

Нетрудно показать, что для ламинарной пленки имеет место соотношение:

$$\frac{U_H^2}{2g} = \frac{1}{6} \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^2 (h_{\Lambda\infty} \text{Re}), \quad (6)$$

где $h_{\Lambda\infty} = \sqrt[3]{3v^2/g} \text{Re}^{1/3}$ – установившаяся толщина ламинарной пленки [30].

Вводя безразмерную продольную координату x_0 , по формуле:

$$x' = \left(\frac{U_H^2}{2g} \right) x_0 = \frac{1}{6} \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^2 (h_{\Lambda\infty} \text{Re}) x_0 \quad (7)$$

получаем линейное дифференциальное уравнение первого порядка относительно $(\delta_\Lambda/s)^2$:

$$\frac{2}{15} (1 + x_0) \frac{d}{dx_0} \left(\frac{\delta_\Lambda}{s} \right)^2 + \frac{9}{15} \left(\frac{\delta_\Lambda}{s} \right)^2 =$$

$$= \frac{2}{3} \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^3 \sqrt{1 + x_0}.$$

Решением последнего является функция [41]:

$$\left(\frac{\delta_\Lambda}{s} \right) = \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^{3/2} (1 + x_0)^{1/4} \left[1 - \frac{1}{(1 + x_0)^5} \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Относительная толщина пленки и скорость на границе раздела фаз на участке $\delta_\Lambda < h_\Lambda$ равны [см. (4), (7)]:

$$\frac{h_\Lambda}{s} = \frac{1}{\sqrt{1 + x_0}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_\Lambda}{s} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 + x_0}} +$$

$$+ \frac{1}{3} \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^{3/2} (1 + x_0)^{1/4} \left[1 - \frac{1}{(1 + x_0)^5} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

$$u_S = U = U_H \sqrt{1 + x_0}.$$

Как видно, относительная толщина пленки h_Λ/s и пограничный слой δ_Λ/s зависят от безразмерного расстояния x_o и параметра $h_{\Lambda\infty}/s$. При увеличении x' пограничный слой растет и на расстоянии $x' = x'_S$ ($x_o = x_{oS}$) достигает поверхности пленки ($\delta_\Lambda \Rightarrow \delta_{\Lambda S} = h_{\Lambda S}$).

В дальнейшем в качестве безразмерной продольной координаты введем координату x_Λ следующим образом [см. (7)]:

$$x_\Lambda = \frac{x'}{0.4(h_{\Lambda\infty} \text{Re})} = 0.4 \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{s} \right)^2 x_o, \quad (10)$$

$0.4(h_{\Lambda\infty} \text{Re})$ – характерная длина в продольном направлении при ламинарном режиме.

Зависимости функций $h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}$ и $x_{\Lambda S} = x'_S/0.4(h_{\Lambda\infty} \text{Re})$ от параметра $h_{\Lambda\infty}/s$, полученные с помощью (8)–(10) приведены на рис. 1а. Как видно, при “малых” числах Рейнольдса ($h_{\Lambda\infty}/s \leq 1$) толщина $h_{\Lambda S}$ превышает предельное значение $h_{\Lambda\infty}$ на 15% ($h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty} = 1.15$). С ростом $h_{\Lambda\infty}/s$ (в области $h_{\Lambda S}/s \geq 1$) отношение $h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}$ уменьшается, а при $h_{\Lambda\infty}/s \geq 1.25$ становится меньше единицы ($h_{\Lambda S} \leq h_{\Lambda\infty}$). С помощью (8)–(10) нетрудно показать, что при “малых” и “больших” значениях параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ для $h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}$ и $x_{\Lambda S}$ имеют место асимптотические зависимости:

$$\begin{aligned} \frac{h_{\Lambda S}}{h_{\Lambda\infty}} &= \begin{cases} 1.15 & \text{при } h_{\Lambda\infty}/s \leq 1 \\ 1.5/(h_{\Lambda\infty}/s) & \text{при } h_{\Lambda\infty}/s \geq 1.5 \end{cases}; \\ x_{\Lambda S} &= \begin{cases} 0.7 - 0.4(h_{\Lambda\infty}/s)^2 & \text{при } h_{\Lambda\infty}/s \leq 1 \\ 0.2/(h_{\Lambda\infty}/s) & \text{при } h_{\Lambda\infty}/s \geq 1.5 \end{cases}. \end{aligned} \quad (11)$$

После прорастания пограничного слоя ($x' > x'_S$ или $x_\Lambda > x_{\Lambda S}$) равенство $h_\Lambda = \delta_\Lambda$ сохраняется, однако процесс установления толщины пленки не заканчивается, так как в конечном итоге h_Λ должна стремиться к предельному значению $h_{\Lambda\infty}$. В области $x' > x'_S$ скорость в пленке $u'(y')$ будем искать в следующем виде:

$$u' = u_S(x')(2\eta - \eta^2), \quad \eta = y'/h_\Lambda(x'). \quad (12)$$

Интегрируя уравнения Навье–Стокса и непрерывности по толщине пленки и используя граничные условия (1), получим уравнения:

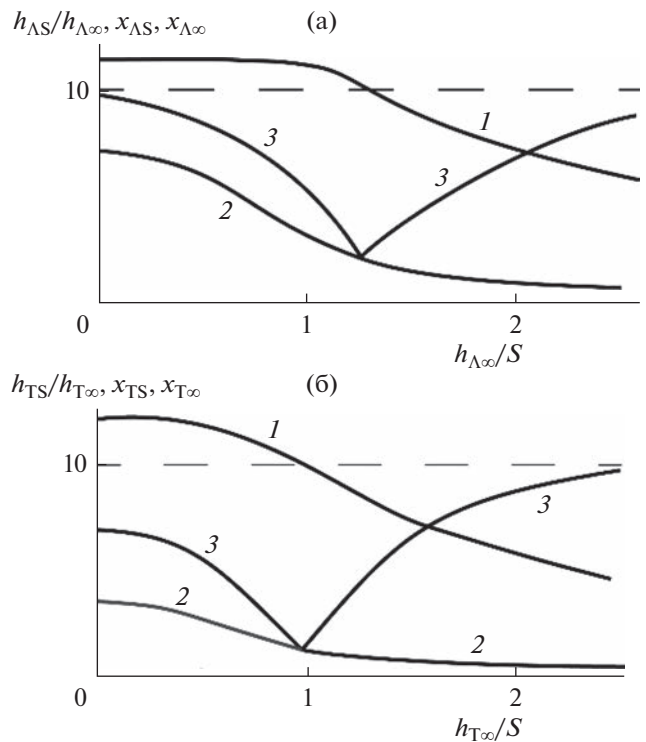


Рис. 1. (а) Зависимости $h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}$ (кривая 1), $x_{\Lambda S}$ (кривая 2), $x_{\Lambda\infty}$ (кривая 3) от параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ при ламинарном режиме движения пленки. (б) – То же для турбулентной пленки.

$$\frac{\partial}{\partial x'} \left[\int_0^{h_\Lambda} (u')^2 dy' \right] = gh_\Lambda - 2\nu u_S/h_\Lambda, \quad (13)$$

$$U_H s = \int_0^{h_\Lambda} u' dy',$$

$$\text{где } \int_0^{h_\Lambda} (u')^2 dy' = 8/15 h_\Lambda u_S^2, \quad \int_0^{h_\Lambda} u' dy' = 2/3 h_\Lambda u_S.$$

Используя последние равенства, первое уравнение (13) можно представить в виде:

$$\frac{d}{dx_\Lambda} \left[\frac{1}{h_\Lambda/h_{\Lambda\infty}} \right] = \frac{h_\Lambda}{h_{\Lambda\infty}} - \frac{1}{(h_\Lambda/h_{\Lambda\infty})}. \quad (14)$$

При “больших” числах Рейнольдса ($h_{\Lambda\infty}/s \geq 1.25$), когда толщина пленки $h_{\Lambda S} \leq h_{\Lambda\infty}$ (см. рис. 1а), уравнение (14) преобразуем следующим образом:

$$\int_{h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}}^{h_\Lambda/h_{\Lambda\infty}} \frac{dx}{1-x^3} = (x_\Lambda - x_{\Lambda S}), \quad (h_{\Lambda S} \leq h_\Lambda \leq h_{\Lambda\infty}),$$

или

$$f_-\left(\frac{h_\Lambda}{h_{\Lambda\infty}}\right) - f_-\left(\frac{h_{\Lambda S}}{h_{\Lambda\infty}}\right) = (x_\Lambda - x_{\Lambda S}), \quad \left(\frac{h_{\Lambda S}}{h_{\Lambda\infty}} \leq \frac{h_\Lambda}{h_{\Lambda\infty}}\right), \quad (15)$$

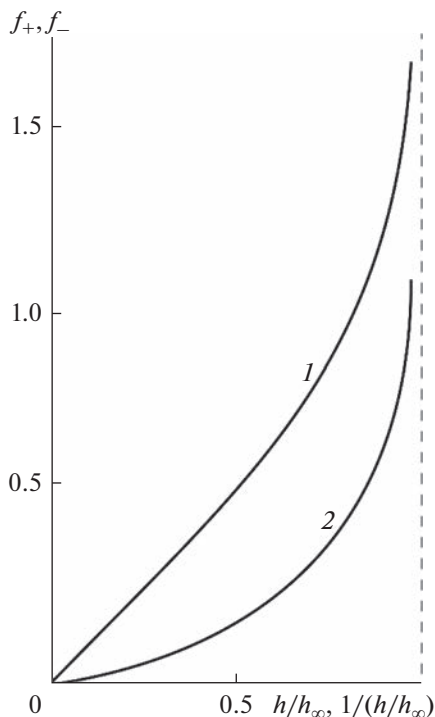


Рис. 2. Функции $f_-(h/h_\infty)$ (кривая 1) и $f_+(1/h/h_\infty)$ (кривая 2).

где

$$f_-(x) = \int_0^x \frac{dx}{1-x^3} = \frac{1}{3} \left[\ln \frac{\sqrt{1+x+x^3}}{1-x} \right] + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{3}x}{2+x} \right)$$

— возрастающая функция x [42].

При “малых” числах Рейнольдса ($h_{\Lambda\infty}/s \leq 1.25$), когда $h_{\Lambda\infty} < h_{\Lambda S}$, с помощью тождества

$$\int_{h_{\Lambda S}/h_{\Lambda\infty}}^{h_{\Lambda}/h_{\Lambda\infty}} \frac{dx}{1-x^3} = \int_{h_{\Lambda\infty}/h_{\Lambda S}}^{h_{\Lambda\infty}/h_{\Lambda}} \frac{ydy}{1-y^3}, \quad y = \frac{1}{x},$$

уравнение (14) представим в виде:

$$f_+ \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{h_{\Lambda}} \right) - f_+ \left(\frac{h_{\Lambda\infty}}{h_{\Lambda S}} \right) = (x_{\Lambda} - x_{\Lambda S}), \quad \left(\frac{h_{\Lambda}}{h_{\Lambda\infty}} < \frac{h_{\Lambda S}}{h_{\Lambda\infty}} \right), \quad (16)$$

где $f_+(y) \equiv \int_0^y \frac{ydy}{1-y^3} = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{\sqrt{1+y+y^3}}{1-y} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \times$
 $\times \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{3}y}{2+y} \right) - \frac{2}{\sqrt{3}} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{1+2y}{\sqrt{3}} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]$ —
 возрастающая функция y [42].

Зависимости $f_-(x)$ и $f_+(x)$ представлены на рис. 2. Полученные выше результаты решают вопрос о гидродинамике ламинарных пленок жидкости при любых x_{Λ} .

На расстояниях от входа $x' \leq x'_S$ ($x_{\Lambda} \leq x_{\Lambda S}$) толщина пленки h_{Λ} , гидродинамический пограничный слой δ_{Λ} , поверхностная скорость u_s от безразмерной продольной координаты x_{Λ} находятся по аналитическим формулам (8), (9), где $x_0 = x_{\Lambda}/0.4(h_{\Lambda\infty}/s)^2$ [см. (10)].

В области $x' > x'_S$ ($x_{\Lambda} > x_{\Lambda S}$) в зависимости от того, больше или меньше толщина $h_{\Lambda S}$, чем $h_{\Lambda\infty}$, отношение $h_{\Lambda}/h_{\Lambda\infty}$ находится по формулам (15), (16), а поверхностная скорость u_s/U_H равна:

$$\frac{u_s}{U_H} = \frac{3}{2} \left(\frac{s}{h_{\Lambda}} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{h_{\Lambda}/h_{\Lambda\infty}} \right) \frac{1}{h_{\Lambda\infty}/s}. \quad (17)$$

Оценим интервалы изменения параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ при ламинарном режиме стекания пленки. Обычно размеры распределительных щелей s пленочных насадок следующие [24, 43]:

$$2 \text{ мм} \leq s \leq 2 \text{ мм}. \quad (18)$$

Толщины установившихся пленок в ламинарном режиме $h_{\Lambda\infty}$ в интервале чисел Рейнольдса 25–400 для различных температур приведены в табл. 1.

В области $Re < 25$ возникают проблемы с равномерным смачиванием стенок канала, а при $Re \geq 400$ течение пленки становится турбулентным. Следовательно, допустимые значения определяющего параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ при ламинарном режиме стекания принадлежат интервалу:

$$0.05 \leq h_{\Lambda\infty}/s \leq 3. \quad (19)$$

Расчеты относительной толщины пленки h_{Λ}/s и скорости на поверхности u_s/U_H как функции продольной координаты x_{Λ} приведены на рис. 3. Как видно, монотонная зависимость толщины пленки от x_{Λ} наблюдается только при “больших” значениях параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ ($h_{\Lambda\infty}/s > 1.25$), когда $h_{\Lambda S} < h_{\Lambda\infty}$.

При $h_{\Lambda\infty}/s < 1.25$ на кривой h_{Λ}/s наблюдается максимум, который практически исчезает при $h_{\Lambda\infty}/s \leq 0.5$ (рис. 3а). Подобные закономерности наблюдаются и у зависимостей u_s/U_H от x_{Λ} : при $h_{\Lambda\infty}/s \leq 1.25$ поверхностная скорость монотонна, а при $h_{\Lambda\infty}/s > 1.25$ на кривых имеются максимумы, которые исчезают при $h_{\Lambda\infty}/s \geq 2.5$ (рис. 3б).

В общем случае $x_{\Lambda\infty} \geq x_{\Lambda S}$ и выход толщины пленки на предельное значение практически всегда происходит на расстоянии от входа, где пограничный слой δ_{Λ} совпадает с h_{Λ} .

Таблица 1. Зависимости от Re толщины пленки на установившемся участке, характерные размеры и минимальные числа $Re_{Г,с}$ при различных температурах

	Re $t, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	400	10^3	2×10^3	3×10^3	5×10^3
$h_\infty, \text{мм}$	0°	0.26	0.4	0.5	0.58	0.64	0.64	1.12	1.69	2.1	2.52
	20°	0.2	0.31	0.39	0.45	0.5	0.5	0.87	1.31	1.63	2.0
	40°	0.16	0.25	0.31	0.36	0.4	0.4	0.7	1.05	1.31	1.6
	60°	0.13	0.21	0.26	0.3	0.33	0.33	0.58	0.87	1.08	1.32
	80°	0.11	0.12	0.22	0.25	0.28	0.28	0.48	0.73	0.9	1.11
$0.4h_\infty \text{Re},$ $33.5h_{Г\infty} \text{Re}^{1/4}, \text{мм}$	0°	2.6	16.1	40.15	69.5	103	103	170	376	526	808
	20°	2	12.5	31.2	54	80	80	164	291	404	628
	40°	1.6	10	25	43.3	64.2	64.2	131	234	328	504
	60°	1.32	8.26	20.6	35	52.9	52.9	108	193	270	415
	80°	1.11	6.94	17.3	30	44.4	44.4	91	162	227	349
$Re_{Г, \min},$ $R = 1 \text{ см}$	0°	160	412	656	848	1025	773	1111	1481	1778	2422
	20°	127	327	520	673	813	613	880	1173	1413	1920
	40°	103	265	419	547	660	498	714	952	1147	1558
	60°	85	216	349	452	546	411	590	787	948	1257
	80°	71	183	291	376	456	343	492	655	790	1073

Гидродинамика турбулентной пленки жидкости.

При больших числах Рейнольдса ($Re > 400$) пленка становится турбулентной [14, 16, 26]. Расчет гидродинамики в этом случае также можно производить по формулам (2), причем расчет для трения на стенке подчиняется закону Блазиуса [40]:

$$\tau_{СТ}/\rho = 0.024U^2/(U\delta_T/\nu)^{1/4}, \quad (20)$$

где δ_T, U — толщина турбулентного пограничного слоя и скорость в ядре турбулентного потока.

Продольную скорость в пленке будем искать в виде:

$$\frac{u'}{U(x')} = \left(\frac{y}{\delta_T}\right)^{1/7}, \quad \text{где } \eta = \frac{y'}{\delta_T} \leq 1; \quad (21)$$

$$u' = U(x'), \quad \delta_T < y' < h_T(x').$$

Используя эти распределения из уравнения Бернулли и условий материального баланса [см. (2)], получим соотношения:

$$\frac{U}{U_H} = \frac{1}{(h_T/s) - 1/8(\delta_T/s)}, \quad \frac{U}{U_H} = \sqrt{1 + \frac{2g}{U_H^2} x'}. \quad (22)$$

На участке стабилизации течения сила трения на стенке канала уравновешивается силой тяжести: $\tau_{СТ} = gh_{Т\infty}$. В результате для установившейся турбулентной пленки получаем формулу [14]:

$$h_{Т\infty} = \frac{1}{3} \left(\frac{\nu^2}{g}\right)^{1/3} Re^{7/12}.$$

С помощью равенства $h_{Т\infty} = h_{\infty}$ можно показать, что критическое значение числа Рейнольдса, при котором происходит переход от ламинарного режима течения к турбулентному, равно $Re_{кр} \approx 400$, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [14, 16, 30].

После вычисления интегралов в уравнении импульсов (2) это уравнение преобразовывается к виду [ср. (5)]:

$$\frac{d}{dx'} \left(\frac{7}{72} \delta_T U^2 \right) + \frac{U \delta_T}{8} \frac{dU}{dx'} = \frac{0.024 U^2}{(U \delta_T / \nu)^{1/4}}. \quad (23)$$

Для турбулентной пленки, также как и для ламинарной, введем безразмерную продольную координату x_o , причем, учитывая равенство $U_H^2/2g = (27/2)(h_{Т\infty}/s)^2 h_{Т\infty} Re^{1/4}$, получим соотношение:

$$x' = \frac{U_H^2}{2g} x_o = \frac{27}{2} \left(\frac{h_{Т\infty}}{s}\right)^2 (h_{Т\infty} Re^{1/4}) x_o. \quad (24)$$

В результате для толщины турбулентного пограничного слоя δ_T получаем уравнение:

$$(1 + x_o) \frac{d[(\delta_T/s)^{5/4}]}{dx_o} + 2 \left(\frac{\delta_T}{s}\right)^{5/4} =$$

$$= 4.2 \left(\frac{h_{Т\infty}}{s}\right)^3 (1 + x_o)^{7/8},$$

решением которого является функция [41]:

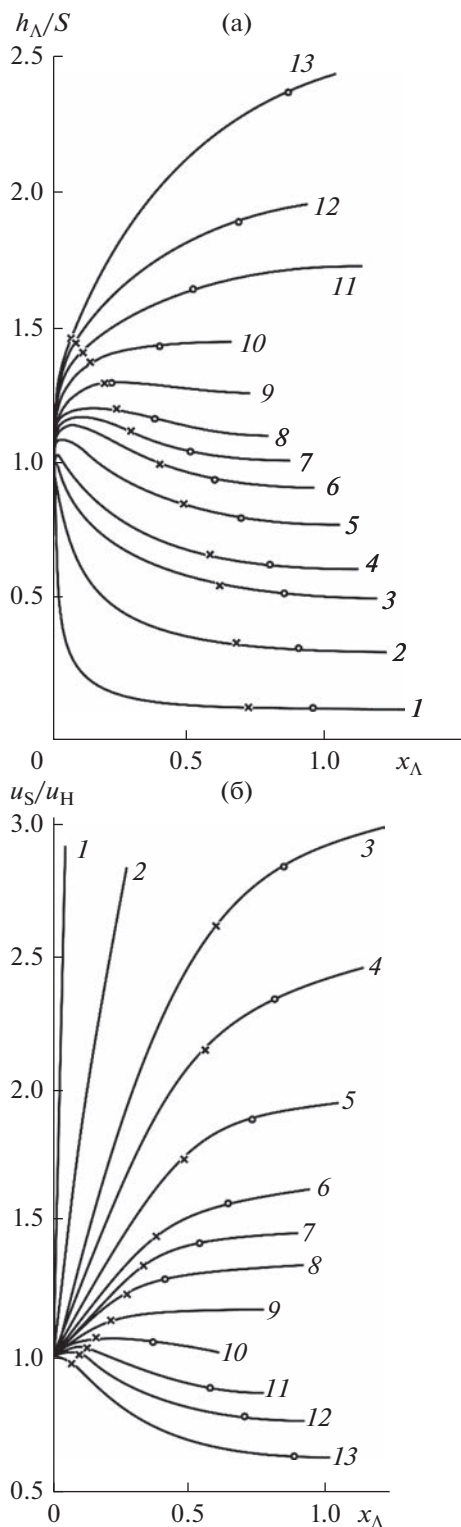


Рис. 3. (а) Зависимости относительной толщины пленки h_{Λ}/S от безразмерной длины при ламинарном режиме движения пленки. Кривая 1 – $h_{\Gamma\infty}/s = 0.1$; 2 – 0.3; 3 – 0.5; 4 – 0.6; 5 – 0.75; 6 – 0.9; 7 – 1.0; 8 – 1.1; 9 – 1.25; 10 – 1.5; 11 – 1.75; 12 – 2.0; 13 – 2.5. (б) Зависимость относительной скорости на поверхности пленки u_S/u_H от безразмерной длины (обозначения кривых те же).

$$\frac{\delta_T}{s} = \frac{4}{3} \left(\frac{h_{\Gamma\infty}}{s} \right)^{2.4} (1 + x_o)^{0.7} \left[1 - \frac{1}{(1 + x_o)^3} \right]^{0.8}. \quad (25)$$

Относительная толщина пленки и скорость на границе на участке $\delta_T < h_T$ равны (21), (23):

$$\begin{aligned} \frac{h_T}{s} &= \frac{1}{6} \left(\frac{h_{\Gamma\infty}}{s} \right)^{2.4} (1 + x_o)^{0.7} \times \\ &\times \left[1 - \frac{1}{(1 + x_o)^3} \right]^{0.8} + \frac{1}{\sqrt{1 + x_o}}, \\ u_S &= U = U_H \sqrt{1 + x_o}. \end{aligned} \quad (26)$$

Как и в случае ламинарного режима, эти функции зависят от безразмерной длины x_o и параметра

$h_{\Gamma\infty}/s$. На расстоянии от входа $x' = x'_S$ ($x_o = x_{oS}$) выполняется равенство $\delta_{TS} = h_{TS}$, т.е. пограничный слой прорастает на всю толщину пленки. В дальнейшем в качестве безразмерной продольной координаты при турбулентности будет использована переменная x_T , связанная с x_o следующим образом [ср. (10)]:

$$x_T = \frac{x'}{33.5(h_{\Gamma\infty} \text{Re}^{1/4})} = 0.4 \left(\frac{h_{\Gamma\infty}}{s} \right)^2 x_o. \quad (27)$$

Заметим, что характерный продольный размер для турбулентного режима $33.5(h_{\Gamma\infty} \text{Re}^{1/4})$ совпадает с соответствующим размером для ламинарной пленки $0.4(h_{\Lambda\infty} \text{Re})$ при $\text{Re} = \text{Re}_{\text{кр}} \cong 400$. Зависимости безразмерных функций $h_{TS}/h_{\Gamma\infty}$ и координат x_{TS} от параметра $h_{\Gamma\infty}/s$, полученные с помощью (25)–(27) приведены на рис. 1б. Видно, что в области $h_{\Gamma\infty}/s \leq 0.5$ толщина h_{TS} больше предельного значения $h_{\Gamma\infty}$ на 22% ($h_{TS}/h_{\Gamma\infty} = 1.22$). С ростом $h_{\Gamma\infty}/s$ (в области $h_{TS}/h_{\Gamma\infty} \geq 0.5$) отношение $h_{TS}/h_{\Gamma\infty}$ уменьшается и при $h_{\Gamma\infty}/s \geq 1$ становится меньше единицы ($h_{TS} < h_{\Gamma\infty}$). Нетрудно показать, что при “малых” и “больших” значениях $h_{\Gamma\infty}/s$ имеют место асимптотические зависимости:

$$\begin{aligned} \frac{h_{TS}}{h_{\Gamma\infty}} &= \begin{cases} 1.22 & \text{при } h_{\Gamma\infty}/s \leq 0.5 \\ 1.14/(h_{\Gamma\infty}/s) & \text{при } h_{\Gamma\infty}/s \geq 1.5 \end{cases}; \\ x_{TS} &= \begin{cases} 0.35 - 0.4(h_{\Gamma\infty}/s)^2 & \text{при } h_{\Gamma\infty}/s \leq 0.5 \\ 0.1/(h_{\Gamma\infty}/s) & \text{при } h_{\Gamma\infty}/s \geq 1.5 \end{cases}. \end{aligned} \quad (28)$$

При дальнейшем увеличении длины ($x' > x'_S$ или $x_T > x_{TS}$) равенство $h_T = \delta_T$ сохраняется, но процесс установления толщины пленки не заканчивается, так как в конечном итоге h_T стремится к предельному значению $h_{\Gamma\infty}$ (22).

В области $x' > x'_s$ скорость в пленке $u'(y')$ будем искать в виде [40]:

$$u' = u_s(x')(y'/h_T)^{1/7}, \quad y' \leq h_T. \quad (29)$$

Уравнения импульсов и непрерывности (2) принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x'} \left[\int_0^{h_T} (u')^2 dy' \right] = gh_T - \frac{0.024u_s^2}{(u_s h_T / \nu)^{1/4}}, \quad (30)$$

$$U_H s = \int_0^{h_T} u' dy' = \frac{7}{8} u_s h_T.$$

Эти уравнения после вычисления интегралов, используя формулу для $h_{T\infty}$ (22), можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x_T} \left[\frac{1}{h_T/h_{T\infty}} \right] = \frac{h_T}{h_{T\infty}} - \frac{1}{(h_T/h_{T\infty})^2}, \quad (31)$$

которое совпадает с (14) с учетом очевидной замены $x_\Lambda \Rightarrow x_T$, $h_{\Lambda\infty} \Rightarrow h_{T\infty}$. При “больших” числах Рейнольдса ($h_{T\infty}/s = 1$), когда $h_{TS}/h_{T\infty} \leq 1$ (рис. 1б) решение (31) может быть получено из уравнения:

$$\int_{h_{TS}/h_{T\infty}}^{h_T/h_{T\infty}} \frac{dx}{1-x^3} = x_T - x_{TS}, \quad h_{TS} \leq h_T \leq h_{T\infty},$$

или [см. (15)]:

$$f_- \left(\frac{h_T}{h_{T\infty}} \right) - f_- \left(\frac{h_{TS}}{h_{T\infty}} \right) = x_T - x_{TS}. \quad (32)$$

При “малых” числах Рейнольдса ($h_{T\infty} \leq s$), когда $h_{TS} > h_{T\infty}$, для относительной толщины пленки получаем:

$$f_+ \left(\frac{h_{T\infty}}{h_T} \right) - f_+ \left(\frac{h_{T\infty}}{h_{TS}} \right) = x_T - x_{TS}. \quad (33)$$

Функции $f_\pm(x)$ представлены на рис. 2.

Полученные выше результаты решают вопрос о гидродинамике турбулентных пленок при любых x_T . На расстояниях от входа $x' < x'_s$ ($x_T < x_{TS}$) толщина h_T , пограничный слой δ_T и скорость на поверхности пленки u_s находятся по аналитическим зависимостям (25)–(27).

В области $x' > x'_s$ ($x_T > x_{TS}$), в зависимости от того больше или меньше h_{TS} , чем $h_{T\infty}$, относительная толщина пленки $h_T/h_{T\infty}$ находится по формулам (32), (33), а поверхностная скорость u_s/U_H — из уравнения баланса массы (30):

$$u_s/U_H = \frac{8}{7} \frac{s}{h_T} = \frac{8}{7} \left(\frac{h_T}{h_{T\infty}} \right) (h_{T\infty}/s). \quad (34)$$

Возможные интервалы изменения параметра $h_{T\infty}/s$ при турбулентном режиме можно получить с помощью табл. 1.

Пленки, толщина которых более 2 мм, нами не рассматриваются по причине заметного брызгоуноса [30]. Следовательно, допустимые значения параметра $h_{T\infty}/s$ при турбулентном стекании пленки принадлежат интервалу [см. (18)]:

$$0.3 \leq h_{T\infty}/s \leq 13. \quad (35)$$

Относительные толщины пленки h_T/s , $h_T/h_{T\infty}$ и скорость на границе раздела фаз u_s/U_H как функции безразмерной длины x_T приведены на рис. 4 при различных допустимых значениях параметра $h_{T\infty}/s$.

Как видно, при турбулентном режиме зависимость h_T от продольной координаты монотонна при любых $h_{T\infty}/s$: в области $x_{T\infty}^{\min} = 0.13$ она убывает (рис. 4б), а при $h_{T\infty}/s > 1$ — возрастает (рис. 4а). Поверхностная скорость u_s/U_H монотонна только при $h_{T\infty}/s < 1$. В области $h_{T\infty}/s > 1$ на кривой наблюдается максимум, который практически исчезает при (рис. 4в).

Размеры входных гидродинамических участков в пленке. С помощью графиков рис. 3 и 4 можно определить размеры гидродинамических входных участков для пленок жидкости при ламинарном ($x_{\Lambda\infty}$) и турбулентном ($x_{T\infty}$) режимах, которые определяются как такие расстояния от входа, при которых толщина пленки h_Λ (h_T) менее чем на 5% отличается от предельных значений $h_{\Lambda\infty}$ ($h_{T\infty}$). Результаты зависимости x_∞ от параметра h_∞/s представлены на рис. 1. Как видно, на кривых зависимостей $x_{\Lambda\infty}$ ($x_{T\infty}$) от параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ ($h_{T\infty}/s$) наблюдается глубокий минимум. Минимальное значение $x_{\Lambda\infty}^{\min} = 0.2$ достигается при $h_{\Lambda\infty}/s = 1.25$ для ламинарного режима и $x_{T\infty}^{\min} = 0.13$ при $h_{T\infty} = 1$ — для турбулентного. Зависимость безразмерной координаты $x_{\Lambda s}$ (x_{Ts}) от параметра $h_{\Lambda\infty}/s$ ($h_{T\infty}/s$) — монотонно убывающие функции.

В общем случае координата $x_{\Lambda\infty} \geq x_{\Lambda s}$ ($x_{T\infty} \geq x_{Ts}$) (см. рис. 1, 3, 4), т.е. выход пленки на предельное значение $h_{\Lambda\infty}$ ($h_{T\infty}$) всегда происходит в области, где $\delta_\Lambda = h_\Lambda$ ($\delta_T = h_T$). При достаточно больших значениях $h_{\Lambda\infty}/s$ ($h_{T\infty}/s$) участками $x_{\Lambda s}$ (x_{Ts}), где пограничные слои прорастают, можно пренебречь, так как в этих случаях $x_{\Lambda\infty} \gg x_{\Lambda s}$ ($x_{T\infty} \gg x_{Ts}$). Практически такая ситуация наблюдается при $h_{\Lambda\infty}/s \geq 2.5$ для ламинарного и при $h_{T\infty}/s \geq 1.5$ — для турбулентного режимов (рис. 1).

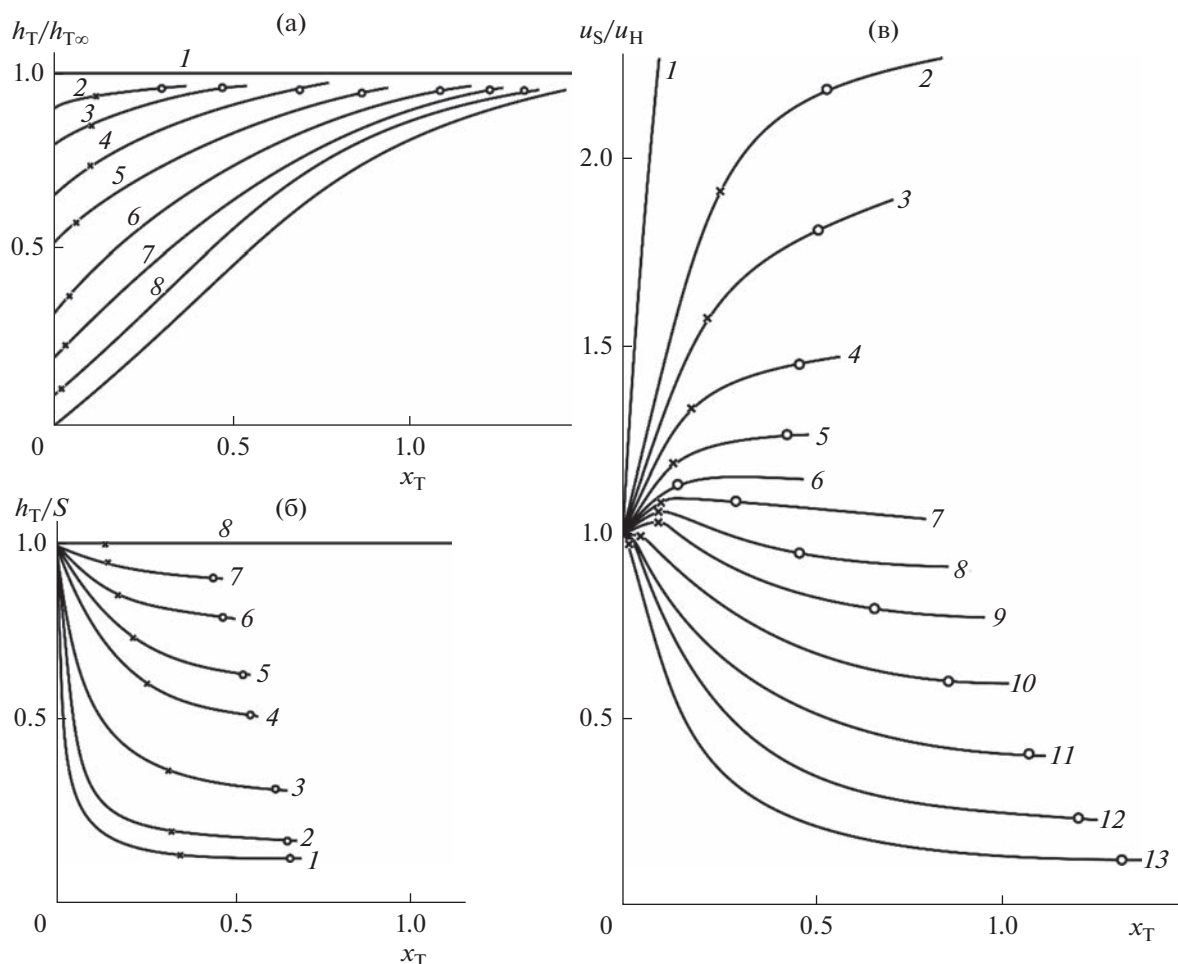


Рис. 4. (а) Зависимость $h_T/h_{T\infty}$ от безразмерной длины x_T при турбулентном режиме пленки при “больших” $h_{T\infty}/s$. Кривая 1 – $h_{T\infty}/s = 1$; 2 – 1.1; 3 – 1.25; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 3.0; 7 – 5.0; 8 – 10.0; 9 – ∞ .

(б) Зависимость h_T/s при “малых” $h_{T\infty}/s$. Кривая 1 – 0.1; 2 – 0.15; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 0.6; 6 – 0.75; 7 – 0.9; 8 – 1.0.

(в) Относительная скорость на поверхности пленки u_S/u_H при турбулентном режиме как функция длины x_T . Кривая 1 – $h_{T\infty}/s = 0.25$; 2 – 0.5; 3 – 0.75; 5 – 0.9; 6 – 1.0; 7 – 1.1; 8 – 1.25; 9 – 1.5; 10 – 2.0; 11 – 3.0; 12 – 5.0; 13 – 10.0.

Определим размеры входных гидродинамических участков для ламинарной ($l_{\Lambda, \text{ВХ}}$) и турбулентной ($l_{T, \text{ВХ}}$) пленок.

Из изложенного выше следует, что

$$l_{\Lambda, \text{ВХ}} = 0.4h_{\Lambda\infty} \text{Re } x_{\Lambda\infty}, \quad l_{T, \text{ВХ}} = 33.5h_{T\infty} \text{Re}^{1/4} x_{T\infty}, \quad (36)$$

где $x_{\Lambda\infty}$ и $x_{T\infty}$ зависят от параметров $h_{\Lambda\infty}/s$ и $h_{T\infty}/s$, соответственно (рис. 1).

В табл. 1 приведены характерные размеры $0.4h_{\Lambda\infty} \text{Re}$ и $33.5h_{T\infty} \text{Re}^{1/4}$ при различных значениях чисел Рейнольдса для воды в интервале температур $0^\circ\text{C} < t \leq 100^\circ\text{C}$.

Как видно (см. рис. 1а), при ламинарном режиме в допустимой области изменения отношения $h_{\Lambda\infty}/s$ ($0.05 \leq (h_{\Lambda\infty}/s) \leq 3$) (19) значения коор-

динат $x_{\Lambda\infty}$ принадлежат интервалу $0.2 \leq x_{\Lambda\infty} \leq 1$, а, следовательно, максимальное значение $l_{\Lambda, \text{ВХ}}$ не превышает 10 см. Для турбулентной пленки ($0.3 \leq (h_{T\infty}/s) \leq 13$) интервал изменения $x_{T\infty}$ равен $0.13 \leq x_{T\infty} \leq 1.5$ (см. рис. 4) и величина входного участка $l_{T, \text{ВХ}}$ заключена в пределах $6 \text{ см} \leq l_{T, \text{ВХ}} \leq 120 \text{ см}$.

Изменяя размеры щели распределительного устройства (s), можно контролировать размеры входных гидродинамических участков в пленке. Например, при $h_{T\infty}/s = 1$ ($x_{T\infty} = 0.13$) даже при развитом турбулентном режиме ($\text{Re} = 5 \times 10^3$) можно добиться того, что $l_{T, \text{ВХ}}$ будет достаточно мала ($l_{T, \text{ВХ}} \leq 6 \text{ см}$).

Таким образом в насадочных устройствах, высота которых более 50 см [30, 43] при расчетах скорости в газе независимо от режима движения пленки всегда можно подобрать такие условия орошения, при которых начальным гидродинамическим участком в пленке пренебрегают, считая, что скорость на границе раздела фаз u_s постоянная и равна соответствующему предельному значению $u_{s\infty}$. Добиться постоянной скорости на поверхности пленки можно с помощью успокоительного участка. Такой способ часто применяется, если подача жидкости на насадку отличается от рассмотренной в данной работе.

ГИДРОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Ламинарный режим движения газа (орошаемая трубка). Рассмотрим случай, когда на входе трубки ($x' = 0$) задан плоский профиль скорости $u'_\Gamma = U_{\Gamma\Gamma}$. У поверхности пленки со стороны газа существует пограничный гидродинамический слой $\delta_{\Lambda\Gamma}$. Скорость в газовой фазе можно искать в виде:

$$u'_\Gamma = u_s + (U_\Gamma - u_s)(2\eta - \eta^2), \quad \eta = y'/\delta_{\Lambda\Gamma} \leq 1, \quad (37)$$

$$u'_\Gamma = U_\Gamma, \quad \delta_{\Lambda\Gamma} \leq y' \leq R, \quad y' = R - r',$$

где U_Γ , u_s — скорости в ядре газового потока и на границе раздела фаз. Предполагается, что $h \ll R$, т.е. толщина пленки намного меньше R .

Уравнения гидродинамики с соответствующими начальными и граничными условиями запишем в цилиндрической системе координат (x' , r'):

$$\frac{\partial u'_\Gamma}{\partial x'} + \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'}(r' v'_\Gamma) = 0,$$

$$u'_\Gamma \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial x'} + v'_\Gamma \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial r'} = -\frac{1}{\rho_\Gamma} \frac{\partial P}{\partial x'} + g + \frac{v_\Gamma}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial r'} \right), \quad (38)$$

$$x' = 0: \quad u'_\Gamma = U_{\Gamma\Gamma}; \quad r' = 0: \quad \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial r'} = 0,$$

$$v'_\Gamma = 0; \quad r' = R: \quad u'_\Gamma = u_{s\infty}.$$

Решение системы (38) будем искать методом Шлихтинга [40].

Проинтегрируем первое уравнение непрерывности (38) по r' от нуля до R , используя условие на входе, получим

$$2 \int_0^R u'_\Gamma r' dr' = U_{\Gamma\Gamma} R^2. \quad (39)$$

Из этого уравнения с помощью (37) находим зависимость разности $U_\Gamma - u_s$ от толщины пограничного слоя $\delta_{\Lambda\Gamma}$:

$$\Delta U_\Gamma = U_\Gamma - u_s = (U_{\Gamma\Gamma} - u_s) \left/ \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 \right] \right. \quad (40)$$

Второе уравнение системы (38), уравнение импульсов, преобразуем к виду [40]:

$$\frac{\partial}{\partial x'} \left[\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} u'_\Gamma (U_\Gamma - u'_\Gamma) (1 - y'/R) dy' \right] + \left[\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} (U_\Gamma - u'_\Gamma) (1 - y'/R) dy' \right] \frac{\partial U_\Gamma}{\partial x'} = v_\Gamma \left(\frac{\partial u'_\Gamma}{\partial y'} \right)_s, \quad (41)$$

где $y' = R - r'$ — расстояние от стенки по нормали, а интегралы равны [см. (37)]:

$$\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} (U_\Gamma - u'_\Gamma) (1 - y'/R) dy' = \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{3} \Delta U_\Gamma - \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{12} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \Delta U_\Gamma, \quad (42)$$

$$\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} u'_\Gamma (U_\Gamma - u'_\Gamma) (1 - y'/R) dy' = \frac{2}{15} \delta_{\Lambda\Gamma} \Delta U_\Gamma \left(\Delta U_\Gamma + \frac{5}{2} u_s \right) - \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}^2}{R} \frac{\Delta U_\Gamma}{20} \left(\Delta U_\Gamma + \frac{5}{3} u_s \right).$$

В результате для нахождения толщины пограничного слоя $\delta_{\Lambda\Gamma}$ получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dx'} \left\{ \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \left(\frac{2}{15} \right) \Delta U_\Gamma \left(\Delta U_\Gamma + \frac{5}{2} u_s \right) - \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 \frac{\Delta U_\Gamma}{20} \left(\Delta U_\Gamma + \frac{5}{3} u_s \right) \right\} + \Delta U_\Gamma \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) - \frac{1}{12} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 \right] \frac{d \Delta U_\Gamma}{dx'} = \frac{2 \Delta U_\Gamma}{(\delta_{\Lambda\Gamma}/R) R^2} v_\Gamma.$$

Решение этого уравнения можно получить в квадратурах:

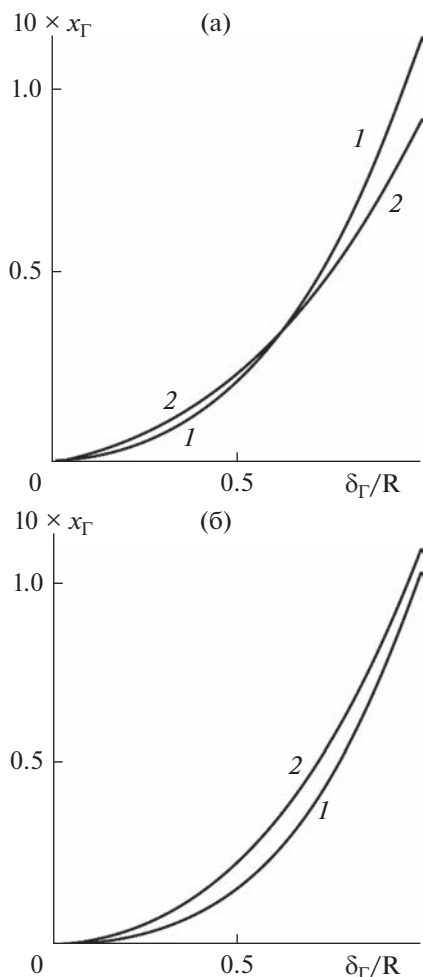


Рис. 5. (а) Безразмерная толщина пограничного слоя δ_Λ/R в газе при ламинарном режиме как функция длины x_Γ для трубки. Кривая 1 – функция $F_{1\Lambda}$, $\alpha = 0$; 2 – функция $F_{2\Lambda}$, $\alpha = 1$.
(б) То же для плоского канала.

$$\begin{aligned}
 & 2 \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-y/2)(1-y/3)y^2}{R_\Lambda^2} dy + \\
 & + \frac{2}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-(3/4)y)y}{R_\Lambda} dy - \frac{\alpha}{1-\alpha} \times \\
 & \times \frac{5}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-y/2)y}{R_\Lambda} dy = 10 \frac{x'}{R \text{Re}_\Gamma (1-\alpha)},
 \end{aligned} \quad (43)$$

где $\alpha = u_{s\infty}/U_{\text{HГ}}$, $R_\Lambda = 1 - \frac{2}{3}y + \frac{1}{6}y^2$, $\text{Re}_\Gamma = RU_{\text{HГ}}/\nu_\Gamma$.

Интегралы в левой части (43) можно получить аналитически, однако такие зависимости громоздки и неудобны для практического применения. Разлагая функции под интегралами по сте-

пеням $y = \delta_{\Lambda\Gamma}/R$, нетрудно показать, что в интервале $0 \leq \delta_{\Lambda\Gamma}/R \leq 1$ имеют место приближения:

$$\begin{aligned}
 & 2 \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-y/2)(1-y/3)y^2}{R_\Lambda^2} dy + \\
 & + \frac{2}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-(3/4)y)y}{R_\Lambda} dy \cong \\
 & \cong \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + \frac{6}{27} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^4 + o \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^5, \\
 & \frac{5}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{(1-y/2)y}{R_\Lambda} dy = \frac{5}{6} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 + \\
 & + \frac{5}{54} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + o \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^5.
 \end{aligned}$$

В результате уравнение (43) принимает вид:

$$F_{1\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) (1-\alpha) + F_{2\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \alpha = 10x_{\Lambda\Gamma}, \quad (44)$$

где $F_{1\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + \frac{2}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + \frac{6}{27} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^4$,
 $F_{2\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) = \frac{5}{6} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 + \frac{5}{54} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3$, $x_{\Lambda\Gamma} = x'/(U_{\text{HГ}} R^2/\nu_\Gamma)$.

Функции $F_{1\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)$ и $F_{2\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)$ показаны на рис. 5а.

Как видно, при ламинарном режиме движения газа в неорошаемой трубе размеры начального входного участка $l_{\Lambda, \text{вх}} = 0.1 R \text{Re}_\Gamma$, что находится в хорошем соответствии с численными решениями [29] и известными экспериментами [40].

Газовая фаза остается ламинарной, если число Рейнольдса на входе трубки удовлетворяет неравенству $\text{Re}_\Gamma \leq 10^3$ [40].

Ламинарный режим движения (плоский канал). В случае плоского канала уравнения Навье–Стокса записываются в декартовой системе координат:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial x'} + \frac{\partial v'_\Gamma}{\partial y'} = 0, \quad u'_\Gamma \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial x'} + v'_\Gamma \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial y'} = \\
 & = -\frac{1}{\rho_\Gamma} \frac{\partial P}{\partial x'} + g + \nu_\Gamma \frac{\partial^2 u'_\Gamma}{\partial y'^2},
 \end{aligned}$$

с соответствующими граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned}
 & x' = 0: u'_\Gamma = U_{\text{HГ}}; y' = R: \frac{\partial u'_\Gamma}{\partial y'} = v'_\Gamma = 0; \\
 & y' = 0: u'_\Gamma = u_s.
 \end{aligned}$$

С помощью уравнения баланса массы $\int_0^R u'_r dy' = U_{\text{нГ}}$ и распределений скорости (37) получаем зависимость разности $U_\Gamma - u_s$ от толщины пограничного слоя $\delta_{\Lambda\Gamma}$:

$$\Delta U_\Gamma = U_\Gamma - u_s = U_{\text{нГ}} - u_s \left/ \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \right. \quad (45)$$

Уравнение импульсов (41) упрощается:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x'} \left[\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} u'_r (U_\Gamma - u'_r) dy' \right] + \\ & + \left[\int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} (U_\Gamma - u'_r) dy' \right] \frac{\partial U_\Gamma}{\partial x'} = \nu_\Gamma \left(\frac{\partial u'_r}{\partial y'} \right)_s. \end{aligned} \quad (46)$$

После вычисления соответствующих интегралов:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} (U_\Gamma - u'_r) dy' = \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{3} \Delta U_\Gamma, \\ & \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}} u'_r (U_\Gamma - u'_r) dy' = \frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{15} \Delta U_\Gamma [2(\Delta U_\Gamma) + 5u_s], \end{aligned}$$

для нахождения толщины пограничного слоя $\delta_{\Lambda\Gamma}$ получаем дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x'} \left[\left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \left(\frac{2}{15} \right) \Delta U_\Gamma \left(\Delta U_\Gamma + \frac{5}{2} u_s \right) \right] + \\ & + \frac{1}{3} \Delta U_\Gamma \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \frac{d\Delta U_\Gamma}{dx'} = \frac{2\Delta U_\Gamma}{(\delta_{\Lambda\Gamma}/R)R^2} \nu_\Gamma, \end{aligned}$$

решение которого в квадратурах равно [ср. (43)]:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{2}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{y dy}{1 - y/3} + \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \left(\frac{y}{1 - y/3} \right)^2 dy \right] + \\ & + \left(\frac{5}{3} \int_0^{\delta_{\Lambda\Gamma}/R} \frac{y dy}{1 - y/3} \right) \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) = \frac{10x_{\Lambda\Gamma}}{1 - \alpha}. \end{aligned}$$

Интегралы в этом уравнении можно получить аналитически [42]:

$$\begin{aligned} & \int_0^y \frac{y dy}{1 - y/3} = -9 \left[\frac{y}{3} + \ln(1 - y/3) \right] \equiv \\ & \equiv \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{9} + \frac{y^4}{36} + o(y^5), \\ & \int_0^y \left(\frac{y}{1 - y/3} \right)^2 dy = 27 \left[\frac{y}{3} + \frac{y/3}{1 - y/3} + 2 \ln(1 - y/3) \right] \equiv \\ & \equiv \frac{y^3}{3} + \frac{y^4}{6} + \frac{y^5}{15} + o(y^6). \end{aligned}$$

В результате для толщины пограничного слоя $\delta_{\Lambda\Gamma}$ в интервале $0 \leq \delta_{\Lambda\Gamma}/R \leq 1$ с точностью $o(y^6)$ получаем уравнение [ср. (44)]:

$$F_{1\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) (1 - \alpha) + F_{2\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) \alpha = 10x_\Gamma, \quad (47)$$

где

$$\begin{aligned} F_{1\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) &= \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 + \frac{11}{27} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + \frac{10}{54} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^4 + \frac{1}{15} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^5, \\ F_{2\Lambda} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right) &\equiv \frac{5}{6} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^2 + \frac{5}{27} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^3 + \frac{5}{108} \left(\frac{\delta_{\Lambda\Gamma}}{R} \right)^4. \end{aligned}$$

Функции $F_{1\Lambda}$ и $F_{2\Lambda}$ показаны на рис. 56. Как видно, при ламинарном режиме движения газа пограничные слои в орошаемых каналах полностью прорастают на расстоянии от входа $0.1R \text{ Re}_\Gamma$, что совпадает с известными результатами для неорошаемых каналов [40].

Турбулентный режим движения газа (орошаемая трубка). При увеличении Re_Γ ($\text{Re}_\Gamma > 10^3$) газовый поток в трубке становится турбулентным. В этом случае скорость будем искать в виде:

$$\begin{aligned} u'_r &= u_s + (U_\Gamma - u_s) \eta^{1/7}, \quad \eta = y'/\delta_{\text{тГ}} \leq 1, \\ u'_r &= U_\Gamma, \quad \delta_{\text{тГ}} \leq y' \leq R, \quad y' = R - r'. \end{aligned} \quad (48)$$

Предполагается, что распределение скорости внутри турбулентного пограничного слоя в интервале чисел Рейнольдса $10^3 \leq \text{Re}_\Gamma \leq 10^6$ подчиняется закону “1/7” [40], а трение на границе раздела фаз рассчитывается с помощью закона Блазиуса, модифицированного для орошаемой трубки следующим образом [44, 45]:

$$\tau_s/\rho_\Gamma = 0.033 \Delta U_{\text{нГ}}^2 / (\Delta U_{\text{нГ}} \delta_{\text{тГ}} / \nu_\Gamma)^{1/4}. \quad (49)$$

Проинтегрировав уравнение непрерывности в газе (38) по r' от нуля до R с учетом (48), получим соотношение [ср. (40)]:

$$\Delta U_\Gamma = (U_\Gamma - u_s) = \frac{U_{\text{нГ}} - u_s}{\left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\delta_{\text{тГ}}}{R} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\delta_{\text{тГ}}}{R} \right)^2 \right]}. \quad (50)$$

В правую часть уравнения импульсов (41) необходимо подставить трение на поверхности пленки (49), причем интегралы в левой части равны:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\delta_{\text{тГ}}} (U_\Gamma - u'_r) (1 - y'/R) dy' = \frac{\Delta U_\Gamma}{8} \delta_{\text{тГ}} - \frac{\Delta U_\Gamma \delta_{\text{тГ}}^2}{30R}, \\ & \int_0^{\delta_{\text{тГ}}} u'_r (U_\Gamma - u'_r) (1 - y'/R) dy' = \frac{\Delta U_\Gamma \delta_{\text{тГ}} u_s}{8} + \\ & + \frac{7\Delta U_\Gamma^2 \delta_{\text{тГ}}}{72} - \left[\frac{\Delta U_\Gamma \delta_{\text{тГ}}^2 u_s}{30R} + \frac{7\Delta U_\Gamma^2 \delta_{\text{тГ}}^2}{240R} \right]. \end{aligned}$$

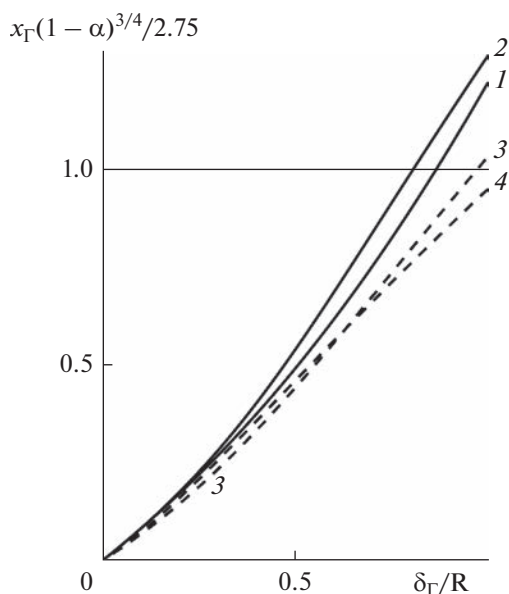


Рис. 6. Безразмерная толщина слоя δ_T/R при турбулентном режиме движения газа. Сплошные кривые – плоский канал, пунктирные – трубки. Кривые 1, 3 – функции F_{1T} , $\alpha = 0$; 2, 4 – функции F_{2T} , $\alpha = 1$.

В результате уравнение импульсов принимает вид:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{23}{72} \delta_{TG} - \frac{22}{240} \frac{\delta_{TG}^2}{R} \right] \Delta U_G \frac{d\Delta U_G}{dx'} + \\ & + \left[\frac{7}{12} - \frac{14}{240} \frac{\delta_{TG}}{R} \right] \Delta U_G^2 \frac{d\delta_{TG}}{dx'} + \\ & + u_s \left[\frac{1}{8} \frac{d}{dx'} (\delta_{TG} \Delta U_G) - \frac{1}{30} \frac{d}{dx'} \left(\frac{\delta_{TG}^2 \Delta U_G}{R} \right) \right] = \\ & = \frac{0.033 \Delta U_{HG}^2}{(\delta_{TG}/R)^{1/4} \text{Re}_G^{1/4} (1-\alpha)^{1/4}}, \end{aligned} \quad (51)$$

Решение уравнения (51) сводится к квадратурам [ср. (43)]:

$$\begin{aligned} & 2.42 \left[\int_0^{\delta_{TG}/R} \left(\frac{y^{5/4}}{R_T^3} \right) \left(1 - \frac{8}{15} y \right) (1 - 0.3y) dy \right] + \\ & + 3 \left[\int_0^{\delta_{TG}/R} \left(\frac{y^{1/4}}{R_T^2} \right) (1 - 0.6y) y dy \right] + \\ & + \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) 3.8 \int_0^{\delta_{TG}/R} \left(\frac{y^{1/4}}{R_T^2} \right) \left(1 - \frac{8}{15} y \right) dy = \\ & = \frac{x'}{R \text{Re}_G^{1/4} (1-\alpha)^{1/4}}, \end{aligned} \quad (52)$$

где $R_T = 1 - \frac{y}{4} + \frac{1}{15} y^2$, $\text{Re}_G = RU_{HG}/\nu_G$.

Разлагая подынтегральные выражения и проводя интегрирование, получим приближенное уравнение для нахождения толщины слоя δ_{TG} в зависимости от безразмерного расстояния от входа x_{TG} [ср. (44)]:

$$F_{1T} \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) (1-\alpha) + F_{2T} \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) \alpha = \frac{x_T (1-\alpha)^{3/4}}{2.75}, \quad (53)$$

$$x_{TG} = x' / R \text{Re}_G^{1/4},$$

$$\begin{aligned} & \text{где } F_{1T} \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) = 0.86 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^{5/4} \times \\ & \times \left[1 + 0.4 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) - 0.18 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^2 - 0.13 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^3 \right], \\ & F_{2T} \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) = 1.1 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^{5/4} \times \\ & \times \left[1 - 0.02 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) - 0.15 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^2 + 0.02 \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right)^3 \right]. \end{aligned}$$

Функции F_{1T} и F_{2T} показаны на рис. 6. Различие между ними невелико.

Турбулентный режим движения (плоский канал).

В случае плоского канала из уравнения баланса массы и распределений скорости (45) зависимость разности ΔU_G от толщины пограничного слоя δ_{TG} получим в виде:

$$\Delta U_G \equiv U_{HG} - u_s = 1 / \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{\delta_{TG}}{R} \right) \right]. \quad (54)$$

Уравнение импульсов (46) после вычисления интегралов:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\delta_{TG}} (U - u'_G) dy' = \frac{\delta_{TG} \Delta U_G}{8}, \\ & \int_0^{\delta_{TG}} u'_G (U - u'_G) dy' = \frac{\delta_{TG} \Delta U_G}{8} u_s + \frac{7}{72} \delta_{TG} (\Delta U_G)^2 \end{aligned}$$

и подстановки трения на поверхности раздела фаз в виде (46) равно:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x'} \left[\frac{\delta_{TG} \Delta U_G}{8} u_s + \frac{7}{72} \delta_{TG} (\Delta U_G)^2 \right] + \\ & + \left(\frac{\delta_{TG} \Delta U_G}{8} \right) \frac{dU}{dx'} = \frac{0.033 (\Delta U_{HG})^2}{(\delta_{TG} \Delta U_{HG} / \nu_G)^{1/4}}. \end{aligned}$$

Решение последнего в квадратурах равно [ср. (52)]:

$$\begin{aligned} & \frac{23}{72} \int_0^{\delta_{\text{ТГ}}/R} \frac{y^{5/4}}{(1-y/8)^3} dy + \frac{7}{9} \int_0^{\delta_{\text{ТГ}}/R} \frac{y^{1/4}}{(1-y/8)^2} dy + \\ & + \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \int_0^{\delta_{\text{ТГ}}/R} \frac{y^{1/4}}{(1-y/8)^2} dy = \quad (55) \\ & = \frac{0.265x'}{R \text{Re}_T^{1/4} (1-\alpha)^{1/4}}. \end{aligned}$$

Разлагая подынтегральные выражения по y и проводя интегрирование, получаем приближенное уравнение для толщины слоя $\delta_{\text{ТГ}}$ как функцию безразмерного расстояния от входа $x_{\text{ТГ}}$ [ср. (53)]:

$$F_{1\text{T}} \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) (1-\alpha) + F_{2\text{T}} \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) \alpha = \frac{(1-\alpha)^{3/4}}{2.75} x_{\text{ТГ}}, \quad (56)$$

$$x_{\text{ТГ}} = x' / R \text{Re}_T^{1/4},$$

где

$$F_{1\text{T}} \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) = 0.86 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right)^{5/4} \left[1 + 0.37 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) + 0.08 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right)^2 \right],$$

$$F_{2\text{T}} \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) = 1.1 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right)^{5/4} \left[1 + 0.14 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right) + 0.02 \left(\frac{\delta_{\text{ТГ}}}{R} \right)^2 \right].$$

Функции $F_{1\text{T}}$ и $F_{2\text{T}}$ показаны на рис. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При постоянных значениях скоростей фаз на входе в жидкости и газе существуют гидродинамические пограничные слои. Такие задачи с успехом можно решать методом Шлихтинга. Это дает возможность получать аналитические решения, а также находить параметры, от которых зависит гидродинамическая картина процессов.

В предположении слабого гидродинамического воздействия газа на пленку, которое согласно экспериментальным данным для воды наблюдается приблизительно при скоростях газа менее 15 м/с, были найдены характерные размеры в продольном направлении для ламинарного и турбулентного режимов движения стекающей жидкости, равные $0.4(h_{\infty} \text{Re})$ и $33.5(h_{\infty} \text{Re})^{1/4}$ соответственно. Доказано, что при смене режимов (переходе от ламинарного к турбулентному), которая происходит при $\text{Re} \cong 400$, эти характерные размеры совпадают (табл. 1). Вводя безразмерные координаты x_{Λ} и x_{T} , были рассчитаны основные характеристики ламинарной и турбулентной пленок жидкости: зависимости пограничных слоев δ ($\delta_{\Lambda}(x_{\Lambda})$, $\delta_{\text{T}}(x_{\text{T}})$), толщины пленки h ($h_{\Lambda}(x_{\Lambda})$, $h_{\text{T}}(x_{\text{T}})$), скорости на поверхности раздела фаз u_s от безразмерных координат (рис. 3, 4). На расстоянии от входного сечения x_s ($x_{\Lambda s}$, $x_{\text{T}s}$) (см. рис. 1) пограничные слои прорастают на всю

толщину пленки, так что в дальнейшем ($x > x_s$) можно считать, что $h(x) = \delta(x)$. Было найдено расстояние x_s , а также высота пленки h_s , когда это происходит. Показано, что основным параметром, от которого зависит гидродинамическая обстановка в пленке, является отношение ее толщины на установившемся участке h_{∞} к ширине входной щели s (h_{∞}/s , $h_{\text{T}\infty}/s$). Безразмерные координаты, при которых толщина пленки отличается от ее предельных значений h_{∞} ($h_{\Lambda\infty}$, $h_{\text{T}\infty}$) на 5%, представлены на рис. 1 как функции параметра h_{∞}/s . Там же приведены зависимости h_s/h_{∞} и x_s от этого параметра. Учитывая, что на практике ширина щели s изменяется в ограниченных пределах [0.2 мм, 2 мм], были найдены интервалы изменения параметра h_{∞}/s для ламинарных и турбулентных пленок [см. (19) и (35)].

Как видно, x_{∞} всегда больше, чем x_s . Это означает, что выход толщины пленки h на предельную величину h_{∞} ($h_{\text{T}\infty}$, $h_{\Lambda\infty}$) всегда происходит на расстоянии от входа, где пограничный слой совпадает с толщиной пленки. При $h_{\infty}/s \sim 1$ различие между x_{∞} и x_s не очень велико. Оно увеличивается при малых h_{∞}/s , хотя и не превышает 30% при $h_{\infty}/s \rightarrow 0$ (см. рис. 1). При больших h_{∞}/s (практически при $h_{\infty}/s \geq 2$) выполняется неравенство $x_{\infty} \gg x_s$. Это значит, что областью, где пограничный слой $\delta(x)$ меньше $h(x)$, можно пренебречь, считая, что при любом x' распределение скоростей в пленке параболическое или описывается законом "1/7" в зависимости от режима движения пленки. В общем случае размеры участка установления предельной толщины пленки $l_{\text{ВХ,Ж}}$ равны:

$$l_{\text{ВХ,Ж}} = [0.4h_{\Lambda\infty} \text{Re}]x_{\Lambda\infty} \quad \text{или} \quad [33.5h_{\text{T}\infty} \sqrt[4]{\text{Re}}]x_{\text{T}\infty}. \quad (57)$$

Как видно из таблицы 1 и рис. 1а, при ламинарном режиме стекания жидкости ($\text{Re} < 400$) в допустимой области изменения параметра ($h_{\Lambda\infty}/s$) [см. (19)] максимальное значение $x_{\Lambda\infty}$ не превышает единицы, а следовательно размеры входного участка при рассматриваемых температурах ($0^\circ\text{C} \leq t \leq 100^\circ\text{C}$) и Re не превышают 10 см. Последнее означает, что для реальных насадок ($l \geq 0.5-1$ м) при расчете тепло-массообмена входным гидродинамическим участком можно пренебречь, считая, что толщина пленки определяется формулой Нуссельта (6), а распределение скорости — известная парабола.

В турбулентной области ($\text{Re} > 400$), как это видно из рис. 1б, 4а и табл. 1, при больших Рейнольдсах размеры участка установления могут быть более 1 м, если параметр $h_{\text{T}\infty}/s$ достаточно

велик. С ростом температуры величина этого участка уменьшается. Однако даже в области брызгоуноса, который наблюдается для толстых пленок ≥ 2 мм или при $Re \geq 5 \times 10^3$ (см. табл. 1), увеличивая размеры щели s (или уменьшая отношение h_∞/s вплоть до единицы), можно добиться того, что размер участка установления не превысит 10 см, а следовательно этим участком можно пренебречь, считая что всюду скорость подчиняется закону “1/7” (формула Никурадзе).

Гидродинамика в газовой фазе была рассчитана в предположении постоянной установившейся скорости на границе раздела фаз u_s как для ламинарного, так и для турбулентного режимов стекания пленки. Чтобы исключить циркуляцию газа в канале, рассматривали случай, когда скорость га-

за на входе $U_{НГ}$ больше скорости u_s на границе раздела.

Решение получено методом Шлихтинга. Как показали исследования, основным параметром, влияющим на гидродинамику в газе, является отношение этих скоростей $\alpha = u_s/U_{НГ} < 1$. В общем случае в газовой фазе у границы раздела фаз существует пограничный слой δ_r , который на некотором расстоянии от входа достигает центра канала. В результате распределение скорости становится параболическим при ламинарном режиме ($Re_r < 10^3$), а при турбулентном ($Re_r > 10^3$) — описывается законом “1/7”, т.е. устанавливается профиль Никурадзе. Например, для плоского канала [см. (37), (48)]:

$$\begin{aligned} u_r &\rightarrow U_{НГ} \left\{ \alpha + \frac{3}{2}(1-\alpha) \left[2 \frac{y}{R} - \left(\frac{y}{R} \right)^2 \right] \right\} - \text{ламинарный режим,} \\ u_r &\rightarrow U_{НГ} \left[\alpha + \frac{8}{7}(1-\alpha) \left(\frac{y}{R} \right)^{1/7} \right] - \text{турбулентность.} \end{aligned} \quad (58)$$

При $\alpha \cong 1$ (практически в области $0.8 \leq \alpha \leq 1$) деформацией скорости можно пренебречь, считая $u_r \cong U_{НГ}$ при любом x' . Аналогичные результаты можно получить и для орошаемых трубок [см. (40), (48)].

В ламинарном режиме ($Re_r \leq 10^3$), см., например, рис. 5 или решение (47), влияние параметра α на толщину пограничного слоя δ_r не очень велико, а расстояние от входа, при котором $\delta_r \cong R$, не зависит практически от α и равно $0.1R Re_r$ (см. (44), (47) и рис. 5), что совпадает с известными результатами для неорошаемых трубок и плоских каналов, для которых $\alpha = 0$ [30, 40]. В переходной области ($Re_r \cong 10^3$) это расстояние при $R \geq 1$ см может быть более 1 м, что соизмеримо с размерами насадочных устройств.

В турбулентном режиме ($10^3 \leq Re_r$) расстояние от входа, на котором происходит прорастание пограничного слоя δ_r , равно $2.75R \sqrt[4]{Re_r/(1-\alpha)^{3/4}}$ (см. (50), (53) и рис. 6). Это расстояние слабее зависит от Re_r , однако в отличие от ламинарного случая оно испытывает заметное влияние параметра α . Для неорошаемых каналов ($\alpha = 0$) участки прорастания δ_r и установления скорости совпадают и не превышает $15d$, так как максимально допустимое значение Re_r при слабом взаимодействии фаз ($U_{НГ} \leq 15$ м/с) порядка 10^4 . С увеличением α участок установления скорости увеличивается и при $\alpha \cong 0.9$ его максимальное значение

равно $\sim 40d$, т.е. приближается к величине, часто используемой для оценок турбулентных входных участков [30].

На рис. 7 показана плоскость переменных $\lg Re - \lg Re_r$. Вертикальная пунктирная прямая — это граница между ламинарной и турбулентной областями стекания пленки ($Re = 400$). Горизонтальная пунктирная прямая разделяет турбулентные и ламинарные режимы движения газа ($Re_r = 10^3$).

Наклонные сплошные прямые — это минимальные значения Re_r при фиксированном Re , т.е. $Re_s = u_s h_\infty / \nu_r$ ($Re_r \geq Re_s$). Горизонтальные сплошные линии — это максимально допустимые значения Re_r , соответствующие началу влияния на стекающую пленку движущегося газа. Считается, что для системы вода—воздух это влияние по порядку величины начинается при $u_r \cong 15$ м/с, т.е. $Re_{r,\max} = 1500 R / \nu_r$ [30].

Поверхностные скорости при ламинарном и турбулентном режимах движения пленки равны:

$$u_{s,\lambda} = \frac{3}{2} \sqrt[3]{\frac{g\nu}{3}} Re^{2/3}, \quad u_{s,T} = \frac{24}{7} \sqrt[3]{g\nu} Re^{5/12}. \quad (59)$$

Зависимости ν , ν_r от температуры, использованные для расчета h_∞ , Re_s , известны [46] (рис. 7).

С помощью плоскости $\lg Re_r - \lg Re$ легко представить возможные режимы движения в контактирующих фазах.

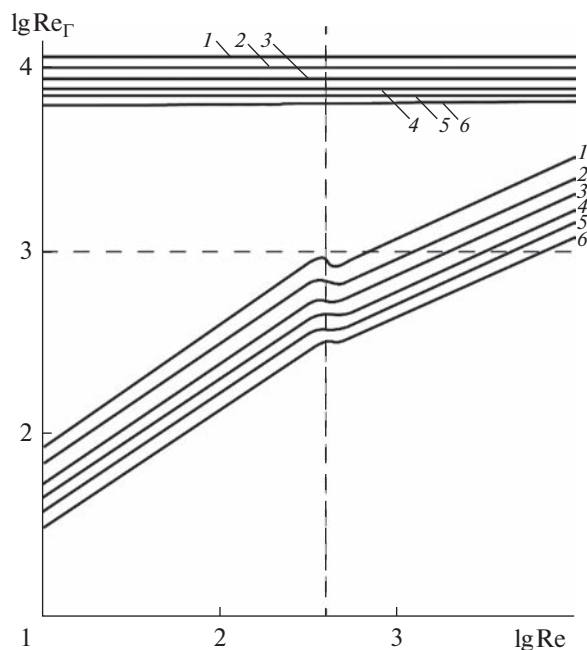


Рис. 7. Плоскость $\lg Re_{\Gamma} - \lg Re$. Кривые 1 – температура 0, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80, 6 – 100°C. Кривые рассчитаны при $R = 1$ см.

При любом фиксированном $Re < 400$ в интервале чисел Re_{Γ} , принадлежащих интервалу $Re_s \leq Re_{\Gamma} \leq 10^3$, в обеих контактирующих фазах имеют место ламинарные режимы, а в области $3 \leq \lg Re_{\Gamma} \leq \lg Re_{\Gamma, \max}$ в жидкой фазе наблюдается ламинарный режим течения, а в газе – турбулентный.

При любой температуре при значении Re , начиная от $Re = 400$ до его значения, соответствующего точке пересечения наклонной прямой с горизонтальной пунктирной линией ($Re_{\Gamma} = 10^3$), существуют турбулентный режим стекания пленки и ламинарное движение газа. Выше горизонтальной пунктирной прямой ($\lg Re_{\Gamma} = 3$) до начала влияния газа на пленку ($Re_{\Gamma} = Re_{\Gamma, \max}$) существуют турбулентный режим жидкости и турбулентное движение газа.

В области значений Re правее точки пересечения наклонных линий с пунктирной горизонталью ($\lg Re_{\Gamma} = 3$) в обеих фазах существуют турбулентные режимы. С помощью рис. 7 можно проследить влияние температуры на возможные режимы в контактирующих фазах.

В работе [47] исследован двухфазный массообмен в плоскопараллельном канале при ламинарном режиме движения жидкости и газа. Результаты нашего исследования дают возможность решить

подобную проблему при различных сочетаниях режимов движения жидкости и газа.

ВЫВОДЫ

1. Приближенным интегральным методом Шлихтинга решена задача гидродинамики стекающей пленки жидкости в регулярных орошаемых насадках при подаче жидкости на вход в виде плоской струи при отсутствии влияния газа на пленку – так называемое слабое взаимодействие фаз.

2. Найдены безразмерные параметры, от которых зависят распределения скоростей в жидкости, форма стекающей пленки, а также размеры входных гидродинамических участков при ламинарном и турбулентном режимах.

3. Выяснены условия, при выполнении которых размеры входных гидродинамических участков в жидкости значительно меньше высоты массообменного устройства. Это позволило при расчете гидродинамики газовой фазы считать скорость на поверхности пленки постоянной.

4. При постоянной скорости на поверхности пленки найдены размеры входных гидродинамических участков орошаемых каналов в газовой фазе для турбулентного и ламинарного течения газа.

5. При слабом взаимодействии газа и жидкости и отсутствии циркуляции скорости в газовой фазе на плоскости $\lg Re_{\Gamma} - \lg Re$ выделены области, в которых имеет место тот или иной режим движения контактирующих фаз (ламинарный или турбулентный).

6. Полученные результаты необходимо учитывать при сравнении расчетов двухфазного тепло-массообмена с экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ФИЦ ПХФ и МХ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации AAAA-A19-119022690098-3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

b	ширина плоского канала, м
d	диаметр трубки, высота плоского канала, м
g	ускорение свободного падения, м/с ²
h_{Λ}, h_{Γ}	локальная толщина пленки, м
$h_{\Lambda\infty} = \sqrt[3]{\frac{3}{g}} \sqrt[3]{\frac{v^2}{g}} Re$	толщина пленок на участке установления для ламинарного и турбулентного режимов
$h_{\Gamma\infty} = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{v^2}{g}} Re^{7/12}$	

l, l_{BX}	длина насадки и длина входного гидродинамического участка, м
P	давление, Па
q	плотность орошения жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$
R	радиус трубки или полуширина плоского канала, м
r'	радиальная координата, м
s	высота щели, м
u', v'	компоненты скорости жидкости, м/с
u'_Γ, v'_Γ	компоненты скорости в газе, м/с
U, U_Γ	скорость в ядре жидкого и газового потоков, м/с
$\Delta U_\Gamma = (U_\Gamma - u_s)$	разность скоростей в ядре газового потока и на поверхности пленки, м/с
$\vec{v}$	вектор скорости, м/с
x'	продольная координата, м
y'	расстояние по нормали от стенки трубки или плоского канала, м
$x_\Lambda = x'/0.4R \text{ Re}$ и $x_\Gamma = x'/33.5R \text{ Re}^{1/4}$	безразмерные продольные координаты для ламинарной и турбулентной пленок
$x_{\Lambda\infty}, x_{\Gamma\infty}$	значения безразмерных координат x_Λ и x_Γ , когда толщина пленки отличается от предельного значения менее, чем на 5%
ν, ν_Γ	кинематическая вязкость жидкости и газа, $\text{м}^2/\text{с}$
ρ, ρ_Γ	плотность жидкости и газа, $\text{кг}/\text{м}^3$
δ, δ_Γ	толщины пограничного слоя в пленке и газе, м
$\alpha = u_s/U_{\text{HГ}}; \text{Re} = q/\nu,$ $\text{Re}_\Gamma = RU_{\text{HГ}}/\nu_\Gamma$	параметр, влияющий на скорость в газе; числа Рейнольдса в жидкости и газе
$\ln x, \arctg x$	натуральный логарифм, арктангенс

H	начальное значение
CT	стенка канала
Λ	ламинарный
T	турбулентный
S	поверхность раздела фаз
t	тангенциальная составляющая скорости
∞	значение на установившемся участке
кр	обозначает смену режимов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабак В.Н., Холпанов Л.П., Малюсов В.А., Жаворонков Н.М.* Тепло-массообмен между пленкой жидкости и газом в режиме противотока и прямотока при поршневом движении фаз // Теорет. основы хим. технологии. 1978. Т. 12. № 1. С. 3.
2. *Kenig E.Ya.* Mass transfer-reaction coupling in two-phase multicomponent fluid systems // Chem. Eng. J. 1995. V. 57. P. 189.
3. *Бабак В.Н., Бабак Т.Б., Холпанов Л.П.* Поглощение газов водными растворами кислот и щелочей // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 2. С. 152. [*Babak V.N., Babak T.B., Kholpanov L.P.* Absorption of gases by aqueous solutions of acids and alkalis // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. P. 152.]
4. *Бабак В.Н., Бабак Т.Б., Холпанов Л.П.* Поглощение неорганических газов водными растворами солей, первичных аминов и аммиака // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 390. [*Babak V.N., Babak T.B., Kholpanov L.P.* Absorption of inorganic gases by aqueous solutions of salts, primary amines and ammonia // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. P. 390.]
5. *Бабак В.Н., Бабак Т.Б.* Оптимальные условия для вакуумной десорбции (максимальное давление, минимальная плотность орошения) // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 4. С. 406. [*Babak V.N., Babak T.B.* The optimum conditions for vacuum desorption (maximum pressure, minimum irrigation density) // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. P. 406.]
6. *Плесеvских В.А., Безденежный А.А., Полосин А.Н.* Моделирование процесса дистилляции с водяным паром многокомпонентных смесей высших жирных кислот // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 90.
7. *Клюйко В.В., Холпанов Л.П., Зиберг Г.К., Ставицкий В.А.* Разработка, внедрение и анализ работы насадочных колонн с пространственно структурированными регулярными контактными устройствами // Химическая технология. 2004. № 9. С. 40.
8. *Розен А.М., Костанян А.Е.* К вопросу о масштабном переходе в химической технологии // Теорет. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 4. С. 339.
9. *Nusselt W.* Die oberflächen kondensation des wasserdampfes // Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure für Maschinenbau und Metallbearbeitung. 1916. Bd. 60. № 27. S. 541.

ИНДЕКСЫ

BX	входной участок
Γ	газ
Ж	жидкость

10. Жаворонков Н.М., Малюсов В.А., Малафеев М.А. Массопередача в процессе пленочной абсорбции // Журн. хим. промышл. 1951. № 8. С. 240.
11. Brauer H. Stromung und warmenbergang bei rieselfilmen // Verein Deutscher Ingenieure Forschungsheft. 1956. Bd. 22. № 457. S. 40.
12. Duclet A.E. Dynamics of vertical falling film system // Chem. Eng. Progr. 1959. V. 55. № 10. P. 62.
13. Wilkes I.O., Nedderman R.M. The measurement of velocities in thin films of liquid // Chem. Eng. Sci. 1962. V. 17. P. 177.
14. Тананайко Ю.М., Воронцов Е.Г. Методы расчета и исследования пленочных процессов. Киев: Техника, 1975.
15. Бояджиев Х., Бешков В. Массоперенос в движущихся пленках жидкости. М.: Мир, 1988.
16. Гимбутис П. Теплообмен при гравитационном течении пленки жидкости. Вильнюс: Мокслас, 1988.
17. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела фаз. М.: Наука, 1990.
18. Алексеенко С.В., Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г. Волновое течение пленок жидкости. Новосибирск: Наука, 1992.
19. Hassan N.A. Laminar flow along a vertical wall // Trans. ASME, Ser. E. 1967. V. 34. № 3. P. 535.
20. Cerro R.L., Whitaker S. Entrance region flow with a free surface of the falling liquid film // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. № 10. P. 785.
21. Воронцов Е.Г., Яхно Д.М. Локальная толщина орошаемой пленки на входном участке // Прикладная механика и техническая физика. 1974. № 4. С. 64.
22. Stücheli A., Özisik M.N. Hydrodynamics entrance lengths of laminar falling films // Chem. Eng. Sci. 1976. V. 31. № 5. P. 369.
23. Холпанов Л.П., Шкадов В.Я., Малюсов В.А., Жаворонков Н.М. Исследование гидродинамики и массообмена в пленке жидкости с учетом входного участка // Теорет. основы хим. технологии. 1976. Т. 10. № 5. С. 835.
24. Воронцов Е.Г., Гиндзюк Ю.М. Исследование поля скоростей на начальном участке течения пленки // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 50. № 6. С. 913.
25. Айнштейн В.Г., Захаров М.К. Оценка длины участка гидродинамической стабилизации при гравитационном течении пленки жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 1990. Т. 24. № 3. С. 393.
26. Воронцов Е.Г. Гидродинамика и теплообмен в орошающих пленках химического оборудования. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 1989.
27. Schlichting H. Laminare kanaleinlaufströmung // ZAMM. 1934. V. 14. S. 368.
28. Langhaar H. Steady flow in the transition length of a straight tube // J. Appl. Mech. 1942. V. 9. S. 55.
29. Воротилин В.П., Кулов Н.Н., Малюсов В.А. Численный расчет на ЭВМ поля скоростей газа при ламинарном течении во входном участке трубы // Теорет. основы хим. технологии. 1974. Т. 8. № 4. С. 543.
30. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976.
31. Хьюитт Дж., Холл-Тойлер М. Кольцевые двухфазные течения. М.: Энергия, 1974.
32. Рейнольдс Дж. Турбулентные течения в инженерных приложениях. М.: Энергия, 1979.
33. Воинов Н.А., Николаев Н.А. Пленочные трубчатые, газожидкостные реакторы. Казань: Отечество, 2008.
34. Гогонин И.И. Теплообмен при испарении и кипении пленки орошаемых горизонтальных труб // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 103. [Gogonin I.I. Heat exchange at vaporization and boiling of film spraying horizontal pipe bundle // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 96.]
35. Семенов И.А., Ульянов Б.А., Кулов Н.Н. Исследование течений жидкости, возникающих при вибрациях плоской поверхности // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 379. [Semenov I.A., Ulyanov B.A., Kulov N.N. Study of liquid flows induced by vibration of a flat plate // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 315.]
36. Лапшин О.В., Смоляков В.К. Оценки кинетических констант реакций в тонких пленках // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 612. [Lapshin O.V., Smolyakov V.K. Estimation of kinetic constants for reactions in thin films // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 6. P. 676.]
37. Бабак В.Н. Тепломассообмен в двухфазных системах с фиксированной поверхностью контакта фаз. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2014.
38. Конобеев Б.И. Гидродинамика и массообмен в пленках жидкости при высоких скоростях газа. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова. 1958.
39. Николаев Н.А. Динамика пленочного течения жидкости и массопередача в условиях сильного взаимодействия газа и жидкости при однонаправленном восходящем и нисходящем движении. Казань: Отечество, 2011.
40. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1988.
41. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: ГИФМЛ, 1961.
42. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм и произведений. М.: Физматгиз, 1963.
43. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973.
44. Малюсов В.А., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Гидравлическое сопротивление при движении в трубке с орошаемой стенкой // Теорет. основы хим. технологии. 1973. Т. 7. № 4. С. 524.
45. Мясников С.К. Исследование гидродинамики двухфазного течения в трубах с орошаемой стенкой. Автореф. дис. ...канд. техн. наук. М.: Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова. 1977.
46. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М.: Химия, 1982.
47. Babak V.N., Kyurt Yu.P. Mass transfer in irrigated plane-parallel channels for cocurrent laminar flow of liquid and gas // Chem. Eng. Commun. 2020. V. 208. № 7. P. 1.

УДК 561.42

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

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

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

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

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Каскад смесительно-отстойных экстракторов может работать как в режиме противоточной экстракции, так и в режиме хроматографии. При работе в режиме хроматографии органическая фаза не выводится из экстракторов, а циркулирует между смесительной и отстойной зонами в каждом аппарате. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов при работе каскада в режиме жидкость-жидкостной хроматографии и противоточной жидкостной экстракции. Рассмотрены обычные технологические схемы процессов хроматографического разделения и схемы с рециклом водной фазы. Показана перспективность применения в экстракционных технологиях принципов хроматографии для получения чистых и сверхчистых продуктов в промышленном масштабе.

Ключевые слова: математическое моделирование экстракционных процессов разделения, жидкостная экстракция, жидкость-жидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S0040357123050226, **EDN:** JTJUNK

ВВЕДЕНИЕ

Методы жидкостной экстракции, как и жидкостно-жидкостной хроматографии, часто применяются в аналитических целях для выделения из растворов и разделения компонентов смесей органических и неорганических соединений. Жидкостная экстракция широко используется в производствах химической, фармацевтической, гидрометаллургической и других отраслей промышленности для выделения из технологических растворов и очистки промежуточных и конечных продуктов. Жидкостно-жидкостная хроматография ввиду сравнительно малой производительности и сложности конструкции известных центробежных хроматографов пока не нашла заметного промышленного применения и используется в основном лишь для разделения и очистки фармацевтических продуктов в аналитических и препаративных масштабах [1–25]. Производительность применяемых в гидрометаллургии смесительно-отстойных экстракторов на несколько порядков превышает производительность хроматографических аппаратов. Хроматографические методы по сравнению с экстракцией более экономичны, они отличаются малым расходом органических растворителей и химических реагентов, простой технологической схемы (можно разделять в одну стадию многокомпонентные смеси) и обес-

печивают более высокую чистоту получаемых продуктов. Для применения жидкость-жидкостной хроматографии в промышленном масштабе можно использовать каскад смесительно-отстойных экстракторов в качестве экстракционно-хроматографической установки [26, 27]. В таких экстракторах для регулирования соотношения фаз в смесителе обычно имеется возможность рециркуляции одной из фаз между смесителем и отстойником. При работе каскада в режиме хроматографии неподвижная (в терминах хроматографии) органическая фаза не выводится из аппарата, а циркулирует между смесителем и отстойником. В процессах хроматографии, как правило, используется импульсный метод ввода пробы в хроматографическое устройство, что позволяет загружать в хроматограф лишь сравнительно небольшой объем разделяемой смеси компонентов. В жидкость-жидкостной хроматографии импульсный ввод большего объема разделяемого раствора компонентов может привести к нарушению гидродинамического режима работы аппарата с вытеснением неподвижной фазы и, как следствие, к ухудшению качества разделения. Следует отметить, что при загрузке в хроматографическое устройство малых объемов раствора смеси компонентов, как правило, получают разбавленные фракции разделенных продуктов.

В промышленных технологиях экономически целесообразно получать как можно более концентрированные фракции компонентов. Для достижения высокой производительности экстракционно-хроматографического процесса разделения и получения концентрированных фракций чистых продуктов необходимо загружать в установку большие объемы раствора разделяемых соединений, что можно обеспечить путем длительной загрузки. Такая установка должна иметь два резервуара для водной фазы: один с раствором подлежащих разделению компонентов, другой — с водной фазой элюента (с “чистой” подвижной фазой). При непрерывном режиме работы установки насос подвижной фазы периодически переключается с одного резервуара на другой. Подача в установку элюента и разделяемой смеси проводится с одинаковой объемной скоростью, что позволяет загружать большие объемы раствора компонентов без нарушения гидродинамического режима в аппарате.

Целью настоящей работы было проведение сравнительного теоретического анализа процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме противоточной экстракции и жидкость-жидкостной хроматографии.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

Используя результаты наших предыдущих исследований [26, 28–30], математическую модель процессов хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов можно представить следующими уравнениями:

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

$$X_{2N}(t) = e^{-aN(t-t_{in}-t_s)} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[aN(t-t_{in}-t_s)]^{N-i+1}}{(N-i+1)!} \times \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{j=1}^i \frac{(aNt_s)^{j-1}}{(j-1)!} \right] \right\}, \quad (2)$$

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

Уравнение (1) описывает изменение концентрации компонента с коэффициентом распределения K_D в потоке водной фазы на выходе из каскада экстракторов при периодическом режиме процесса разделения (при одной загрузке разде-

ляемого раствора компонентов). Уравнение (2) описывает изменение концентрации после повторной загрузки раствора компонентов через промежуток времени t_{in} (t_{in}). Таким образом, для моделирования непрерывного процесса, когда раствор компонентов подается в каскад в полупрерывном режиме через постоянные интервалы времени t_{in} в течение определенного времени t_s (t_s), можно использовать уравнения (1) и (2), которые описывают выходные профили концентраций после двух последовательных загрузок раствор компонентов.

В уравнениях (1)–(3) приняты следующие обозначения:

$K_D = y/x$ — коэффициент равновесного распределения; x — концентрация в водной фазе, y — концентрация в органической фазе; N — число экстракторов в каскаде; $X_N = x_N/x_s$ — безразмерная концентрация компонента в водной фазе на выходе из установки (в последней ступени каскада); x_s — концентрация компонента в исходном растворе; $t = \tau F/V_c$ — безразмерное время; $t_s = \tau_s F/V_c$ — безразмерное время загрузки раствора компонентов (длительность периодов загрузки раствора); $t_{in} = \tau_{in} F/V_c$ — безразмерный интервал времени между загрузками; F — объемный расход “чистой” водной (подвижной) фазы в периоды ее подачи в каскад и раствора компонентов в периоды его загрузки в каскад; V_c — объем каскада экстракторов; S — доля объема, занимаемая органической (неподвижной) фазой в экстракторах; τ_s — время (длительность) периодов загрузки раствора компонентов в установку; τ_{in} — интервал времени между последовательными загрузками раствора компонентов в установку; τ — время.

При выводе уравнений (1), (2) приняты следующие допущения:

1. В каждой ступени каскада достигается равновесное распределение компонентов между органической и водной фазами, т.е. число теоретических тарелок, определяющих качество разделения, равно количеству экстракторов в каскаде (N).

2. Коэффициент распределения не зависит от концентрации ($K_D = \text{const}$, прямая изотерма экстракции).

Для моделирования непрерывного процесса разделения в каскаде экстракторов, работающих в режиме хроматографии, необходимо определить оптимальный интервал между последовательными загрузками раствора компонентов в установку, обеспечивающий максимальную производительность и минимальный расход растворителя. Этот интервал определяется разделением соседних выходных концентрационных профилей от двух последовательных загрузок и может быть рассчитан по формуле:

$$t_{in} = \frac{3}{\sqrt{12N}} \left(\frac{1}{a_l} \sqrt{12 + Na_l^2 t_s^2} + \frac{1}{a_h} \sqrt{12 + Na_h^2 t_s^2} \right) - 1/a_l + 1/a_h,$$

где индексом h обозначен параметр a для компонента разделяемой смеси с максимальным коэффициентом распределения, а индексом l — параметр a для компонента смеси с минимальным коэффициентом распределения. Указанные параметры рассчитываются по формуле (3). Другим временным параметром, влияющим на процесс разделения является длительность периодов загрузки раствора компонентов в установку t_s (τ_s): с увеличением продолжительности загрузки растет производительность процесса и концентрация компонентов в отобранных фракциях, но при этом снижается чистота получаемых продуктов.

Концентрация, чистота и выход продуктов хроматографического разделения при заданных параметрах процесса зависит также от времени отбора отдельных фракций: начало отбора — t_1 (τ_1) и окончание отбора — t_2 (τ_2). С уменьшением интервала отбора повышается концентрация и чистота, но снижается выход. Эти важные характеристики процессов разделения можно рассчитать следующим образом:

Количество компонента с коэффициентом распределения K_{Dm} во фракции (Q_f), собранной за интервал времени $t_1 - t_2$ (в безразмерных единицах времени: $t_1 - t_2$):

$$Q_f = F \int_{\tau_1}^{\tau_2} x_{Nm}(\tau) d\tau = F x_{sm} \int_{\tau_1}^{\tau_2} X_{Nm}(t) \frac{d\tau}{V_c} = V_c x_{sm} \int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt. \quad (5)$$

Концентрация этого компонента (x_f) во фракции:

$$x_f = \frac{Q_f}{F(\tau_1 - \tau_2)} = \frac{V_c x_{sm}}{F(\tau_1 - \tau_2)} \int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt = \frac{x_{sm}}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt. \quad (6)$$

Или в безразмерных (нормированных) единицах концентрации и времени:

$$X_f = \frac{x_f}{x_{sm}} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt. \quad (7)$$

Выход (степень извлечения) компонента:

$$Y = \frac{\int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt}{\int_0^\infty X_{Nm}(t) dt} = \frac{1}{t_s} \int_{t_s t_1}^{t_s t_2} X_{Nm}(t) dt. \quad (8)$$

Чистота компонента:

$$Pu = \frac{q_m}{q_1 + q_2 + \dots + q_m + q_{m+1} + \dots + q_n} \times 100\%, \quad (9)$$

$$q_1 = x_{s1} \int_{t_1}^{t_2} X_{N1}(t) dt; \quad q_2 = x_{s2} \int_{t_1}^{t_2} X_{N2}(t) dt;$$

$$q_m = x_{sm} \int_{t_1}^{t_2} X_{Nm}(t) dt;$$

где: x_{s1} , x_{s2} , x_{sm} — концентрации компонентов с коэффициентами распределения K_{D1} , K_{D2} , K_{Dm} в исходном растворе; $X_{N1}(t)$, $X_{N2}(t)$, $X_{Nm}(t)$ рассчитываются по уравнению (1).

Математическую модель процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме противоточной экстракции можно представить уравнениями [31]:

$$X_N = \frac{x_N}{x_s} = \frac{f^N - f^{N+1}}{1 - f^{N+1}}, \quad (10)$$

$$v_y y_1 = v_x (x_s - x_N)$$

или

$$Y_1 = \frac{y_1}{x_s} = \frac{v_x}{v_y} (1 - X_N), \quad (11)$$

где: $f = \frac{v_x}{v_y m}$ — фактор экстракции; v_x — объемная скорость потока водной фазы (исходного раствора (разделяемых компонентов)); v_y — объемная скорость потока органической фазы (фазы экстрагента); $Y_1 = y_1/x_s$ — безразмерная концентрация компонента в органической фазе (в экстракте) на выходе из установки (в первой ступени каскада); x_s — концентрация компонента в исходном водном растворе.

В отличие от хроматографии, где фракции разделенных компонентов выводятся из каскада экстракторов с одной (водной) фазой, при работе каскада в режиме противоточной экстракции один из компонентов (или одна группа компонентов) выводится с органической фазой (фазой экстракта), а второй компонент (или группа компонентов) — с водной фазой (фазой экстракта). Концентрации компонентов в выходных потоках фаз определяются формулами (10) и (11). Выходы компонентов при этом составляют:

в фазе рафината:

$$Y_x = X_N \quad (12)$$

в фазе экстракта:

$$Y_y = 1 - X_N. \quad (13)$$

Чистота компонента:

в фазе рафината:

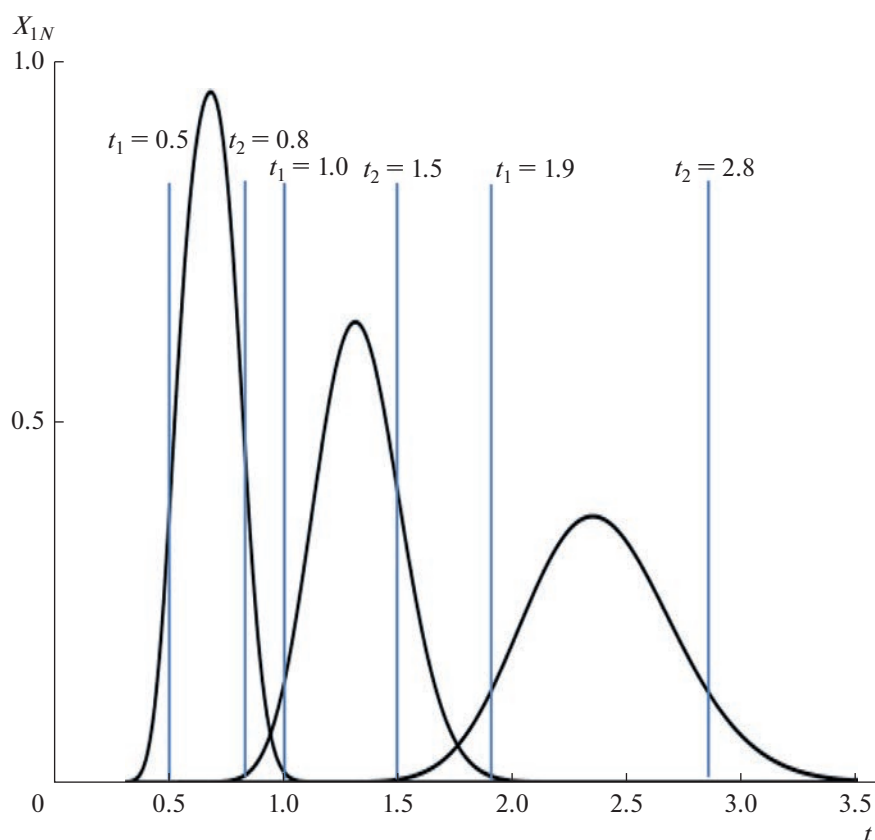


Рис. 1. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 1.2$, $K_{D3} = 2.5$) в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов в условиях длительной загрузки раствора компонентов $t_s = 0.3$ и при $S = 0.8$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (1).

$$Pu_x = \frac{x_{N1}}{x_{N2} + x_{N1}} \times 100\% = \frac{x_{s1}X_{N1}}{x_{s2}X_{N2} + x_{s1}X_{N1}} \times 100\% \quad (14)$$

в фазе экстракта:

$$Pu_y = \frac{y_{12}}{y_{11} + y_{12}} \times 100\% = \frac{x_{s2}Y_{12}}{x_{s2}Y_{12} + x_{s1}Y_{11}} \times 100\% \quad (15)$$

В формулах (14) и (15) с нижним индексом 1, 2 и 11, 12 обозначены концентрации компонентов 1 и 2 в фазах рафината и экстракта. Принято, что первый компонент выходит из каскада преимущественно в фазе рафината, а второй — преимущественно в фазе экстракта.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

На рис. 1 и рис. 2 приведены результаты моделирования периодического (одна загрузка раствора разделяемых компонентов) и непрерывного (полунепрерывная загрузка раствора компонентов) процессов хроматографического

разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 1.2$, $K_{D3} = 2.5$) в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов в условиях длительной загрузки раствора компонентов $t_s = 0.3$ (30% объема каскада заполняется раствором компонентов). Для периодического процесса выходные профили концентраций рассчитывались по уравнению (1). Для моделирования непрерывного процесса достаточно рассчитать выходные профили концентраций после первой и второй загрузок раствора компонентов. Эти профили рассчитаны по уравнениям (1)–(4).

Как отмечалось выше, от выбора интервала отбора фракций компонентов зависят концентрация, чистота и выход (количество) получаемых продуктов. Эти количественные показатели процесса разделения для выбранных интервалов отбора фракций компонентов можно рассчитать по формулам (7)–(9). Так, при отборе первой фракции в интервале $t_1 = 0.5 - t_2 = 0.8$, второй фракции в интервале $t_1 = 1 - t_2 = 1.5$ и третьей фракции в интервале $t_1 = 1.9 - t_2 = 2.8$ расчет по формулам (7)–(9) приводит к следующим результатам:

Первая фракция (компонент $K_{D1} = 0.4$):

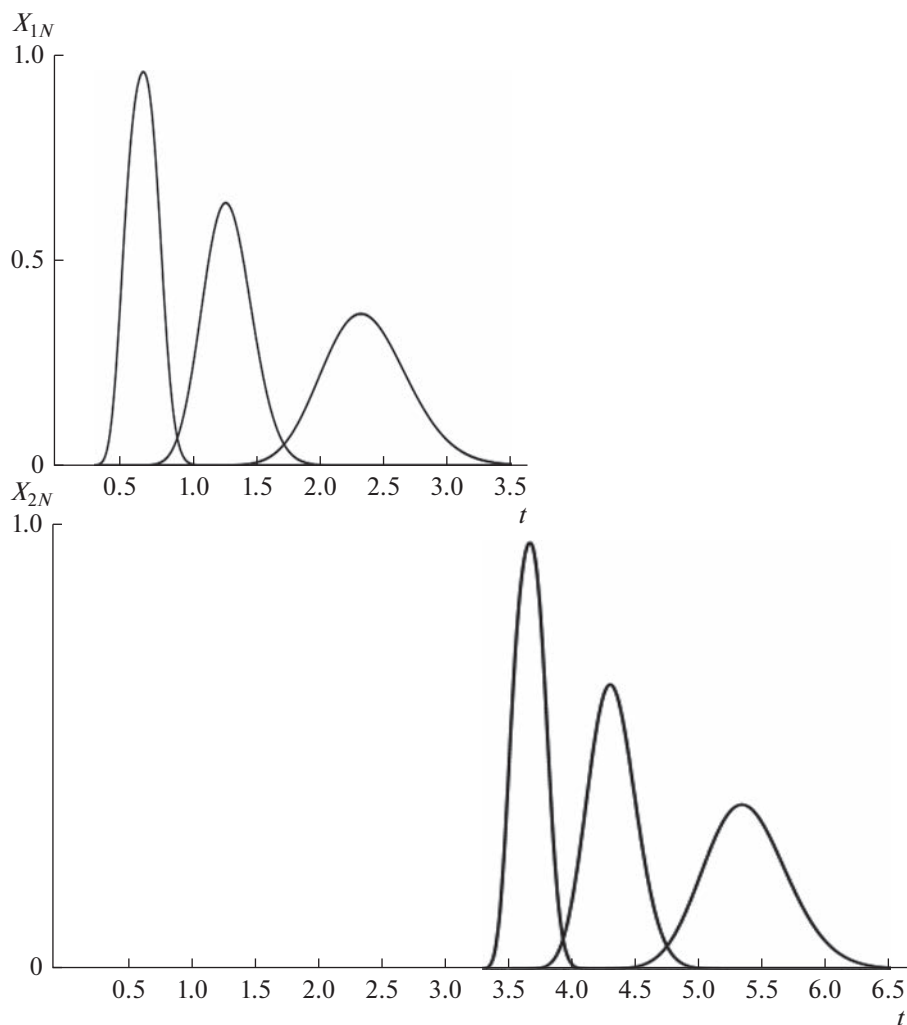


Рис. 2. Моделирование непрерывных процессов хроматографического разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 1.2$, $K_{D3} = 2.5$). Параметры процесса: $N = 50$; $t_s = 0.3$; $S = 0.8$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнениям (1)–(4).

средняя концентрация в отобранной фракции, $X_f = 0.79$; выход, $Y = 79.3\%$; чистота, $Pu = 99.92\%$.

Вторая фракция (компонент $K_{D2} = 1.2$):

средняя концентрация в отобранной фракции, $X_f = 0.47$; выход, $Y = 78.4\%$; чистота, $Pu = 99.64\%$.

Последняя фракция (компонент $K_{D3} = 2.5$):

средняя концентрация в отобранной фракции, $X_f = 0.278$; выход, $Y = 83.3\%$; чистота, $Pu = 99.71\%$.

При расчете чистоты компонентов в отбираемых фракциях по формуле (9) принято, что концентрация всех компонентов в исходном растворе одинакова, т.е. $x_{s1} = x_{s2} = x_{s3}$.

Таким образом, при работе каскада экстракторов в режиме хроматографии можно в одной операции разделить все компоненты смеси с выходом $Y = 78.4\text{--}83.3\%$ и чистотой получаемых продуктов $Pu = 99.64\text{--}99.92\%$. При этом получаются

не очень сильно разбавленные (достаточно концентрированные) растворы продуктов. Так в первой фракции концентрация компонента K_{D1} достигает 79% от его содержания в исходном растворе.

При работе рассматриваемого каскада экстракторов в режиме противоточной экстракции расчеты по формулам (10)–(15) при одинаковых потоках водной и органической фаз ($v_x = v_y$) показывают, что в чистом виде можно выделить лишь первый компонент смеси в фазе рафината с выходом $Y_x = 60\%$ и концентрацией $X_f = 0.60$. Остальная часть этого компонента в смеси с вторым и третьим компонентом выводится из каскада с фазой экстракта. Следует отметить, что практически такой же результат может быть достигнут и при использовании каскада с меньшим числом аппаратов ($N = 10\text{--}20$). Однако во всех случаях в режи-

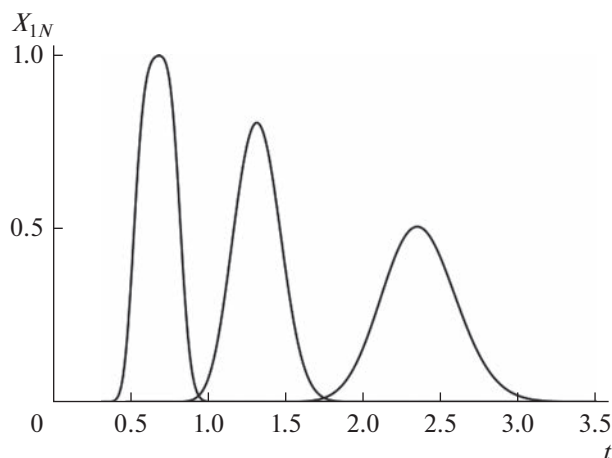


Рис. 3. Моделирование периодического процесса хроматографического разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 1.2$, $K_{D3} = 2.5$) в каскаде из 100 смесительно-отстойных экстракторов в условиях длительной загрузки раствора компонентов $t_s = 0.3$ и при $S = 0.8$. Выходные профили концентраций рассчитаны по уравнению (1).

ме экстракции нельзя разделить все три компонента. В отличие от экстракции увеличение количества ступеней каскада в режиме хроматографии может существенно улучшить показатели процесса разделения. Так, при $N = 100$ (рис. 3) при отборе первой фракции в интервале $t_1 = 0.5 - t_2 = 0.85$, второй фракции в интервале $t_1 = 1 - t_2 = 1.5$ и третьей фракции в интервале $t_1 = 1.9 - t_2 = 2.7$ будут получены продукты чистотой $Pu = 99.99\%$ и с концентрацией и выходом: в первой фракции (компонент $K_{D1} = 0.4$): средняя концентрация, $X_f = 0.80$, выход, $Y = 92.9\%$; во второй фракции (компонент $K_{D2} = 1.2$): средняя концентрация, $X_f = 0.53$, выход, $Y = 87.8\%$; в последней фракции (компонент $K_{D3} = 2.5$):

средняя концентрация, $X_f = 0.34$, выход, $Y = 89.4\%$.

При расчете чистоты компонентов в отбираемых фракциях по формуле (9) как и выше принято $x_{s1} = x_{s2} = x_{s3}$.

Очевидно, что, суживая интервал отбора, можно добиться 100% чистоты продуктов, поэтому хроматография может быть использована для получения сверхчистых веществ.

В режиме хроматографии кроме увеличения количества ступеней в каскаде улучшить показатели процесса разделения можно также за счет повторного прокачивания загруженного раствора компонентов через каскад, т.е. при работе установкой в режиме рециркуляционной хроматографии. На рис. 4 приведены результаты моделирования периодического процесса хроматографического разделения трехкомпонентной смеси

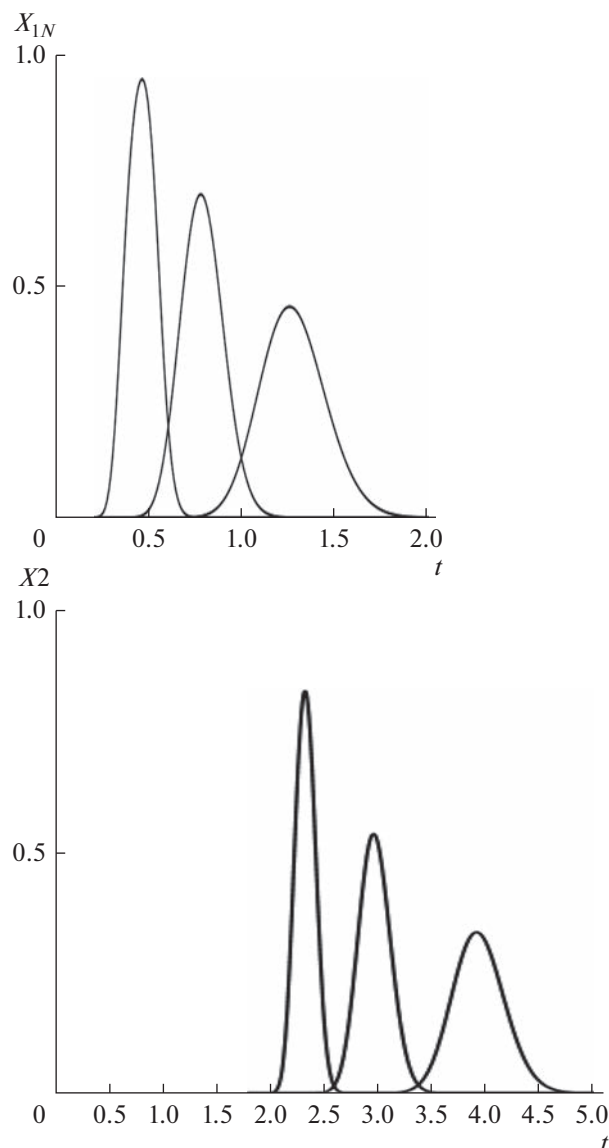


Рис. 4. Результаты моделирования периодического процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.6$, $K_{D3} = 1.2$) в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии, после двух проходов загруженного раствора компонентов. Параметры процесса: $N = 50$; $t_s = 0.2$; $S = 0.8$. Выходные профили концентраций рассчитывались: после первого прохода — по уравнению (1), после второго — по уравнению (16)

($K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.6$, $K_{D3} = 1.2$) в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии, после двух проходов загруженного раствора компонентов. Выходные профили концентраций рассчитывались: после первого прохода — по уравнению (1), после второго — по уравнению (16).

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

$$X(2, t) = e^{-aN(t-b-t_s)} \times \\ \times \sum_{i=1}^{2N} \left\{ \frac{[aN(t-b-t_s)]^{2N-i+1}}{(2N-i+1)!} \left[1 - e^{-aNt_s} \sum_{j=1}^i \frac{(aNt_s)^{j-1}}{(j-1)!} \right] \right\},$$

где $b = V_r/V_c$ — соотношение объемов трубопровода рецикла V_r и каскада V_c .

Уравнение (16) получено на основе допущения о движении потока в трубопроводе рецикла в режиме идеального вытеснения, что оправдано при использовании длинного трубопровода малого диаметра.

Расчеты показывают, что качество разделения в каскаде из 50 смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии, практически соответствуют результатам, которые могут быть достигнуты в каскаде из 100 экстракторов, работающих в режиме обычной хроматографии. Следует отметить, что рециркуляционную схему целесообразно применять при разделении компонентов с малыми величинами коэффициентов распределения ($K_D = 0.1-1.5$). Для разделения компонентов с большими величинами коэффициентов распределения необходимо использовать очень длинные трубопроводы рецикла, обеспечивающие разделение концентрационных профилей соседних циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного теоретического анализа процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов в режиме жидкость-жидкостной хроматографии и противоточной жидкостной экстракции подтверждают перспективность применения в экстракционных технологиях принципов хроматографии для получения чистых и сверхчистых продуктов в промышленном масштабе. При работе каскада экстракторов в режиме хроматографии можно в одной операции разделить все компоненты смеси с высоким выходом и чистотой получаемых продуктов. Для разделения многокомпонентных смесей можно использовать как простые технологические схемы, так и схемы с рециклом водной фазы. В последнем случае за счет повторного прокачивания загруженного раствора компонентов через каскад можно вдвое сократить число аппаратов в каскаде, необходимое для достижения заданного качества разделения.

Временными параметрами, влияющими на такие важные показатели процесса хроматографического разделения как, концентрация, чистота и выход продуктов, являются длительность периодов загрузки раствора компонентов в установку и интервалы отбора фракций компонентов. В работе приведены зависимости, необходимые для мо-

делирования рассматриваемых процессов и определения их оптимальных параметров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00162, <https://rscf.ru/project/23-29-00162/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., Shpigun O., Sutherland I.A. Countercurrent chromatography in analytical chemistry (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. P. 355.
- Jerz G., Winterhalter P. The 10th International Conference on Countercurrent Chromatography held at Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, Germany, August 1–3, 2018 // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. Article number 460698.
- Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F. The 9th International Countercurrent Chromatography Conference held at Dominican University, Chicago, USA, August 1–3, 2016 // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1520. P. 1.
- Ignatova S., Sutherland I. The 8th International Conference on Counter-current Chromatography held at Brunel University, London, UK, July 23–25, 2014 // J. Chromatography A. 2015. V. 1425. P. 1.
- Conway W.D. Counter-current chromatography: Simple process and confusing terminology // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6015.
- Morley R., Minceva M. Operating mode and parameter selection in liquid–liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. Article number 460479.
- Ito Y. Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1065. P. 145.
- Guilois-Dubois S., Guyot S., Poupard P. Preparative isolation of apple flavan-3-ols monomers and oligomers using pH-zone-refining centrifugal partition chromatography combined with reversed-phase liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1653. Article number 462382.
- Li H., Zhang F., Jin Q., Zhu T. Preparative separation and purification of Cyclosporin D from fungus *Hypoxylon* Spp. by improved closed-loop recycling counter-current chromatography // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1649. Article number 462221.
- He J.M., Huang J., Wu W.L., Mu Q. Unlimited recycling counter-current chromatography for the preparative separation of natural products: naph-thaquinones as examples // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1626. Article number 461368.
- Peng A., Hewitson P., Sutherland I., Chen L., Ignatova S. How changes in column geometry and packing ratio can increase sample load and throughput by a factor of fifty in counter-current chromatography // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1580. P. 120.
- Roehrer S., Minceva M. Evaluation of interapparatus separation method transferability in countercurrent chromatography and centrifugal partition chromatography // Separations 2019. V. 6. P. 36.
- Wang F., Li R., Long L., Tian X., Xiao Z., Zhang S., Yin H. A three-phase solvent system in high-speed count-

- er-current chromatographic for the separation and purification of bioactive constituents from *Acanthus ilicifolius* // *Chromatographia*. 2015. V. 78. P. 1401.
14. Luan G., Wang H., Lv H., Hu N., Suo Y. Wang X. Separation and purification of five flavone glucosides and one lignan from *Caragana korshinskii* kom. by the combination of HSCCC and semi-preparative RPLC // *Chromatographia*. 2016. V. 79. P. 823.
 15. Liu H., Gong C., Liao Z., Chen T., Li Y. Isolation and purification of three analogues from *Clematis akebioides* by molecularly imprinted solid-phase extraction and HSCCC // *Chromatographia*. 2017. V. 80. P. 1651.
 16. Zhu L.-W., Xie B.-Y., Liu S.-Z., Wu Y.-H., Zhang G.-G., Qiu Y.-K. Development of an on-line two-dimensional normal phase liquid chromatography system for analysis of weakly polar samples // *Chromatographia*. 2023. V. 86. P. 285.
 17. Lin L., Huang L., Ke Y., Xu X., Huang L. Study on quality control of tenofovir disoproxil fumarate enantiomers by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry // *Chromatographia*. 2023. V. 86. P. 213.
 18. Wang L., Hu C., Zhang J., Gong P., Zhang H., Zhao S. Identification of five flavonoid compounds from the remaining ginger powder purified by using high-speed counter-current chromatography and their bioactivity // *Food Anal. Methods*. 2022. V. 15 P. 485.
 19. Belova V.V. The prospects for using recirculation—countercurrent chromatography for separating multicomponent mixtures // *Theor. Found. of Chem. Eng.*, 2021. V. 55. № 5. P. 1091.
 20. Barker P.E., Knoechelmann A., Ganetsos G. Simulated counter-current moving column chromatography used in the continuous separation of carbohydrate mixtures // *Chromatographia*. 1990. V. 29. № 3/4. P. 161.
 21. Nyiredy S. Botz L. Medium-pressure solid-liquid extraction: a new preparative method based on the principle of counter-current // *Chromatographia Supplement*. 2003. V. 57. P. 291.
 22. Ito Y., Clary R., Witten J.J., Zeng Y. Vortex counter-current chromatography: performance of a new preparative column // *Chromatographia*. 2012. V. 75. P. 1091.
 23. Belova V.V. On rare metal separation by counter-current extraction in chromatography mode // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1601.
 24. Gu D.Y., Yang Y., Zhong J., Aisa H.A., Zhang T.Y. High-speed counter-current chromatography combined with column chromatography for isolation of methyllycacosinine from *Delphinium pseudocyanthum* // *Chromatographia*. 2007. V. 66. P. 949.
 25. Hou W., Liu C., Li S., Niu H., Liu Z., Zhang Y., Jin Y., Li X. Efficient combination of ionic-liquid-based ultrasound-assisted extraction, complex chromatography, and molecular docking for screening of acetylcholinesterase inhibitors from *Ganoderma atrum* // *J. Food Meas. Charact.* 2023. V. 17. P. 1228.
 26. Костянян А.Е., Милевский Н.А., Вошкин А.А. Анализ процессов экстракционно-хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 5. С. 559.
 27. Костянян А.Е., Иванов В.К., Вошкин А.А. Теоретический анализ периодических процессов экстракционно-хроматографического разделения в замкнутом каскаде аппаратов // *ДАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 499. № 1. С. 53.
 28. Kostanyan A.E. Simple equations to simulate closed-loop recycling liquid–liquid chromatography: ideal and non-ideal recycling models // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1423. P. 71.
 29. Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V. Analytical, Preparative, and Industrial-Scale Separation of Substances by Methods of Countercurrent Liquid-Liquid Chromatography // *Molecules*. 2020. V. 25. Article number 6020.
 30. Костянян А.Е., Вошкин А.А. Математическое моделирование процессов разделения методами жидкость-жидкостной хроматографии // *Теорет. основы хим. технологии*. 2023. Т. 57. № 1. С. 3.
 31. Айништейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Учебник в 2 кн.: Физматкнига. Москва.: Логос, 2006.

УДК 621.81.004.17

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ, ФАРМАЦЕВТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2023 г. А. А. Абрамов^а, *, Н. В. Меньшуткина^а

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

*e-mail: chemcom@muctr.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

В статье рассмотрены основные методы и технологии трехмерной печати. Представлены основные принципы технологий, которые реализуются в порошковых, полимеризационных и экструзионных методах аддитивного производства. Рассмотрены основные применения аддитивных технологий в области медицины, фармацевтики и химической технологии. На основании проведенного обзора сделаны выводы о существующих проблемах и ограничениях, которые не позволяют интегрировать аддитивные процессы в промышленность. Кроме того, рассмотрены перспективы развития аддитивных технологий в данных областях применения.

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, порошковые методы, полимеризационные методы, экструзионные методы, импланты, системы доставки лекарственных средств, производство катализаторов

DOI: 10.31857/S0040357123050019, **EDN:** MBMSQU

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии являются одним из перспективных подходов к получению сложной геометрии изделий путем послойного нанесения материалов. В отличие от традиционных методов, таких как фрезерование или резка, технологии трехмерной печати позволяют значительно снизить затраты сырья и, как следствие, материальные и временные затраты. В настоящий момент известно огромное количество методов и технологий трехмерной печати, которые применяются в различных областях человеческой деятельности. Однако, наибольший интерес представляет интеграция аддитивных процессов в таких областях как медицина, фармацевтика и химическая промышленность.

Аддитивные технологии уже нашли широкое распространение в стоматологии для получения протезов и имплантатов, в медицине для получения физических моделей тканей и органов для планирования хирургических операций [1, 2]. Кроме того, современные достижения в области обработки медицинских данных позволяют получать физические модели с использованием 3D-печати для проведения исследований *in vitro*, что является, несомненно, важным при разработке новых лекарственных препаратов [3, 4]. Развитие методов и технологий трехмерной печати в

том числе вязкими “чернилами” позволяет разрабатывать персонализированные имплантаты тканей и органов [5, 6]. Это может способствовать снижению потребности в донорских органах и снижению рисков отторжения донорского трансплантата.

В последнее время наблюдается возросшее внимание к использованию методов аддитивного производства в фармацевтике. Ряд исследователей используют методы и технологии трехмерной печати для получения лекарственных препаратов с пролонгированным высвобождением активного фармацевтического ингредиента [7, 8]. Это может быть достигнут как за счет проектирования сложной геометрии, так и за счет использования различных материалов в процессе печати.

В настоящий момент ведутся исследования по разработке новых методов и подходов к реализации процессов 3D-печати для химической промышленности. В настоящий момент технологии трехмерной печати находят свое применение в области получения катализаторов [9], высокоэффективных мембран [10, 11] и микрофлюидных устройств [12]. Однако, использование процессов аддитивного производства для получения промышленного реакторного оборудования на данный момент является невозможным.

В данной работе представлены основные методы и технологии трехмерной печати, которые могут найти свое применение в таких областях как медицина, фармацевтика и химическая промышленность. Освещены основные области применения технологий аддитивного производства в различных отраслях. Кроме того, представлены основные ограничения и проблемы 3D-печати, которые затрудняют полноценную интеграцию процессов печати в рассматриваемые области.

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ

Разработанная в 1984 г. основная концепция 3D-печати включает в себя послойное осаждение материала в трехмерном пространстве, основываясь на 3D-моделях, построенных в системах автоматизированного проектирования [13]. Это позволяет получать сложные конструкции, которые было бы невозможно воспроизвести с использованием обычных методов производства.

С момента начала развития аддитивных технологий было разработано и внедрено огромное количество методов и технологий 3D-печати. В соответствие со стандартом ГОСТ Р 57558-2017 [14] существует семь различных методов для классификации аддитивных технологий. Однако, для решения задач медицины, фармацевтики и химической промышленности выделяют следующие методы 3D-печати:

- Порошковые методы. Данная группа технологий аддитивного производства основывается на использовании порошковых материалов определенного гранулометрического состава. Процесс построения геометрии конечного изделия происходит за счет послойного спекания или плавления материала с помощью теплового воздействия. К данному методу относятся такие технологии как селективное лазерное спекание (SLS) и селективное лазерное плавление (SLM).

- Полимеризационные методы. Технологии, которые реализуются в данном методе основываются на процессе полимеризации фоточувствительных полимерных смол. Процесс построения геометрии основывается на использовании источника излучения с определенной длиной волны, который приводит к полимеризации материала. К данному методу относятся такие технологии как стереолитография (SLA), жидкокристаллическая стереолитография (LCD), цифровая светодиодная проекция (DLP).

- Экструзионные методы. Реализация технологий в данном методе аддитивного производства основывается на экструзии материала на поверхность рабочей области. В зависимости от типа исходного сырья выделяют технологию послойного наплавления (FDM) и технологию прямой гелевой печати (DIW).

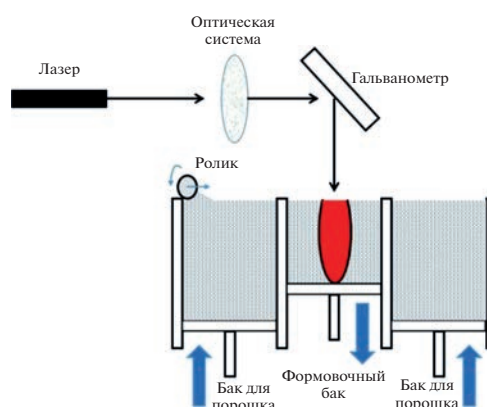


Рис. 1. Схема процесса трехмерной печати с использованием технологии селективного лазерного спекания.

Каждый из методов аддитивного производства и реализуемые в них технологии будут рассмотрены далее.

Порошковый метод 3D-печати

В основе технологий, которые реализуются в данной группе методов, лежит использование лазера для селективного спекания порошкообразного материала, обычно полимера или металла, в процессе построения 3D-объекта [15, 16]. В рассматриваемом методе 3D-печати тонкий слой порошкообразного материала распределяется по рабочей поверхности, а лазер используется для селективного спекания или плавления частиц материала слой за слоем, в соответствии с 3D-моделью [17]. После того, как завершается спекание слоя, новый слой порошка наносится на предыдущий, и процесс повторяется до тех пор, пока объект не будет завершен (рис. 1).

В зависимости от типа и состава исходного сырья данный метод подразделяется на следующие технологии: селективное лазерное спекание (SLS) [18–20] и селективное лазерное плавление (SLM) [21, 22].

• Селективное лазерное спекание

Селективное лазерное спекание (SLS) – это технология 3D-печати, которая реализуется в порошковых методах. Технология SLS предлагает ряд преимуществ по сравнению с другими технологиями 3D-печати [23, 24]. Одним из основных преимуществ данной технологии является способность изготавливать изделия сложной геометрии с высокой точностью и разрешением [25]. Поскольку порошковый слой обеспечивает поддержку печатного объекта, нет необходимости в дополнительных опорных конструкциях, которые могут ограничивать возможности проектирования и требовать постобработки. Кроме того, данная технология может использовать широкий

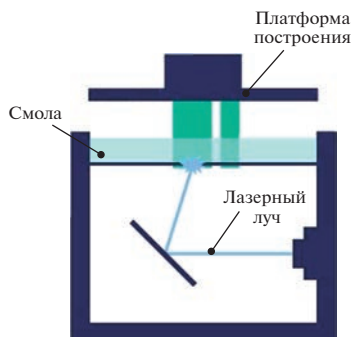


Рис. 2. Схема процесса трехмерной печати с использованием технологии стереолитографии.

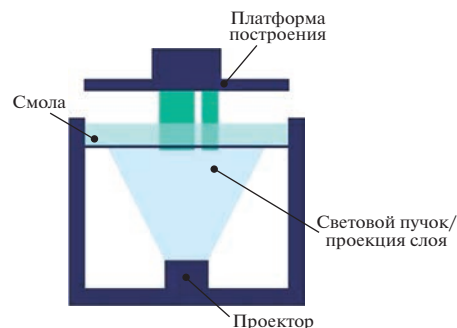


Рис. 3. Схема процесса трехмерной печати с использованием технологии цифровой обработки светом.

спектр материалов, включая полимеры и их композиты, что позволяет создавать детали с разнообразными механическими, тепловыми и химическими свойствами [26].

- Селективное лазерное плавление

Основным отличием технологии селективного лазерного плавления (SLM) является возможность использования различных порошков металлов, что позволяет изготавливать более прочные изделия [27, 28]. Одним из основных преимуществ технологии селективного лазерного плавления является его способность производить высокопрочные металлические детали со сложной геометрией [29, 30]. Поскольку детали изготовлены из металлического порошка, который был расплавлен и слит вместе, они обладают высокими механическими свойствами.

Полимеризационный метод 3D-печати

Метод на основе полимеризации материала является наиболее распространенных среди других подходов к реализации процесса 3D-печати. Технологии, которые реализуются в данном методе, используют источник излучения с определенной длиной волны для полимеризации материала. В зависимости от типа источника излучения можно выделить следующие технологии: стереолитография (SLA), цифровая обработка светом (DLP) и жидкокристаллическая стереолитография (LCD).

- Стереолитография

Стереолитография (SLA) — это технология полимеризационной 3D-печати, основанная на использовании жидкой фотополимерной смолы, которая отверждается при воздействии лазерного источника излучения [31, 32].

Основной принцип, который используется при реализации технологии стереолитографии заключается в использовании платформы, погруженной в прозрачный резервуар, заполненный светотверждаемой смолой. Во время погруже-

ния платформы в смолу лазерный луч следует по области конструкции и отверждает материал в соответствии с геометрией изделия. После того, как слой сформирован, платформа опускается или поднимается в направлении OZ на постоянную величину, равную высоте слоя. Процесс отверждения повторяется слой за слоем до тех пор, пока не будет завершена 3D-модель (рис. 2) [33].

Технология стереолитографии является перспективным подходом к получению изделий для различных областей применения с высокой точностью от 10 до 150 мкм. Однако, существенным недостатком является низкая скорость процесса печати от 10 до 20 мм/ч [33].

- Цифровая обработка светом

Цифровая обработка светом (DLP) — это технология 3D-печати, которая основана на использовании светодиодного проектора для отверждения фоточувствительной смолы. В отличие от технологии стереолитографии, в которой используется лазер для отверждения слоя, технология DLP использует светодиодный проектор для проецирования изображения всего поперечного сечения объекта (слоя) на фотополимерную смолу. При этом отверждение всего слоя происходит одновременно, что приводит к меньшему времени печати по сравнению с технологией SLA (рис. 3) [34, 35].

Технология DLP имеет те же преимущества и ограничения, что и технология SLA, включая необходимость в подборе подходящих материалов и постобработке. Тем не менее, DLP позволяет получать изделия с большей точностью, меньшим количеством затраченного времени и более высоким качеством поверхности изделия по сравнению с SLA, благодаря использованию светодиодного проектора с высоким разрешением и отверждению целого слоя изделия [36].

- Жидкокристаллическая стереолитография

Жидкокристаллическая стереолитография (LCD) — это еще одна технология 3D-печати, которая использует фотополимерную смолу, основанная на

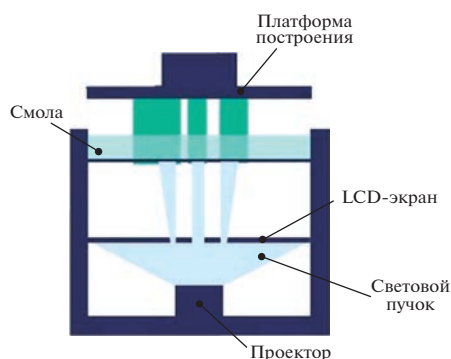


Рис. 4. Схема процесса трехмерной печати с использованием технологии жидкокристаллической стереолитографии.

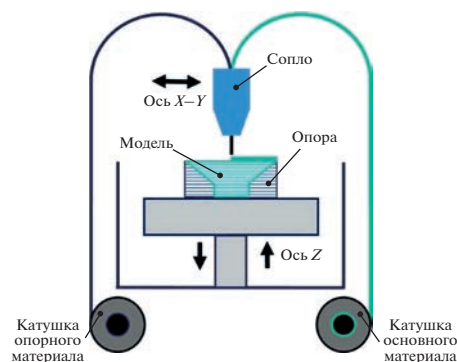


Рис. 5. Схема процесса трехмерной печати с использованием технологии послойного наплавления.

отверждению материала источником ультрафиолетового света. В отличие от технологий SLA и DLP, которые используют лазер или проектор для селективного отверждения смолы соответственно, LCD основана на использовании жидкокристаллического дисплея, который по заданной 3D-модели за счет ультрафиолетового света вызывает отверждение фотополимерной смолы (рис. 4) [37].

Технология жидкокристаллической стереолитографии (LCD) известна своей способностью производить изделия с высоким разрешением и точностью, аналогично SLA и DLP. Кроме того, технология LCD позволяет получать изделия при более низких материальных затратах на печать по сравнению с SLA и DLP за счет использования более дешевого ЖК-экрана вместо лазера или проектора [38].

Экструзионный метод 3D-печати

Экструзионная 3D-печать является одним из наиболее часто используемых методов трехмерной печати [39]. Существует несколько различных типов экструзионной 3D-печати, включая послойное наплавление (FDM) и прямую гелевую печать (DIW).

• Послойное наплавление

Технология послойного наплавления (FDM) является одной из широко используемых технологий среди экструзионных методов 3D-печати [40]. FDM основана на использовании термопластичных материалов, которые расплавляются и послойно экструдированы через нагретое сопло экструдера на рабочую платформу для получения конечного изделия (рис. 5) [41, 42].

FDM обладает рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями 3D-печати. Одним из основных преимуществ FDM является его универсальность с точки зрения выбора материала. Для реализации технологии послойного наплавления может использоваться широкий спектр термо-

пластичных полимеров, таких как акрилонитрил-бутадиенстирол (ABS), полимолочная кислота (PLA), полиэтилентерефталат-гликоль (PETG), поликапролактон (PCL), нейлон, поликарбонат и др. [43].

Одним из главных недостатков FDM является его ограниченное разрешение и точность. Поскольку экструдированный материал должен охлаждаться и затвердевать, прежде чем можно будет наносить следующий слой, существует предел тому, насколько тонким может быть каждый слой. Другим ограничением использования технологии FDM является плохая межслойная адгезия материала в конечном изделии. Это приводит к появлению в изделии хрупких частей, которые могут расслоиться или разрушиться при механической нагрузке. Чтобы преодолеть это ограничение, могут потребоваться методы постобработки, такие как отжиг или химическое сглаживание.

• Прямая гелевая печать

Прямая гелевая печать (DIW) — это технология экструзионной 3D-печати, которая использует вязкие “чернила” в качестве исходного материала для печати [44]. Она основана на продавливании “чернил” на рабочую область 3D-принтера, в процессе которого происходит послойное формирование изделия [45]. Используемые при реализации процесса прямой гелевой печати “чернила”, могут состоять из различных материалов, таких как биополимеры, гидрогели, керамика, которые могут быть функционализированы различными добавками, такими как наночастицы или ферменты, для достижения требуемых свойств.

Однако использование вязких материалов в качестве “чернил” приводит к необходимости осуществлять подбор состава материала с учетом его реологических характеристик. Реологические свойства материала должны обеспечивать отсутствие растекания при послойном формировании объекта, но при этом не должны препятствовать

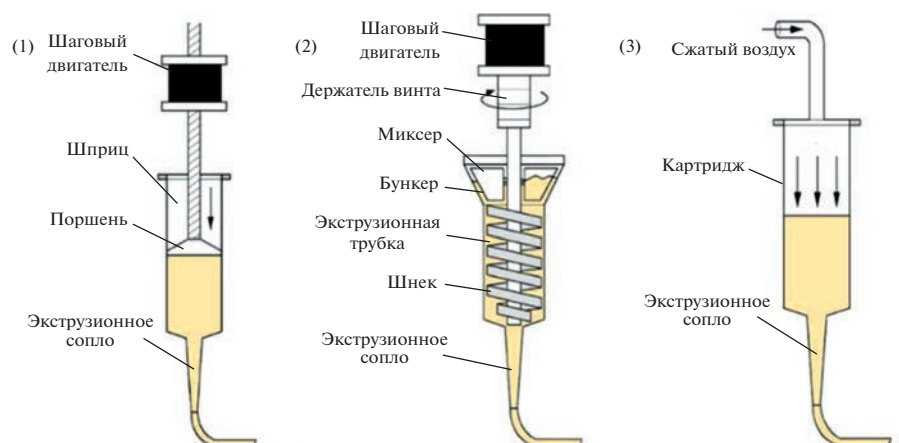


Рис. 6. Устройство различных типов экструдеров для реализации технологии прямой гелевой печати.

экструзии “чернил”. Кроме того, одним из ограничений технологии DIW является потребность в специализированном оборудовании, таком как экструдеры, основанные на пневматическом, механическом или шнековом продавливании “чернил” (рис. 6) [46].

Технология прямой гелевой печати является перспективным подходом к получению функциональных изделий со строго заданными свойствами. В настоящий момент данная технология используется при получении персонализированных имплантатов тканей и органов и систем доставки лекарственных препаратов. Однако, возможность реализации процесса печати с использованием вязких “чернил” может способствовать получению уникальных материалов со сложной геометрии для расширения областей применения конечных изделий.

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Аддитивные технологии для медицины

Одним из перспективных направлений интеграции аддитивных технологий в медицине является разработка и получение физических моделей тканей и органов для планирования хирургических операций. Основным преимуществом данного подхода является понимание точных анатомических особенностей пациентов, что может способствовать снижению рисков возникновения непредвиденных ситуаций в ходе проведения оперативного вмешательства. Авторы работы [47] с использованием результатов компьютерной томографии и технологии стереолитографии смогли воссоздать трехмерную модель сердца с патологией, для планирования хирургического вмешательства. В другой работе [48] результаты медицинских исследований и технологии 3D-печати способствовали планированию удаления

опухоли головного мозга. Аддитивные технологии в последнее время нашли широкое распространение в области скелетной реконструкции. Так, например, в работе [49] авторы использовали технологию послойного наплавления для получения модели искривленного позвоночника для планирования операции по его реконструкции. Получение физических моделей тканей и органов с использованием аддитивных технологий может способствовать разработке новых ингаляторных и интраназальных системы доставки лекарственных препаратов. Так в работе [50] с использованием технологии послойного наплавления и результатов компьютерной томографии была получена физическая модель органов дыхательной системы. Полученная модель была использована для проведения исследований *in vitro* при разработке системы доставки лекарственных веществ для лечения заболеваний нижних дыхательных путей.

Другим применением аддитивных технологий в медицине является получение персонализированных имплантатов тканей и органов. В настоящий момент наиболее востребованным направлением исследований является получение имплантатов костной ткани [51]. Персонализированные имплантаты костной ткани могут быть использованы при хирургическом лечении костных дефектов различной локализации или в тех случаях, когда стандартные имплантаты не могут быть использованы. Имплантаты, полученные с использованием процессов 3D-печати, адаптированы под анатомические особенности конкретного пациента, что позволяет упростить их имплантацию во время проведения операции и улучшить восстановление поврежденного участка [52].

При реализации процесса получения персонализированных костных имплантатов наиболее востребованным является порошковый метод 3D-печати. Это обусловлено возможностью по-

лучения изделий с высокой точностью без необходимости в поддерживающих конструкциях [25]. В работах [53, 54] авторы использовали технологии селективного лазерного спекания и плавления для получения имплантатов головки бедренной кости. В качестве материалов использовался сплав Ti–6Al–4V, который был адаптирован для реализации аддитивного процесса.

Однако, персонализированные металлические имплантаты костной ткани, полученные с использованием аддитивных технологий, имеют ряд проблем. Металлические сплавы характеризуются более высоким модулем упругости, чем костная ткань, что приводит к резорбции кости вокруг имплантата вследствие неправильного распределения механических воздействий на костную ткань [55]. Это, в свою очередь, может привести к чрезмерной подвижности имплантата и/или развитию остеопороза. Помимо этого, после сращения перелома в большинстве случаев необходима повторная операция по удалению металлического имплантата, что связано с такими недостатками, как возможное развитие инфекции, технические сложности при удалении металлофиксаторов, миграция имплантатов и др. [56].

Для снижения рисков возникновения данных последствий авторами [57] предложен подход к получению имплантатов костной ткани с использованием технологии селективного лазерного спекания на основе гидроксиапатита и поликапролактона. В результате исследований показано, что полученные изделия имеют высокоупорядоченную пористую структуру, способствуют васкуляризации, пролиферации и дифференцировке клеток.

Альтернативным подходом является использование экструзионного метода 3D-печати. Технология прямой гелевой печати может быть использована для получения трехмерных каркасов для инженерии костной и хрящевой ткани. В работе [58] с помощью комбинации технологий прямой гелевой печати и сверхкритической сушки были изготовлены матриксы, представляющие собой аэрогели из альгината натрия и гидроксиапатита с контролируемой макро- и микроструктурой. Исследования продемонстрировали способность мезенхимальных стволовых клеток прикрепляться и пролиферировать на аэрогелях из альгината натрия и гидроксиапатита при культивировании в течение 6 и 13 дней. Все эти особенности обеспечивают возможность использования данных матриксов в процессе регенерации костной ткани.

Процессы 3D-печати могут быть использованы при лечении заболеваний тканей сердечно-сосудистой системы. Порошковый метод 3D-печати может быть использован при получения пер-

сонализированных матриксов для роста клеток [59] и стенов [60–62].

В свою очередь, полимеризационный метод 3D-печати является крайне перспективным в области заболеваний сердечно-сосудистой системы. Так в работе [63] авторами была показана возможность получения аортального клапана, который обеспечивал более высокое сокращение отверстий и лучшую гемодинамику крови. Авторы [64] исследовали возможность терапии инфаркта миокарда с использованием стволовых клеток сердца. Терапия подразумевала получение гидрогелевых пластырей, нагруженных мезенхимальными стволовыми клетками (МСК) с использованием технологии стерилитографии. Многоканальные пластыри были изготовлены с контролируемым диаметром каналов 500 мкм. Полученный пластырь улучшал функции сердца по сравнению с традиционным методом лечения.

Несмотря на широкую распространённость технологии стерилитографии в области сердечно-сосудистой реконструкции серьезной проблемой остается разработка подходов к осуществлению процесса трехмерной печати с использованием клеток. Авторами работы [65] было доказано, что внедрение клеток в материал для печати ведет к их гибели. Гибель клеток связана с токсическим действием ультрафиолетового излучения необходимого для формирования твердой структуры. Для снижения токсического воздействия в работе [66] было предложено увеличить концентрацию фотоинициатора для достижения сшивки при облучении источником излучения в видимом свете. Полученные данные также показали гибель клеток, которая была вызвана возросшей концентрацией фотоинициатора, оказывающего токсическое воздействие.

Технология стерилитографии является перспективным методом для решения задач в области получения персонализированных медицинских изделий. Подобно порошковым методам трехмерной печати, данная группа методов способна обеспечить высокое качество конечных изделий. Однако, серьезной проблемой остается формирование гидрогелей с внедренными клетками. Это обусловлено как использованием токсичных фотоинициаторов, так и использованием УФ-света для отверждения материала [66].

Всю большую актуальность приобретают исследования, которые с помощью экструзионного метода 3D-печати и материалов на основе биополимеров с внедренными клетками, позволяют получать персонализированные имплантаты тканей и органов. В работе [67] представлен процесс получения хрящевой ткани с использованием данного подхода. Ряд исследований сосредоточен на получении тканей печени [68, 69], почек [70, 71] и других органов. Однако, существенным ограни-

чением данного подхода является огромное воздействие на клетки в процессе печати [72]. Воздействие на клетки при экструзии “чернил” может способствовать мутации в структуре ДНК и, как следствие, неправильному росту. Другой серьезной проблемой является сложность в дифференцировке полученных тканей.

На наш взгляд наиболее перспективным подходом к формированию тканей и органов с использованием процессов 3D-печати является получение матриксов со сложной геометрией и высокопористой структурой на основе биополимеров с последующим ростом клеток на полученных материалах. Высокопористая структура конечных изделий способствует эффективной пролиферативной активности [73]. Кроме того, с использованием аддитивных технологий возможно формирование иерархической структуры высокопористых матриксов, что может обеспечить дифференцировку клеток.

Таким образом, методы и технологии аддитивного производства нашли широкое распространение в области медицины. Современные достижения в процессах 3D-печати и материалов для их реализации открывают возможности к получению персонализированных имплантатов тканей и органов. Персонализированный подход может позволить значительно улучшить терапию пациентов при необходимости трансплантации и снизить потребность в донорских органах. Однако, на данный момент широкое промышленное применение технологий 3D-печати в медицине ограничено, как за счет низкой скорости получения конечных изделий, так и за счет отсутствия требуемой сертификации конечных изделий. Развитие аддитивных технологий для медицинских применений возможно при расширении функционала устройств для печати, более широкого спектра материалов, наличии методов, подход и сопроводительных документов для сертификации конечных изделий.

Аддитивные технологии для фармацевтики

Аддитивные технологии имеют значительный потенциал в области фармацевтики для получения систем доставки лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением активных фармацевтических ингредиентов.

В работе [74] авторы использовали порошковый метод 3D-печати для получения орально диспергируемого препарата. Полученные в результате проведенного исследования данные показали эффективность разработанной системы доставки. В другой работе [75] авторы использовали экструзионный метод 3D-печати с целью формирования системы доставки с контролируемым высвобождением АФИ. Представленные

данные свидетельствуют о том, что возможно добиться требуемой скорости высвобождения лекарственного вещества при варьировании геометрии.

Кроме того, используя методы 3D-печати на основе полимеризации, возможно получать персонализированные системы доставки лекарств. Актуальным и перспективным является разработка трансдермальных систем доставки лекарств, полученных с использованием полимеризационных методов 3D-печати [76]. Например, в работе [77] авторы использовали технологию SLA для получения трансдермальных микроигл для доставки противоопухолевого препарата. Представленные в работе исследования свидетельствуют об эффективности разработанной системы доставки препарата.

Таким образом, аддитивные технологии находят свое применение в области фармацевтики при получении персонализированных систем доставки лекарственных препаратов. Однако, промышленная интеграция аддитивных процессов на данный момент является затруднительной. Во-первых, на данный момент не существует установок способных обеспечить высокую точность дозирования лекарственной субстанции для формирования геометрии лекарственного препарата. Во-вторых, скорость процесса печати существующих установок не позволяет получать требуемый объем лекарственных препаратов. В-третьих, в настоящий момент не существуют регламентирующих документов для стандартизации и контроля качества фармацевтических препаратов, полученных с использованием аддитивных процессов.

Аддитивные технологии для химической промышленности

Другой областью применения аддитивных технологий является химическая промышленность. Одним из основных применений является производство катализаторов. С развитием технологий подготовки катализаторов и адсорбционных материалов, методы порошковой 3D-печати SLS и SLM становятся все более востребованными при производстве катализаторов.

Например, полиамид-12 с функционализированным нанозолотом был напечатан методом SLS [78]. Предложенный в работе подход позволил получить высокоэффективный катализатор. Кроме того, авторы работы [79] обнаружили, что изделие, полученное с использованием технологии SLS, может поддерживать высокую каталитическую эффективность активного компонента Pd/SiO_2 и предоставляет новый и эффективный путь для получения гетерогенных катализаторов с

высокой активностью и возможностью повторного использования.

В работе [80] авторы использовали технологию SLM для получения стального электрода, модифицированного с помощью электрохимического осаждения. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении электрохимических свойств по отношению к водороду и кислороду. Высокопроизводительный катализатор с трехмерной металлической структурой был использован для газо-жидко-твердофазной электрокаталитической реакции [81]. В работе показано увеличение электрокаталитических свойств полученного материала за счет увеличения доступных активных центров и снижение энергозатрат при его получении с использованием технологии SLM.

Экструзионные методы 3D-печати находят широкое распространение в химической промышленности. Например, технология послойного наплавления используется в области производства катализаторов. Возможность получения композиционных термопластичных материалов способствует получению высокоэффективных катализаторов для различных применений [82–84].

В работе [9] были получены катализаторы со сложной геометрией из полистирольной нити методом FDM-печати с последующим сульфированием с целью каталитической функционализации внутренней поверхности структуры. В реакции гидролиза сахарозы полученные катализаторы продемонстрировали лучшие каталитические характеристики как в периодическом, так и в непрерывном режиме по сравнению с коммерческим катализатором Amberlyst 15. Это связано с более высокой доступностью групп сульфокислот на поверхности сложной структуры катализатора и, следовательно, повышением эффективной кинетики реакции за счет снижения ограничений массопереноса.

Другим способом получения катализаторов со сложной геометрией методом FDM-печати является включение частиц металлов или их оксидов (таких как оксид цинка ZnO [85], оксид титана TiO_2 [86] и магнетит Fe_3O_4 [87]) в полимерные нити для формирования органических/неорганических гибридных материалов. В работе [88] авторы показали возможность изготовления гибридного материала, состоящего из термопластичной нити ABS с включенными частицами $BaTiO_3$. Загрузка $BaTiO_3$ может составлять до 70 мас. %, при этом сложные конструкции можно изготавливать даже при высокой загрузке $BaTiO_3$.

Одним из основных преимуществ технологии послойного наплавления для химической технологии является возможность изготовления изделий со сложной геометрией, что невозможно достичь с помощью традиционных технологий производства. Это особенно полезно при проектировании

и оптимизации химических реакторов, где форма и размер компонентов реактора могут оказывать значительное влияние на эффективность и производительность химической реакции [89]. С помощью FDM-печати существует возможность изготавливать индивидуальные компоненты реактора, которые специально разработаны для повышения производительности реакции [90].

Авторы работы [91] разработали микрофлюидные чипы из термопластичного полимера ABS. Такие устройства состоят из камеры для гидролиза нуклеиновой кислоты и камеры для электрохимического детектирования модифицированным стеклоглеродистым электродом. В дополнение к компонентам реактора, технология послойного наплавления также может быть использована для изготовления широкого спектра других продуктов химической инженерии, включая датчики, мембраны и катализаторы. Например, исследователи использовали FDM-печать с целью изготовления датчиков для обнаружения газов и химических веществ [92, 93], а также мембран для очистки воды [10, 11].

Перспективным направлением интеграции процессов аддитивного производства в химическую промышленность является разработка новых материалов и технологий 3D-печати вязкими “чернилами”. В настоящий момент существует ряд работ [94, 95], которые показывают эффективность использования процессов аддитивного производства при получении высокопористых материалов со сложной геометрией.

Несмотря на использование процессов 3D-печати в химической промышленности их применение ограничено получением катализаторов, мембран и микрофлюидных устройств. В настоящий момент расширение спектра возможных применений аддитивных технологий в химической промышленности ограничено из-за отсутствия стандартов обеспечения контроля качества конечных изделий, недостаточной высокой производительности существующих технологий. Однако, в настоящий момент развиваются новые технологии 3D-печати, в том числе вязкими “чернилами”, которые могут способствовать получению изделий с требуемыми функциональными свойствами.

ПРОБЛЕМЫ И БУДУЩИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Несмотря на многие преимущества 3D-печати в рассматриваемых областях, все еще есть ряд проблем, которые необходимо решить, чтобы полностью реализовать ее потенциал. Некоторые из ключевых вопросов включают в себя:

– Качество изделий: качество изделий, изготовленных на 3D-принтерах, может быть ниже, чем при использовании традиционных методов

производства, особенно в случае сложных геометрических форм.

– Низкая производительность: скорость и точность печати иногда могут быть недостаточными для осуществления масштабирования процессов аддитивного производства.

– Ограниченный выбор материалов: на данный момент существует ограниченный выбор материалов для 3D-печати, что ограничивает возможности производства различных изделий.

Мы считаем, что будущие направления исследований в области 3D-печати будут направлены на решение существующих проблем с целью интеграции аддитивных процессов в промышленное производство.

В первую очередь необходимо обеспечить контроль качества и воспроизводимость изделий полученных с использованием аддитивных процессов. Для обеспечения высокого качества печати важно установить и поддерживать строгие процедуры контроля качества, которые включают в себя регулярную калибровку 3D-принтеров, а также мониторинг условий окружающей среды и свойств исходного материала. Воспроизводимость также является критическим вопросом в использовании 3D-печати. Для достижения воспроизводимости необходимо оптимизировать параметры печати и установить стандартизированные протоколы печати конкретных изделий.

Другим направлением развития аддитивных технологий является масштабирования аддитивных процессов. В настоящий момент во всех рассмотренных областях является существенным ограничением размеры печатной области и скорость реализации существующих технологий. Таким образом, будущие работы в области 3D-печати будут сосредоточены на разработке более эффективных технологий.

В настоящий момент существует потребность в разработке новых материалов для реализации процессов трехмерной печати. Это является особенно актуальным для получения персонализированных имплантатов тканей и органов. Кроме того, разработка новых материалов является актуальным направлением для химической промышленности. Постоянно проводятся работы по разработке новых материалов для 3D-печати, которые могут выдерживать экстремальные условия проведения химических процессов, такие как высокая температура или высокое давление. Например, новые композиционные материалы, которые включают керамику или металлические порошки, что позволит получать изделия, с улучшенными прочностными и термическими свойствами.

Развитие аддитивных технологий и их внедрение в промышленность должна сопровождаться интеграцией с искусственным интеллектом и машинным обучением с целью повышения качества процесса трехмерной печати. Это может включать автоматическую оптимизацию параметров

печати, обнаружение и исправление ошибок в реальном времени, а также анализ качества изготовленных изделий. Использование искусственного интеллекта может улучшить производительность и качество 3D-печати, а также уменьшить затраты на производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аддитивные технологии являются перспективным подходом для решения задач медицины, фармацевтики и химической промышленности. Это достигается за счет возможности получения сложных структур и изделий с контролируемыми свойствами. Порошковые, полимеризационные и экструзионные методы 3D-печати позволяют успешно решать ряд задач в рассматриваемых областях.

Тем не менее, существует ряд проблем, которые необходимо решить, чтобы полностью интегрировать 3D-печать в производственные процессы. Выбор и разработка материалов остаются критическим вопросом, так как свойства материалов, используемых в 3D-печати, могут существенно повлиять на качество конечного изделия. Кроме того, разработка масштабируемых и экономически эффективных процессов 3D-печати необходима для обеспечения массового производства изделий. Несмотря на эти проблемы, ожидается, что аддитивные технологии позволят значительно ускорить процессы получения новых материалов для медицины, фармацевтики и химической промышленности в будущем. Ожидается, что достижения в области материаловедения и технологий 3D-печати позволят получать новые материалы и структуры с улучшенными характеристиками и функциональностью. Кроме того, аддитивные технологии могут позволить значительно сократить отходы при производстве, что обеспечит значительные экономические и экологические выгоды.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00368).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

SLS (Selective Laser Sintering)	селективное лазерное спекание
SLM (Selective Laser Melting)	селективное лазерное плавление
SLA (Stereolithography)	стереолитография
LCD (Liquide Crystal Display)	жидкокристаллическая стереолитография
DLP (Digital Light Processing)	цифровая обработка светом
FDM (Fused Deposition Modeling)	послойное наплавление
DIW (Direct Ink Writing)	прямая гелевая печать

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valverde I., Gomez-Ciriza G., Hussain T., Suarez-Mejias C., Velasco-Forte M.N., Byrne N., Ordoñez A., Gonzalez-Calle A., Anderson D., Hazekamp M.G., Roest A.A.W., Rivas-Gonzalez J., Uribe S., El-Rassi I., Simpson J., Miller O., Ruiz E., Zabala I., Mendez A. et al. Three-dimensional printed models for surgical planning of complex congenital heart defects: an international multi-centre study // *European J. Cardio-Thoracic Surgery*. 2017. V. 52. № 6. P. 1139–1148.
2. Ganguli A., Pagan-Diaz G.J., Grant L., Cvetkovic C., Bramlet M., Vozenilek J., Kesavadas T., Bashir R. 3D printing for preoperative planning and surgical training: a review // *Biomedical Microdevices*. 2018. V. 20. № 3. P. 1–24.
3. Chen G., Xu Y., Kwok P.C.L., Kang L. Pharmaceutical Applications of 3D Printing // *Additive Manufacturing*. 2020. V. 34. P. 101209.
4. Gao G., Ahn M., Cho W.W., Kim B.S., Cho D.W. 3D Printing of Pharmaceutical Application: Drug Screening and Drug Delivery // *Pharmaceutics* 2021. V. 13. P. 1373. 2021. V. 13. № 9. P. 1373.
5. Dhavalikar P., Lan Z., Kar R., Salhadar K., Gaharwar A.K., Cosgriff-Hernandez E. Biomedical Applications of Additive Manufacturing // *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2020. P. 623–639.
6. Singh S., Ramakrishna S. Biomedical applications of additive manufacturing: Present and future // *Current Opinion in Biomedical Engineering*. 2017. V. 2. P. 105–115.
7. Zhang J., Vo A.Q., Feng X., Bandari S., Repka M.A. Pharmaceutical Additive Manufacturing: a Novel Tool for Complex and Personalized Drug Delivery Systems // *AAPS PharmSciTech*. 2018. V. 19. № 8. P. 3388–3402.
8. Borandeh S., van Bochove B., Teotia A., Seppälä J. Polymeric drug delivery systems by additive manufacturing // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2021. V. 173. P. 349–373.
9. Hock S., Rein C., Rose M. 3D-Printed Acidic Monolithic Catalysts for Liquid-Phase Catalysis with Enhanced Mass Transfer Properties // *ChemCatChem*. 2022. V. 14. № 8. P. e202101947.
10. Aghaei A., Firouzaei M.D., Karami P., Aktij S.A., Elliott M., Mansourpanah Y., Rahimpour A., B. P. Soares J., Sadrzadeh M. The implications of 3D-printed membranes for water and wastewater treatment and resource recovery // *The Canadian J. Chemical Engineering*. 2022. V. 100. № 9. P. 2309–2321.
11. Balogun H.A., Sulaiman R., Marzouk S.S., Giwa A., Hasan S.W. 3D printing and surface imprinting technologies for water treatment: A review // *J. Water Process Engineering*. 2019. V. 31. P. 100786.
12. Lee W., Kwon D., Choi W., Jung G.Y., Au A.K., Folch A., Jeon S. 3D-Printed Microfluidic Device for the Detection of Pathogenic Bacteria Using Size-based Separation in Helical Channel with Trapezoid Cross-Section // *Scientific Reports* 2015 5:1. 2015. V. 5. № 1. P. 1–7.
13. W.H.C. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography // *United States Patent, Appl., No. 638905, Filed. 1984.*
14. ГОСТ Р 75558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения (Переиздание) — docs.cntd.ru [Electronic resource]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200146332> (accessed: 22.03.2023).
15. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 401–477.
16. Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting // *Rapid Prototyping J.* 2005. V. 11. № 1. P. 26–36.
17. Nouri A., Rohani Shirvan A., Li Y., Wen C. Additive manufacturing of metallic and polymeric load-bearing biomaterials using laser powder bed fusion: A review // *J. Materials Science & Technology*. 2021. V. 94. P. 196–215.
18. Wei C., Li L. Recent progress and scientific challenges in multi-material additive manufacturing via laser-based powder bed fusion. 2021. V. 16. № 3. P. 347–371. <https://doi.org/10.1080/17452759.2021.1928520>
19. Charoo N.A., Barakh Ali S.F., Mohamed E.M., Kuttolamadom M.A., Ozkan T., Khan M.A., Rahman Z. Selective laser sintering 3D printing – an overview of the technology and pharmaceutical applications. 2020. V. 46. № 6. p. 869–877. <https://doi.org/10.1080/03639045.2020.1764027>
20. Tikhomirov E., Åhlén M., Di Gallo N., Strømme M., Kipping T., Quodbach J., Lindh J. Selective laser sintering additive manufacturing of dosage forms: Effect of powder formulation and process parameters on the physical properties of printed tablets // *International J. Pharmaceutics*. 2023. V. 635. P. 122780.
21. Jia H., Sun H., Wang H., Wu Y., Wang H. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review // *The International J. Advanced Manufacturing Technology* 2021 113:9. 2021. V. 113. № 9. P. 2413–2435.
22. Nandhakumar R., Venkatesan K. A process parameters review on selective laser melting-based additive manufacturing of single and multi-material: Microstructure, physical properties, tribological, and surface roughness // *Materials Today Communications*. 2023. V. 35. P. 105538.
23. Xie F., He X., Cao S., Qu X. Structural and mechanical characteristics of porous 316L stainless steel fabricated by indirect selective laser sintering // *J. Materials Processing Technology*. 2013. v. 213. № 6. P. 838–843.
24. Xie F., He X., Lv Y., Wu M., He X., Qu X. Selective laser sintered porous Ti–(4–10)Mo alloys for biomedical applications: Structural characteristics, mechanical properties and corrosion behaviour // *Corrosion Science*. 2015. V. 95. P. 117–124.
25. Stoia D.I., Linul E., Marsavina L. Influence of Manufacturing Parameters on Mechanical Properties of Porous Materials by Selective Laser Sintering // *Materials* 2019. V. 12. P. 871. 2019. V. 12. № 6. P. 871.
26. Senthilkumaran K., Pandey P.M., Rao P.V.M. Influence of building strategies on the accuracy of parts in selective laser sintering // *Materials & Design*. 2009. V. 30. № 8. P. 2946–2954.
27. AlMangour B., Yang J.M. Improving the surface quality and mechanical properties by shot-peening of 17-4

- stainless steel fabricated by additive manufacturing // *Materials & Design*. 2016. V. 110. P. 914–924.
28. Schmidt M., Merklein M., Bourell D., Dimitrov D., Hausotte T., Wegener K., Overmeyer L., Vollertsen F., Levy G.N. Laser based additive manufacturing in industry and academia // *CIRP Annals*. 2017. V. 66. № 2. P. 561–583.
 29. Van Bael S., Chai Y.C., Truscetto S., Moesen M., Kerckhofs G., Van Oosterwyck H., Kruth J.P., Schrooten J. The effect of pore geometry on the in vitro biological behavior of human periosteum-derived cells seeded on selective laser-melted Ti6Al4V bone scaffolds // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. № 7. P. 2824–2834.
 30. Fukuda A., Takemoto M., Saito T., Fujibayashi S., Neo M., Pattanayak D.K., Matsushita T., Sasaki K., Nishida N., Kokubo T., Nakamura T. Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting // *Acta Biomaterialia*. 2011. V. 7. № 5. P. 2327–2336.
 31. Method of and apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography. 1992.
 32. Tetsuka H., Shin S.R. Materials and technical innovations in 3D printing in biomedical applications // *J. Materials Chemistry B*. 2020. V. 8. № 15. P. 2930–2950.
 33. Stereolithography / Ed. Bártolo P.J. 2011.
 34. Kuang X., Wu J., Chen K., Zhao Z., Ding Z., Hu F., Fang D., Qi H.J. Grayscale digital light processing 3D printing for highly functionally graded materials // *Science Advances*. 2019. V. 5. № 5.
 35. Katseli V., Economou A., Kokkinos C. Smartphone-Addressable 3D-Printed Electrochemical Ring for Non-enzymatic Self-Monitoring of Glucose in Human Sweat // *Analytical Chemistry*. 2021. V. 93. № 7. P. 3331–3336.
 36. Zuo Y., Su X., Li X., Yao Z., Yu T., Zhou J., Li J., Lu J., Ding J. Multimaterial 3D-printing of graphene/Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄ and graphene/carbonyl iron composites with superior microwave absorption properties and adjustable bandwidth // *Carbon*. 2020. V. 167. P. 62–74.
 37. Quan H., Zhang T., Xu H., Luo S., Nie J., Zhu X. Photocuring 3D printing technique and its challenges // *Bioactive Materials*. 2020. V. 5. № 1. P. 110–115.
 38. Douglass M., Douglass M.R. DMD reliability: a MEMS success story. 2003. V. 4980. № 16. P. 1–11. <https://doi.org/10.1117/12.478212>
 39. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // *Composites Part B: Engineering*. 2017. V. 110. P. 442–458.
 40. Chen X., Chen G., Wang G., Zhu P., Gao C. Recent Progress on 3D-Printed Polylactic Acid and Its Applications in Bone Repair // *Advanced Engineering Materials*. 2020. V. 22. № 4. P. 1901065.
 41. Ghosh K., Pumera M. Free-standing electrochemically coated MoS_x based 3D-printed nanocarbon electrode for solid-state supercapacitor application // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 11. P. 5744–5756.
 42. Baich L., Manogharan G., Marie H. Study of infill print design on production cost-time of 3D printed ABS parts // *International J. Rapid Manufacturing*. 2015. V. 5. № 3/4. P. 308.
 43. Mohamed O.A., Masood S.H., Bhowmik J.L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects // *Advances in Manufacturing*. 2015. V. 3. № 1. P. 42–53.
 44. Zhang Y.S., Haghighashtiani G., Hübscher T., Kelly D.J., Lee J.M., Lutolf M., McAlpine M.C., Yeong W.Y., Zenobi-Wong M., Malda J. 3D extrusion bioprinting // *Nature Reviews Methods Primers* 2021 1:1. 2021. V. 1. № 1. P. 1–20.
 45. Zhang Z., Jin Y., Yin J., Xu C., Xiong R., Christensen K., Ringelsen B.R., Chrisey D.B., Huang Y. Evaluation of bioink printability for bioprinting applications // *Applied Physics Reviews*. 2018. V. 5. № 4. P. 041304.
 46. Hussain S., Malakar S., Arora V.K. Extrusion-Based 3D Food Printing: Technological Approaches, Material Characteristics, Printing Stability, and Post-processing // *Food Engineering Reviews*. 2022. V. 14. № 1. P. 100–119.
 47. Sodian R., Weber S., Markert M., Rassoulia D., Kaczmarek I., Lueth T.C., Reichart B., Daebritz S. Stereolithographic Models for Surgical Planning in Congenital Heart Surgery // *The Annals of Thoracic Surgery*. 2007. V. 83. № 5. P. 1854–1857.
 48. Dho Y.-S., Lee D., Ha T., Ji S.Y., Kim K.M., Kang H., Kim M.-S., Kim J.W., Cho W.-S., Kim Y.H., Kim Y.G., Park S.J., Park C.-K. Clinical application of patient-specific 3D printing brain tumor model production system for neurosurgery // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. P. 7014.
 49. Yang M., Li C., Li Y., Zhao Y., Wei X., Zhang G., Fan J., Ni H., Chen Z., Bai Y., Li M. Application of 3D Rapid Prototyping Technology in Posterior Corrective Surgery for Lenke 1 Adolescent Idiopathic Scoliosis Patients // *Medicine*. 2015. V. 94. № 8. P. e582.
 50. Lim S.H., Park S., Lee C.C., Ho P.C.L., Kwok P.C.L., Kang L. A 3D printed human upper respiratory tract model for particulate deposition profiling // *International J. Pharmaceutics*. 2021. V. 597. P. 120307.
 51. Tellisi N., Ashammakhi N.A., Billi F., Kaarela O. Three dimensional printed bone implants in the clinic // *J. Craniofacial Surgery*. 2018. V. 29. № 8. P. 2363–2367.
 52. Götze C., Steens W., Vieth V., Poremba C., Claes L., Steinbeck J. Primary stability in cementless femoral stems: custom-made versus conventional femoral prosthesis // *Clinical Biomechanics*. 2002. V. 17. № 4. P. 267–273.
 53. Mehboob H., Tarlochan F., Mehboob A., Chang S.H., Ramesh S., Harun W.S.W., Kadirgama K. A novel design, analysis and 3D printing of Ti–6Al–4V alloy bio-inspired porous femoral stem // *J. Materials Science: Materials in Medicine*. 2020. V. 31. № 9. P. 1–14.
 54. Zhang G., Zhao P., Lin L., Qin L., Huan Z., Leeflang S., Zadpoor A.A., Zhou J., Wu L. Surface-treated 3D printed Ti–6Al–4V scaffolds with enhanced bone regeneration performance: an *in vivo* study // *Annals of Translational Medicine*. 2021. V. 9. № 1. P. 39–39.
 55. Jetté B., Brailovski V., Simoneau C., Dumas M., Terriault P. Development and in vitro validation of a simplified numerical model for the design of a biomimetic femoral

- stem // *J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018. V. 77. P. 539–550.
56. Jia D., Li F., Zhang C., Liu K., Zhang Y. Design and simulation analysis of Lattice bone plate based on finite element method // <https://doi.org/>. 2019. V. 28. № 13. P. 1311–1321.
<https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1665759>
57. Du Y., Liu H., Yang Q., Wang S., Wang J., Ma J., Noh I., Mikos A.G., Zhang S. Selective laser sintering scaffold with hierarchical architecture and gradient composition for osteochondral repair in rabbits // *Biomaterials*. 2017. V. 137. P. 37–48.
58. Iglesias-Mejuto A., García-González C.A. 3D-printed alginate-hydroxyapatite aerogel scaffolds for bone tissue engineering // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. V. 131. P. 112525.
59. Yeong W.Y., Sudarmadji N., Yu H.Y., Chua C.K., Leong K.F., Venkatraman S.S., Boey Y.C.F., Tan L.P. Porous polycaprolactone scaffold for cardiac tissue engineering fabricated by selective laser sintering // *Acta Biomaterialia*. 2010. V. 6. № 6. P. 2028–2034.
60. Demir A.G., Previtali B. Additive manufacturing of cardiovascular CoCr stents by selective laser melting // *Materials & Design*. 2017. V. 119. P. 338–350.
61. Finazzi V., Demir A.G., Biffi C.A., Migliavacca F., Petrini L., Previtali B. Design and functional testing of a novel balloon-expandable cardiovascular stent in CoCr alloy produced by selective laser melting // *J. Manufacturing Processes*. 2020. V. 55. P. 161–173.
62. Flege C., Vogt F., Höges S., Jauer L., Borinski M., Schulte V.A., Hoffmann R., Poprawe R., Meiners W., Jobmann M., Wissenbach K., Blindt R. Development and characterization of a coronary polylactic acid stent prototype generated by selective laser melting // *J. Materials Science: Materials in Medicine*. 2013. V. 24. № 1. P. 241–255.
63. Gilon D., Cape E.G., Handschumacher M.D., Song J.K., Solheim J., VanAuker M., King M.E.E., Levine R.A. Effect of three-dimensional valve shape on the hemodynamics of aortic stenosis: Three-dimensional echocardiographic stereolithography and patient studies // *J. American College of Cardiology*. 2002. V. 40. № 8. P. 1479–1486.
64. Melhem M.R., Park J., Knapp L., Reinkensmeyer L., Cytekovic C., Flewellyn J., Lee M.K., Jensen T.W., Bashir R., Kong H., Schook L.B. 3D Printed Stem-Cell-Laden, Microchanneled Hydrogel Patch for the Enhanced Release of Cell-Secreting Factors and Treatment of Myocardial Infarctions // *ACS Biomaterials Science and Engineering*. 2017. V. 3. № 9. P. 1980–1987.
65. Koh W.G., Revzin A., Pishko M.V. Poly(ethylene glycol) hydrogel microstructures encapsulating living cells // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 7. P. 2459–2462.
66. Wang Z., Abdulla R., Parker B., Samanipour R., Ghosh S., Kim K. A simple and high-resolution stereolithography-based 3D bioprinting system using visible light crosslinkable bioinks // *Biofabrication*. 2015. V. 7. № 4. P. 045009.
67. Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H., Hägg D., Gatenholm P. 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications // *Biomacromolecules*. 2015. V. 16. № 5. P. 1489–1496.
68. Zhong C., Xie H.Y., Zhou L., Xu X., Zheng S. Sen. Human hepatocytes loaded in 3D bioprinting generate mini-liver // *Hepatobiliary & Pancreatic Diseases International*. 2016. v. 15. № 5. P. 512–518.
69. Wu Y., Lin Z.Y. (William), Wenger A.C., Tam K.C., Tang X. (Shirley). 3D bioprinting of liver-mimetic construct with alginate/cellulose nanocrystal hybrid bioink // *Bioprinting*. 2018. V. 9. P. 1–6.
70. Kang H.W., Lee S.J., Ko I.K., Kengla C., Yoo J.J., Atala A. A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity // *Nature Biotechnology* 2016 34:3. 2016. V. 34. № 3. P. 312–319.
71. Lawlor K.T., Vanslambrouck J.M., Higgins J.W., Chamberlain A., Bishard K., Arndt D., Er P.X., Wilson S.B., Howden S.E., Tan K.S., Li F., Hale L.J., Shepherd B., Pentoney S., Presnell S.C., Chen A.E., Little M.H. Cellular extrusion bioprinting improves kidney organoid reproducibility and conformation // *Nature Materials* 2020 20:2. 2020. V. 20. № 2. P. 260–271.
72. Ramesh S., Harrysson O.L.A., Rao P.K., Tamayol A., Cormier D.R., Zhang Y., Rivero I.V. Extrusion bioprinting: Recent progress, challenges, and future opportunities // *Bioprinting*. 2021. V. 21. P. E00116.
73. Budtova T., Aguilera D.A., Beluns S., Berglund L., Chartier C., Espinosa E., Gaidukovs S., Klimek-kopyra A., Kmít A., Lachowicz D., Liebner F., Platnieks O., Rodríguez A., Navarro L.K.T., Zou F., Buwalda S.J. Biorefinery Approach for Aerogels // *Polymers* 2020. V. 12. P. 2779. 2020. V. 12. № 12. P. 2779.
74. Allahham N., Fina F., Marcuta C., Kraschew L., Mohr W., Gaisford S., Basit A.W., Goyanes A. Selective Laser Sintering 3D Printing of Orally Disintegrating Printlets Containing Ondansetron // *Pharmaceutics* 2020. V. 12. P. 110. 2020. V. 12. № 2. P. 110.
75. Sadia M., Arafat B., Ahmed W., Forbes R.T., Alhnan M.A. Channelled tablets: An innovative approach to accelerating drug release from 3D printed tablets // *J. Controlled Release*. 2018. V. 269. P. 355–363.
76. Economidou S.N., Lamprou D.A., Douroumis D. 3D printing applications for transdermal drug delivery // *International J. Pharmaceutics*. 2018. V. 544. № 2. P. 415–424.
77. Uddin M.J., Scoutaris N., Economidou S.N., Giraud C., Chowdhry B.Z., Donnelly R.F., Douroumis D. 3D printed microneedles for anticancer therapy of skin tumours // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. V. 107. P. 110248.
78. Lahtinen E., Kukkonen E., Kinnunen V., Lahtinen M., Kinnunen K., Suvanto S., Väisänen A., Haukka M. Gold Nanoparticles on 3D-Printed Filters: From Waste to Catalysts // *ACS Omega*. 2019. v. 4. № 16. P. 16891–16898.
79. Lahtinen E., Turunen L., Hänninen M.M., Kolari K., Tuononen H.M., Haukka M. Fabrication of Porous Hydrogenation Catalysts by a Selective Laser Sintering 3D Printing Technique // *ACS Omega*. 2019. V. 4. № 7. P. 12012–12017.
80. Ambrosi A., Pumera M. Self-Contained Polymer/Metal 3D Printed Electrochemical Platform for Tailored Water Splitting // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 27. P. 1700655.

81. *Chang S., Huang X., Aaron Ong C.Y., Zhao L., Li L., Wang X., Ding J.* High loading accessible active sites via designable 3D-printed metal architecture towards promoting electrocatalytic performance // *J. Materials Chemistry A*. 2019. V. 7. № 31. P. 18338–18347.
82. *Zhou X., Liu C.-J., Zhou X.T., Liu C.-J.* Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives // *Advanced Functional Materials*. 2017. V. 27. № 30. P. 1701134.
83. *Chen L., Zhou S., Li M., Mo F., Yu S., Wei J.* Catalytic Materials by 3D Printing: A Mini Review // *Catalysts* 2022. V. 12. P. 1081. 2022. V. 12. № 10. P. 1081.
84. *Zhu J., Wu P., Chao Y., Yu J., Zhu W., Liu Z., Xu C.* Recent advances in 3D printing for catalytic applications // *Chemical Engineering J*. 2022. V. 433. P. 134341.
85. *Lee J.H., Ko K.H., Park B.O.* Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method // *J. Crystal Growth*. 2003. V. 247. № 1–2. P. 119–125.
86. *Miyauchi M., Li Y., Shimizu H.* Enhanced degradation in nanocomposites of TiO₂ and biodegradable polymer // *Environmental Science and Technology*. 2008. V. 42. № 12. P. 4551–4554.
87. *Vunain E., Mishra A.K., Krause R.W.* Fabrication, Characterization and Application of Polymer Nanocomposites for Arsenic(III) Removal from Water // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2013. V. 23. № 2. P. 293–305.
88. *Castles F., Isakov D., Lui A., Lei Q., Dancer C.E.J., Wang Y., Janurudin J.M., Speller S.C., Grovenor C.R.M., Grant P.S.* Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites // *Scientific Reports* 2016 6:1. 2016. V. 6. № 1. P. 1–8.
89. *Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R.* 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47. № 1. P. 209–230.
90. *Rossi S., Porta R., Brenna D., Puglisi A., Benaglia M.* Stereoselective Catalytic Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients in Homemade 3D-Printed Mesoreactors // *Angewandte Chemie*. 2017. V. 129. № 15. P. 4354–4358.
91. *Vlachova J., Tmejova K., Kopel P., Korabik M., Zitka J., Hynek D., Kynicky J., Adam V., Kizek R.* A 3D Microfluidic Chip for Electrochemical Detection of Hydrolysed Nucleic Bases by a Modified Glassy Carbon Electrode // *Sensors* 2015 V. 15. P. 2438–2452. 2015. V. 15. № 2. P. 2438–2452.
92. *Chaloeipote G., Prathumwan R., Subannajui K., Wisitsoraat A., Wongchoosuk C.* 3D printed CuO semiconducting gas sensor for ammonia detection at room temperature // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. V. 123. P. 105546.
93. *Feng Y., Chang J., Chen X., Zhang Q., Wang Z., Sun J., Zhang Z.* Application of TDM and FDM methods in TDLAS based multi-gas detection // *Optical and Quantum Electronics*. 2021. V. 53. № 4. P. 1–11.
94. *Iglesias-Mejuto A., García-González C.A.* 3D-printed alginate-hydroxyapatite aerogel scaffolds for bone tissue engineering // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. V. 131. P. 112525.
95. *Nocera A.D., Comín R., Salvatierra N.A., Cid M.P.* Development of 3D printed fibrillar collagen scaffold for tissue engineering // *Biomedical Microdevices*. 2018. V. 20. № 2. P. 1–13.

УДК 532.529

ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ТВЕРДОЕ–ЖИДКОСТЬ С ПОЯВЛЕНИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. В. П. Мешалкин^а, В. А. Орехов^б, А. А. Быков^б, В. И. Бобков^б*, А. И. Шинкевич^с

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

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

^сКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 23.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Представлена аналитическая модель гетерогенной реакции твердое–жидкость с возникновением газообразной фазы базирующаяся на анализе основных параметров, оказывающих наиболее существенное воздействие на интенсивность происходящей реакции. Показано наличие газожидкостных диссипативных структур в виде чередующихся потоков реагирующих фаз, совершающих релаксационные пульсации. Приведено описание процессов формирования пузырьков, их отрыва, движения, имеющих удовлетворительную адекватность. Описана динамика и условия формирования пузырька газа на твердой поверхности реагирования. Получены соотношения для оценки коэффициентов массообмена, коррелирующие с экспериментальными данными. Разработанная аналитическая модель гетерогенной реакции позволит лучше понимать сущность протекания процессов плавления в рудотермических печах, что даст возможность вносить изменения в технологический процесс данных установок, опирающиеся на качественно новые параметры характерных для них реакций. Анализ гидродинамики с формированием газовой фазы аналитическими и численными методами позволил получить представление о форме протекания жидкой фазы. Типичным является присутствие гидродинамических структур, определяющих упорядоченное движение жидкой фазы при разнообразных методах подачи газовой фазы. Определены значения критических параметров массопереноса. В отличие от процесса кипения наличие кризисного режима при гетерогенной реакции невыполнимо из-за экранирования поверхности реакции.

Ключевые слова: химическое кипение, микрослой реагента, гетерогенная реакция, газофазные продукты, критериальные уравнения массообмена, коэффициент массоотдачи

DOI: 10.31857/S0040357123050159, **EDN:** MGPGPG

ВВЕДЕНИЕ

Принципы гетерогенного реагирования с появлением газовой фазы на основе пузырьков характерны для процессов восстановления, происходящих в системах химической электротермии, например при получении карбида кальция или фосфора, в процессах растворения, а также при переработке различных цветных металлов и расплавов. В процессах кипения и барботажа задачи тепломассообмена рассмотрены в работах российских и зарубежных исследователей.

Необходимость рассмотрения процесса взаимодействия жидкости и газа возрастает из-за особенностей поведения таких систем и ростом сферы их применения. Данная реакция характерна при функционировании рудотермических печей. Получение аналитической модели гетерогенной реакции позволяет лучше понимать природу про-

исходящих процессов в данных печах, а, следовательно, и разрабатывать более оптимальные методы их модернизации.

Образование газовой фазы в происходящей реакции ускоряет тепломассообмен за счет активного смешивания. Но в тоже время сдерживает выход жидкой составляющей на поверхность, формируя механизм экранирования. Возникающий механизм нужно исследовать для более правильного описания гетерогенной реакции. Экспериментально процесс экранирования в обычном кипении широко представлен в трудах японских ученых Т. Ямадзаки и К. Торидай [1]. В процессе проведенных ими экспериментов было установлено, что часть поверхности реагирования занимает газовая фаза, но учитывая механизм ее образования, она оказалась незначительной. Механизмы образования периодических обла-

стей пузырьков в процессах кипения и барботажа рассмотрены также в трудах российских ученых [2].

В гетерогенных реакциях процесс тепломассообмена традиционно сравнивается с механизмами кипения и барботажа. Перенос энергии в них происходит не за счет испарения, а в результате перемешивания пузырьков газовой фазы и жидкости [3, 5]. В результате при анализе большинства явлений в данных процессах используется гидродинамический подход, что приводит к совпадению основных параметров энергообмена. В гетерогенных реакциях процесс массопереноса порой именуют “химическим кипением”.

ПРОЦЕСС ГЕТЕРОГЕННОГО РЕАГИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

В основе рассмотрения процесса и его анализа будем базироваться на системе уравнений, предложенных Панченко С.В. и Мешалкиным В.П. в работах [4, 13, 14]. Газообразная фаза реагирования замедляет процесс протекания реакции, создавая ситуацию экранирования, но при этом одновременно способствует подъему жидкой фазы к поверхности, создавая необходимый механизм перемешивания.

Баланс массы жидкой и газовой составляющих реагирования можно отобразить в безразмерной форме на основе системы дифференциальных уравнений:

$$dc/dt = S_0/V (\beta_l S(1-c) - kSc\gamma_m), \quad (1)$$

$$dS/dt = \rho_g^{-1} (j_g \chi(1-S) - k\gamma_g \chi c_{l0} Sc), \quad (2)$$

где $c = c_l/c_{l0}$ – безразмерная концентрация; c_{l0} – концентрация реактива в объеме V ; $S = S_r/S_0$ – площадь неэкранированной поверхности.

Используем для анализа метод возмущений. Преобразуем систему уравнений с объединением сомножителей

$$dc/dt = \beta_l (S_0/V) S - (\beta_l + k\gamma_m) (S_0/V) Sc, \quad (3)$$

$$dS/dt = j_g \rho_g^{-1} \chi - j_g \rho_g^{-1} \chi S - \rho_g^{-1} k\gamma_g \chi c_{l0} Sc. \quad (4)$$

Представим концентрацию и доступную поверхность реагирования в виде суммы переменных в равновесном состоянии и малых возмущений.

$$c = c_e + x_1, \quad S = S_e + x_2. \quad (5)$$

После подстановки этих выражений в (3), (4) и вычитания из полученных соотношений исходных уравнений в равновесном состоянии с пренебрежением членами второго порядка, получим уравнения для малых приращений уравнений системы:

$$dx_1/dt = -(\beta_l + k\gamma_m) (S_0/V) S_e x_1 + (\beta_l (S_0/V) + (\beta_l + k\gamma_m) (S_0/V) c_e) x_2, \quad (6)$$

$$dx_2/dt = -\rho_g^{-1} k\gamma_g \chi c_{l0} S_e x_1 - (j_g \rho_g^{-1} \chi + \rho_g^{-1} k\gamma_g \chi c_{l0} c_e) x_2 \quad (7)$$

или формализуя:

$$dx_1/dt = a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \quad (8)$$

$$dx_2/dt = a_{21}x_1 + a_{22}x_2, \quad (9)$$

где: $a_{11} = -(\beta_l + k\gamma_m) S_e S_0/V$, $a_{12} = \beta_l S_0/V + (\beta_l + k\gamma_m) c_e S_0/V$, $a_{21} = -\rho_g^{-1} k\gamma_g \chi c_{l0} S_e$, $a_{22} = -(j_g \rho_g^{-1} \chi + \rho_g^{-1} k\gamma_g \chi c_{l0} c_e)$.

Рассмотрение системы уравнений на устойчивость заключается в анализе возмущенной системы уравнений. Определение вида устойчивости, исходя из теоретических представлений, можно сделать, выполнив анализ характеристического многочлена, не рассматривая при этом решение самой системы уравнений.

Рассмотрев уравнения в безразмерном виде при малом отклонении от равновесного состояния, можно получить возможность аналитического подхода к динамике поведения концентрации реагента и реакционной доступной поверхности.

Для получения дифференциального уравнения, описывающего колебания концентрации и величины поверхности реагирования систему (8), (9) можно преобразовать к уравнениям второго порядка. Например, для концентрации реагента преобразование дает:

$$d^2x_1/dt^2 - (a_{11} + a_{22}) dx_1/dt + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})x_1 = 0. \quad (10)$$

Уравнение для возмущения концентрации сведено к стандартному уравнению для затухающих колебаний:

$$d^2x_1/dt^2 + 2\beta dx_1/dt + \omega^2 x_1 = 0, \quad (11)$$

где величина $\beta = (a_{11} + a_{22})/2$ является показателем затухания, $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2}$ – частотой колебания, ω_0 – собственная частота колебательной системы.

При $\omega_0^2 > \beta^2$ частота затухающих колебаний ω будет величиной вещественной, и решением дифференциального уравнения (11) является функция вида: $x(t) = A_0 e^{-\beta t} \cos(\omega t + \varphi)$.

Величину концентрации реагента и поверхности взаимодействия при стационарном протекании реакции можно представить с помощью следующих выражений:

$$c_l = \beta_l c_{l0} / \beta_l + k \gamma_m, \\ S = j_g / j_g + k \gamma_g \beta_l c_{l0} / (\beta_l + k \gamma_m) = \\ = j_g / j_g + \gamma_g c_{l0} / R_d. \quad (12)$$

$R_d = k^{-1} + (\gamma_m \beta_l)^{-1}$ — диффузионное сопротивление.

Асимптотические значения при массовом обмене определяются соотношением:

$$\beta_l \rightarrow \infty; c_l \rightarrow c_{l0}; S \rightarrow j_g / (j_g + k \gamma_g c_{l0}). \quad (13)$$

Таким образом, если коэффициент массового обмена стремится к бесконечности, доступная поверхность замедляется кинетикой газовой фазы и задается концентрацией реагента в области реакции.

Быстрота взаимодействия при стационарном протекании реакции определяется выражением:

$$\omega_r = k S c = k \frac{\beta_l c_{l0}}{\beta_l + k \gamma_m} \times \\ \times \frac{j_g}{j_g + k \gamma_g \beta_l c_{l0} / (\beta_l + k \gamma_m)} = \frac{c_{l0}}{R_d} \frac{j_g}{(j_g + \gamma_g c_{l0} / R_d)},$$

или

$$\omega_r = k S c = k \beta_l c_{l0} j_g / (j_g k \gamma_m + \beta_l (j_g + k \gamma_g c_{l0})). \quad (14)$$

Асимптоты:

$$\beta_l \rightarrow \infty, \quad \omega_r \rightarrow j_g k c_{l0} / (j_g + \gamma_g k c_{l0}), \\ \omega_r \rightarrow j_g / \gamma_g, \quad c_{l0} \rightarrow \infty. \quad (15)$$

С увеличением коэффициента массопереноса интенсивность взаимодействия значительно возрастает.

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ ПОТОКА ГАЗА ОТ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИИ

Рассматривая устойчивость фазы газа в виде газового слоя из пузырьков, появившегося на горизонтальной, направленной вверх, протяженной поверхности реакции, плотность потока газа соответственно определяется следующим выражением:

$$j = \rho_g V_b f / S_0 = \pi \rho_g (f d_{b0}) d_{b0}^2 / 6 S_0. \quad (16)$$

На этой поверхности образуются колонны пузырьков газа, расположенные равновероятно в пучностях волн на разделе фаз, неустойчивость которой определяется механизмом Тейлора. При этом длина волн находится в пределах, установленных формулами для критической длины и длины волны наибольшего роста, т. е. $2\pi \leq \lambda l_\sigma^{-1} < 2\pi\sqrt{3}$.

В соответствии с наблюдаемой картиной появления пузырьков диаметр газовых колонн будет равен $d_b \approx \lambda/2$, тогда при дистанции между колоннами, равном λ , в одной ячейке сечения доля

газа в газожидкостной смеси будет равна $\Phi_g = \pi/6$.

На базе условия наличия пленки газа над рассматриваемой поверхностью можно записать:

$$\lambda = 2\pi l_\sigma = 2\pi \sqrt{\sigma / g(\rho_l - \rho_g)}. \quad (17)$$

При условии постоянства массы считаем, что

$$\rho_g v_g \Phi_g = -\rho_l v_l (1 - \Phi_g). \quad (18)$$

Полагаем $\lambda_v \approx \pi d_b \approx (\pi/2)\lambda$, где λ_v — длина неустойчивости Гельмгольца для вертикальных волн.

В соответствии с трудами Маленкова И.Г. и Зубера Н. возмущение жидкой фазы со скоростью v происходит в результате образования пузырьков определенных размеров. Причем перемещение пузырьков создает волны с длиной волны $\lambda_v = \pi d_b$. Анализ данного выражения показал, что при всевозможных условиях реагирования дистанция между элементами газовой фазы не меняется и остается пропорциональной их размеру [6, 7].

На основании условия, что $f \lambda_v = v_b$, где v_b — скорость подъема элементов газовой фазы, можно получить:

$$f d_{b0} = \pi^{-1} v_b. \quad (19)$$

Исходя из данных представлений, частоту отрыва пузырьков от поверхности протекания реакции можно определить как

$$f = (\tau_p + \tau_0)^{-1}, \quad (20)$$

где τ_p — время роста пузырька; τ_0 — время омывания жидкостью поверхности между отрывом одного пузырька и появлением нового.

$$f d_{b0} = \tau_0 v_b / (\tau_p + \tau_0). \quad (21)$$

В предположении Якоба $\tau_p = \tau_0$ получается соотношение, аналогичное полученному ранее [11, 12].

Из выражения для плотности потока газа следует также необходимость определения отрывного диаметра. Рассмотрим динамику образования пузырьков в процессе реагирования.

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПУЗЫРЬКА ГАЗА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ

При гетерогенном взаимодействии твердое — жидкость с появлением газообразной фазы, необходимо обязательное соприкосновение компонентов реагирования друг с другом. Образование пузырьков газа в процессе взаимодействия приводит к экранированию твердой фазы, что значительно усложняет механизм реакции. Кроме того, к основанию пузырька должен подводиться реа-

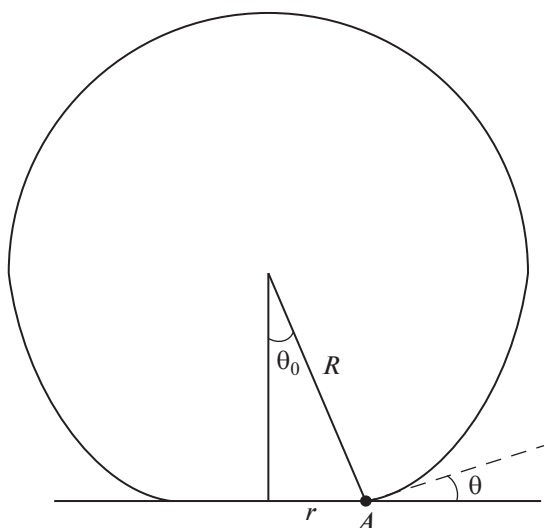


Рис. 1. Схема появления пузырька при гетерогенной реакции.

гент, что является также обязательным условием протекания реакции. Опираясь на труды по изучению процесса испарения [10, 13, 15], представим аналитическую модель образования пузырька при взаимодействии твердого восстановителя и жидкого окислителя. Д.А. Лабунцовым теоретически исследовано данное явление для процесса кипения [17], а также обнаружено в ходе сложных экспериментов [18, 19] и других исследований.

Необходимым условием протекания реакции является повод реагента к основанию пузырька. На основе процесса парообразования проанализируем модель появления пузырька при реакции жидкого окисла и твердого восстановителя. Данный эффект теоретически разобран Д.А. Лабунцовым для кипения и обнаружен в результате сложных экспериментов. Анализ процесса кипения демонстрирует формирование тонкого слоя жидкости между твердой и газообразной фазами реагирования [16, 17]. На рис. 1 представлена схема появления данного слоя при формировании пузырька.

Протекание реакции, как уже отмечалось, характеризуется наличием тонкого слоя жидкой фазы величиной порядка $\gamma_g D_l \Delta c / j_g$. Увеличение элемента газовой фазы в области взаимодействия происходит за счет подхода через слой жидкости продуктов реакции. Таким образом, анализируемый поток газовой фазы, можно задать следующим выражением:

$$j_g = \gamma_g D_l \Delta c / y, \quad (22)$$

где $\Delta c = c_0 - c$, — разность концентраций реагента жидкой и твердой фазы.

Поток массы газа определяется выражением:

$$J_g = \int j_g ds_A = 2\pi R \cos(\theta_0/2) \gamma_g D_l \Delta c \int_{y_A}^{\delta} y^{-1} dy, \quad (23)$$

где ds_A — увеличение площади пятна, θ_0 — угол, под которым виден радиус пятна; r — радиус пятна в данный момент времени; δ — диапазон вариации толщины микрослоя жидкости; y_A — наименьший размер слоя жидкости в точке A; $\theta = \theta_0$ — как углы с соответственно перпендикулярными сторонами; $y = y_A + 2x \sin(\theta_0/2)$ — текущий размер толщины микрослоя. В результате замены dx на dy получаем $dy = 2 \sin(\theta_0/2) dx$.

На основании проведенной замены интеграл будет равен:

$$J_g = 2\pi R \cos \frac{\theta_0}{2} \gamma_g D_l \Delta c \ln \frac{\delta}{y_A}. \quad (24)$$

Используя уравнение баланса массы получаем:

$$\rho_g dV/d\tau = \int_S j_g ds_A. \quad (25)$$

Т.к.

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 (1 + \cos \theta_0)^2 (2 - \cos \theta_0),$$

то

$$dR/d\tau = \zeta \gamma_g D_l \Delta c / \rho_g R, \quad \tau = 0, \quad R = 0, \quad (26)$$

где

$$\zeta = \frac{2 \cos(\theta_0/2)}{(1 + \cos \theta_0)^2 (2 - \cos \theta_0)} \ln \frac{\delta}{y_A}, \quad (27)$$

Используя начальные условия $\tau = 0, R = 0$ интегрирование уравнения (26) дает следующий результат:

$$R = \sqrt{2(\rho_g)^{-1} \zeta \gamma_g D_l \Delta c \tau} = \sqrt{c_b \tau}, \quad (28)$$

$$c_b = \sqrt{2(\rho_g)^{-1} \zeta \gamma_g D_l \Delta c}.$$

Разработанная модель точно описывает главные закономерности появления и роста элемента газовой фазы.

Опираясь на критерий Якоба, произведем преобразование (26):

$$dR/d\tau = R^{-1} (\zeta D_g \Delta c / c_0) (\gamma_g c_0 D_l / \rho_g D_g) = R^{-1} c_0^{-1} \zeta D_g \Delta c \mathbf{Ja}_D, \quad (29)$$

где $\mathbf{Ja}_D = \gamma_g c_0 D_l / \rho_g D_g$ — безразмерный критерий Якоба, определяющий функцию фазы газа в кинетике массообмена.

АНАЛИЗ СООТНОШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА

Одним из критериев правильности разработанной модели является соответствие экспериментальным данным соотношение для диаметра пузырька, при котором происходит его отрыв. Данное соотношение получается исходя из условия равновесия сил, при котором происходит отделение его от нагреваемой поверхности. В настоящее время до сих пор нет классического решения вопроса роста пузырька с учетом всех сил, возникающих в данной системе.

В момент отрыва условие равновесия сил пузырька можно представить на основе следующего уравнения:

$$\frac{\pi}{6} d_{b0}^3 g (\rho_l - \rho_g) = \frac{\pi}{8} \xi d_{b0}^2 \rho_l \left(\frac{dR}{d\tau} \right)_{R_0}^2 + \varphi(\theta) \pi d_{b0} \sigma + \frac{1}{6} \pi d_{b0}^3 \left(\rho_g + \frac{1}{2} \rho_l \right) \frac{d^2 R}{d\tau^2}, \quad (30)$$

где $0.5\rho_l$ — добавленная масса жидкости при нестационарном движении пузырька; $\varphi(\theta)$ — функция угла смачиваемости; $d_{b0} = 2R_0$ — отрывной диаметр пузырька; d_l — диаметр пятна в момент отрыва пузырька.

Исходя из уравнения (30) получаем:

$$d^2 R / d\tau^2 = -R^{-1} (dR/d\tau)^2,$$

т.е. из условия $\rho_l \gg \rho_g$ сила инерции пропорциональна квадрату скорости увеличения пузырька.

Опираясь на критерий Якоба, необходимо сравнить результаты эксперимента со значениями диаметра отрыва, полученными на основе разработанной модели.

$$d_{b0} = \sqrt[3]{(\varepsilon \text{Ja}_D)^2}, \quad (31)$$

$$\varepsilon = \sqrt[3]{3\xi\rho_l/g(\rho_l - \rho_g)} \sqrt[3]{(\xi D_g \Delta c / c_0)^2}, \text{ м.}$$

Для значений величин ($\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2$): ($\xi = 0.5$; $\rho_g = 0.09 \text{ кг/м}^3$; $\rho_l = 1830 \text{ кг/м}^3$; $D_g = 7.2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$;) результаты сравнения эксперимента и теоретической модели изображены на рис. 2.

Графическое представление сравнения результатов показывает, что разногласие результатов является незначительным, поэтому данная модель воспроизводит для гетерогенных реакций с появлением газовой фазы важнейшие гидродинамические закономерности.

Скорость смешивания соразмерна объему и числу пузырьков, образующихся на поверхности реакции. В соответствии с моделью, разработанной С.С. Кутателадзе и А.И. Леонтьевым [5, 18]

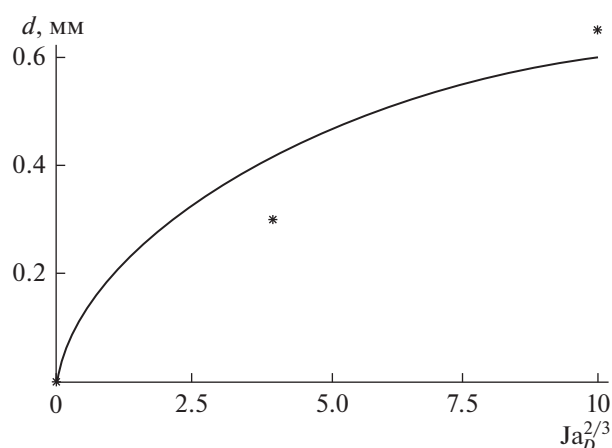


Рис. 2. Соответствие критерию Якоба диаметра отрыва газовой фазы. Линия — данные аналитической модели; * — результаты эксперимента.

скорость теплообмена в кипении, обуславливается циркуляцией жидкого реагента в центрах парообразования. Опираясь на выводы данной модели, в рассматриваемой гетерогенной реакции у стены печи существенная масса жидкой фазы увлекается газообразной фазой и подымается к взаимодействующей области реагирования. В результате происходит рост массоотдачи, поскольку происходит подвод новых порций жидкости, вызывая тем самым насыщенную циркуляцию жидкости. Порядок реагирующей жидкости определяется следующим выражением:

$$j_l = j_g (1 + \zeta), \quad (32)$$

где ζ — коэффициент, определяющий массу циркулирующей жидкости; j_g — реагирующий поток массы газа.

Опираясь на массовый баланс получаем:

$$v_l = (j_g / \rho_l) \frac{(1 + \zeta)}{1 - \varphi_g}, \quad (33)$$

где φ_g — содержание газовой фазы двухфазного слоя; v_l — скорость жидкой фазы у стенки печи.

В окрестности лобовой точки в результате конвекции массообмен определяется уравнением:

$$\text{Sh}_l = \beta_l d_p / D_l = 0.68 \sqrt{\text{Re}_l} \sqrt[3]{\text{Sc}}, \quad (34)$$

Рассматривая только диффузное реагирование в жидком слое, процесс взаимодействия можно представить с помощью представленной ниже пенетрационной модели [21, 22].

На базе данной модели для полуограниченной области рассмотрим решение диффузного уравнения:

$$\partial c / \partial \tau = D (\partial^2 c / \partial x^2). \quad (35)$$

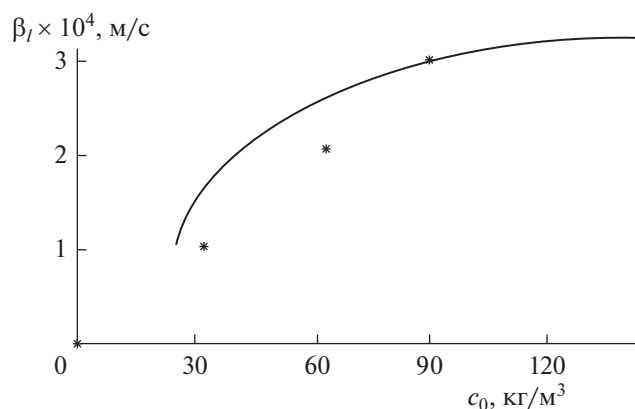


Рис. 3. Сравнение аналитических и экспериментальных данных коэффициента массоотдачи от концентрации реагента. линия — данные аналитической модели; * — результаты эксперимента.

Исходя из преобразований Лапласа, искомое решение можно представить следующим образом:

$$c - c_1 = (c_0 - c_1) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right), \quad (36)$$

где $\operatorname{erf}(z) = 2\pi^{-1/2} \int_z^\infty \exp(-z^2) dz$.

Реагирующий поток:

$$j_c = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = (c_1 - c_0) \sqrt{\frac{D_l}{\pi\tau}}.$$

Градиент концентрации:

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_1 - c_0}{\sqrt{D_l \pi \tau}}.$$

С учетом омывания τ среднее значение взаимодействия потока:

$$\bar{j}_c = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau j_c d\tau = 2(c_1 - c_0) \sqrt{D_l / \pi \tau}.$$

Интервал взаимодействия определяется периодом обтекания рассматриваемой поверхности $\tau_0 = d_p / v_l$.

Исходя из теоретической формулы коэффициента массообмена: $\beta_l = \bar{j}_c (c_1 - c_0)^{-1}$, получаем:

$$\beta_l = 2\sqrt{D_l / \pi \tau_0} = 2\sqrt{\pi D_l v_l (d_p)^{-1}}.$$

Таким образом искомое уравнение массообмена имеет вид:

$$\beta_l d_p / D_l = 2\sqrt{v_l d_p / \pi v_l \sqrt{v_l D_l}^{-1}}, \quad (37)$$

$$\operatorname{Sh}_l = 1.13 \sqrt{\operatorname{Re}} \sqrt{\operatorname{Sc}},$$

$v_l = (j_g / \rho_l)(1 + \zeta) / (1 - \phi_g)$, $v_g = j_g / \rho_g \sim \gamma_g \beta_l c_0 / \rho_g \sim \gamma_g k c_0 / \rho_g$ — среднее значение скорости образования газовой фазы.

На основе экспериментальных работ [8, 17, 18] была получена, мало чем отличающаяся от полуэмпирической и теоретической, зависимость:

$$\operatorname{Sh}_l = \operatorname{Nu}_d = 3.1 \sqrt{\operatorname{Re}_1} \sqrt{\operatorname{Sc}}, \quad (\operatorname{Sc} = 300-12000), \quad (38)$$

где $\operatorname{Re}_1 = \gamma_g \beta_l c_0 d_p / (\rho_g v_l)$, d_p — характерный масштаб в рассматриваемой системе взаимодействия.

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ РАССЧИТАННОЙ АНАЛИТИЧЕСКИ КРИТЕРИАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

При оценке полученных зависимостей экспериментальные данные коэффициента массоотдачи были взяты из [9, 19, 20], а теоретические параметры определены на основе аналитической зависимости (37). В критериальных зависимостях не указано, что экспериментальные значения достигают определенного максимума. Полуэмпирическая модель позволила получить значения, не отличающиеся от эксперимента [23, 24].

Сравнение аналитических и экспериментальных данных изображено на рис. 3.

Соответствие полученных параметров, как показано графически, достаточно приемлемо в системах, включающих несколько фаз в области взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена система уравнений, описывающая массовый баланс реагирующих компонентов, позволяющая выявить закономерности пульсационного изменения параметров реакции и образования структур в газо-жидкостной системе, имеющей тенденции к устойчивому состоянию. Под действием внешних возмущений система совершает колебания и релаксирует к равновесию. Осуществлен анализ процессов гетерогенной реакции с появлением газовой фазы в форме пузырьков, раскрывающий механизм протекания реакции. Сравнительный анализ с проведенными экспериментами позволил сделать вывод, что представленная модель достаточно точно определяет аналитические зависимости основных критериев газовой фазы. Аналитическая модель описания газовой фазы демонстрирует приемлемое соответствие количественных и качественных характеристик процесса взаимодействия.

Модель показала математически обоснованное формирование структурированных газожидкостных образований при учете критерия неравно-

мерности поверхности взаимодействия, что также соответствует экспериментальным данным.

В процессе моделирования на основе неустойчивости фаз (неустойчивость Тейлора) был разработан механизм гетерогенной реакции с появлением пузырьков, создающих препятствие доставки к области взаимодействия жидкого реагента. В результате чередования областей газовой и жидкой фазы формируется незначительная часть экранирования поверхности.

Системы уравнений баланса массы представленной модели позволили описать пульсационное поведение концентрации жидкого реагента и доли доступной свободной поверхности.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

На русском:

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № FSWF-2023-0012.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ja_D	число Якоба для диффузионных процессов
Sh_l	число Шервуда
Re_l	число Рейнольдса для жидкости
Nu_d	диффузионное число Нуссельта
Sc	число Шмидта
D_l	коэффициент диффузии жидкого реагента
D_g	коэффициент диффузии газа в жидком реагенте
β_l	коэффициент массообмена
ξ	гидродинамический коэффициент сопротивления
ρ_l	плотность жидкости
j_g	поток массы фазы газа с единицы поверхности в секунду
χ	коэффициент преобразования в площадь сечения объема газа
γ_m	стехиометрический коэффициент жидкой фазы
γ_g	стехиометрический коэффициент газовой фазы
R	радиус пузырька в рассматриваемый интервал времени
ρ_g	плотность газа
k	действительная константа интенсивности химической реакции
S_0	площадь твердого реактива
y	величина слоя жидкой фазы

ИНДЕКСЫ

l	жидкая фаза
D	диффузия
g	газовая фаза
0	начальный

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panchenko S.V., Shirokikh T.V.* Thermal hydraulics of moving dispersive layer of process units // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 217. [Панченко С.В., Широких Т.В. Теплогидравлика движущегося дисперсного слоя технологических агрегатов // *Теор. осн. хим. технол.* 2016. Т. 50. № 2. С. 223.].
2. *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.
3. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovì V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies.* 2019. Т. 12. № 17. С. 3376.
4. *Meshalkin V.P., Kulov N.N., Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Chernovalova M.V.* Hydrodynamic aspects of heterogeneous reduction and dissolution reactions with the evolution of gas bubbles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2021. Т. 55. № 4. P. 594. [Мешалкин В.П., Кулов Н.Н., Панченко С.В., Дли М.И., Бобков В.И., Черновалова М.В. Гидродинамические аспекты гетерогенных реакций восстановления и растворения с выделением пузырьков газа // *Теорет. основы хим. технологии.* 2021. Т. 55. № 4. С. 428].
5. *Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е.* Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1984.
6. *Keil F.J.* Process intensification // *Reviews in Chemical Engineering.* 2018. V. 34. № 2. P. 135.
7. *Zhenga Z., Chena Y., Zhana X., Gaoa M., Wang Z.* Mass transfer intensification in a novel airlift reactor assembly with helical sieve plates // *The Chemical Engineering Journal.* 2018. V. 342. P. 61.
8. *Zhang X., Guo K., Qi W., Zhang T., Liu C.* Gas Holdup, Bubble Behaviour, and Mass Transfer Characteristics in a Two-Stage Internal Loop Airlift Reactor with Different Screens // *The Canadian journal of chemical engineering.* 2017. V. 95. P. 1202.
9. *Utikar R.P., Ranade V.V.* Intensifying Multiphase Reactions and Reactors: Strategies and Examples // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 5. P. 3607.
10. *Räsänen M., Eerikäinen T., Ojamo H.* Characterization and hydrodynamics of a novel helix airlift reactor // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2016. V. 108. P. 44.
11. *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.

12. *Елизаров Д.В., Шавалеев Р.Р., Елизаров В.И.* Математическое моделирование и управление процессом массопереноса в аппаратах с непрерывным контактом фаз // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 3. С. 260.
13. *Лантев А.Г., Карпеев С.В., Лантева Е.А.* Моделирование и модернизация тарельчатых колонн при проведении реакционно-массообменных процессов // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 3.
14. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 55–68.
15. *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. *Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu, Shuting Zhang.* Construction of a new type of coal moisture control device based on the characteristic of indirect drying process of coking coal // Energies. 2020. 13(16), 4162.
17. *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.
18. *Лабунцов Д.А.* Физические основы энергетики. Избранные труды по теплообмену, гидродинамике, термодинамике. М.: Изд-во МЭИ, 2000.
19. Теория тепломассообмена / Под ред. А.И. Леонтьева. М.: МГТУ, 2018.
20. *Аксельруд Г.А., Гумницкий Я.М., Маллис С.* Исследование химического кипения в области пузырькового режима // Инженерно-физический журн. 1987. Т.53. № 2. С. 205.
21. *Nayak D., Ray N., Dash N., (...), Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // Powder Technology. 2021. 380. P. 408–420.
22. *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.
23. *Пучков А.Ю., Дли М.И., Прокимнов Н.Н., Шутова Д.Ю.* Многоуровневые алгоритмы оценки и принятия решений по оптимальному управлению комплексной системой переработки мелкодисперсного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 6. С. 102–121.
24. *Belyakov N.V., Nikolina N.V.* Plant protection technologies: From advanced to innovative // J. Physics: Conference Series. 2021. 1942(1), 012072.

УДК 561.42

ВЫДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА Ti(IV) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. А. В. Кожевникова^а, Е. С. Уварова^{а, б}, Н. А. Милевский^а,
Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^а

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

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

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

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Литий-титанатные аноды все чаще начинают применяться в реальном производстве литий-ионных аккумуляторов ввиду их преимуществ в скорости заряда/разряда и безопасности использования относительно графитных анодов. Помимо высокого содержания кобальта и лития, добавление титана в состав аккумуляторов еще сильнее поднимает их стоимость, и вопрос переработки таких батарей становится крайне актуальным. В рамках данной статьи проведен сравнительный анализ гидрометаллургической переработки батарей, содержащих литий-титанатный анод и никель-марганец-кобальтовый катод, методом выщелачивания минеральными кислотами: серной и соляной. Показаны зависимости степени выщелачивания металлов из реальных образцов анода и катода в их смеси в зависимости от концентрации минеральной кислоты, вспомогательных добавок, соотношения твердое тело : жидкость, а также получены температурные и кинетические зависимости данного процесса. По результатам качественного и количественного анализа растворов выщелачивания были предложены условия проведения процесса выщелачивания для дальнейшего экстракционного разделения. Показано, что целесообразно двухэтапное последовательное выщелачивание соляной, а затем серной кислотой с выделением концентрата титана. Важным аспектом работы является изучение совместного выщелачивания катода и анода, поскольку в известных процессах механической переработки отсутствует стадия их разделения.

Ключевые слова: выщелачивание, литий-ионные аккумуляторы, литий-титанатный анод, разделение, гидрометаллургия

DOI: 10.31857/S0040357123050111, EDN: MFGYFD

ВВЕДЕНИЕ

Согласно отчету International Energy Agency [1] рынок электромобилей в 2022 году вырос на 14% по сравнению с 2021 и имеет дальнейшую перспективу экспоненциального роста. В связи с этим также наблюдается повышение спроса на литий-ионные аккумуляторы различных типов, большинство которых содержат катоды типа NMC (LiNiMnCoO₂) [2]. Данный тип катода является наиболее сложным по своему качественному составу, за счет чего обеспечена отличная токоотдача, плотность заряда и срок службы. Высокое содержание лития (~7 мас. %), кобальта (~5–20 мас. %), марганца (~5–20 мас. %) и никеля (~20–50 мас. %) [2] является ключевым фактором, побуждающим исследователей к поиску стратегий переработки данного типа катода. В последнее время активно развивается именно гидрометаллургическая технология переработки такого типа батарей, поскольку она имеет ряд

преимуществ по сравнению с пирометаллургическими методами: возможность выделить практически все элементы, входящие в состав, отсутствие высоких температур и др. [3] На данный момент существует значительное количество работ, посвященных как выщелачиванию, так и экстракционному разделению различных катодов литий-ионных аккумуляторов. В частности, для решения задач по выщелачиванию активно применяются гидрофильные глубокие эвтектические растворители, которые уже зарекомендовали себя как многофункциональные системы с широким профилем применения [4–6]. Например, в 2006 г. Эббот и др. использовали гидрофильные глубокие эвтектические растворители, представляющие собой смеси хлорид холина (акцептор водородной связи) с мочевиной, этиленгликолем и малоновой кислотой (доноры водородной связи), для выщелачивания различных оксидов металлов, в т.ч. входящих в состав литий-ионных аккумуляторов.

муляторов. Они пришли к выводу, что исследуемые оксиды металлов имеют более высокую растворимость при использовании глубокого эвтектического растворителя на основе малоновой кислоты [7]. Аналогичным образом Патели и др. также обнаружили явление, что эффективность выщелачивания оксидов металлов, включая важные металлические элементы катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, такие как Ni, Co и Mn, была выше в глубоком эвтектическом растворителе на основе органических кислот [8]. Это объясняется тем, что данные глубокие эвтектические растворители имеют более низкий pH, а ионы водорода, в свою очередь, ускоряют растворение оксидов металлов. Однако, несмотря на широкую функциональность, применение гидрофильных глубоких эвтектических растворителей в области выщелачивания в дальнейшем вызывает трудности при экстракции в системе жидкость–жидкость [9]. В связи с этим существуют единичные примеры дальнейшего разделения элементов из растворов выщелачивания гидрофильными глубокими эвтектическими растворителями [10]. Гидрофобные глубокие эвтектические растворители также относительно недавно, с 2015 г., успешно применяются для проведения экстракции из водных растворов и имеют значительно больший потенциал по сравнению с классическими экстрагентами [11–13]. Для составления конкретной схемы разделения с помощью такого типа экстрагентов важным этапом является именно выщелачивание. В зависимости от выбранных условий на стадии выщелачивания определяются концентрации растворяемых металлов, а также остаточная концентрация кислоты, что в дальнейшем значительно влияет на технологический процесс. В научной литературе представлены различные примеры выщелачивания катодного материала разного состава [14, 15]. Например, Чжан и др. [16] использовали раствор HCl с концентрацией 4 моль/л для выщелачивания отработанных литий-ионных аккумуляторов, достигнув эффективности выщелачивания более 99% для Co и Li при 80°C за 1 ч. Сан и др. в своей работе [17] использовали серную кислоту с концентрацией 2 моль/л, с помощью которой им удалось добиться степени выщелачивания 76%. При этом введение пероксида водорода в качестве восстановителя позволило извлечь более 99% кобальта и лития при 80°C и соотношении тв : ж 50 г/л за 60 мин.

Однако развитие литий-ионных аккумуляторов происходит непрерывно наряду с наращиванием темпов их производства, что создаёт новые задачи в методиках переработки отработанных источников тока. Так, например, в последнее время активно происходит внедрение литий-ионных батарей на основе литий-титанатных анодов (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) в аккумуляторы электромобилей

и электробусов [18]. Такой тип анода в значительной степени улучшает эксплуатационные характеристики батарей, в частности, увеличенная скорость разряда/заряда, расширенный температурный диапазон эксплуатации, повышенное количество циклов заряда и безопасность эксплуатации [19]. Основная сложность переработки такого типа батарей заключается в том, что целевые элементы содержатся не только в катоде, но и в аноде, в частности, помимо титана, анод может содержать и значительную часть лития в случае неполного разряда батареи. При этом, как правило, невозможно обеспечить полное отделение анода и катода механическим путем. Зачастую процесс механической переработки подразумевает под собой измельчение с последующей сепарацией на пластик, материал подложки и так называемую “черную массу”, представляющую из себя смесь катодного и анодного порошка с незначительными механическими примесями иных фракций [20]. Основываясь на данном факте, стоит однозначно рассматривать исключительно совместное выщелачивание анодного и катодного материала с дальнейшей перспективой экстракционного разделения.

Значительное усложнение состава раствора выщелачивания из-за совместного выщелачивания катодного и анодного материала в дальнейшем может вызвать значительные трудности при экстракции. Решением данной проблемы является двухэтапное селективное выщелачивание исследуемого материала, которое позволит фракционировать наиболее трудно экстрагируемые соединения. В частности, разделение ионов никеля и титана может быть весьма затруднительным, поскольку данные элементы эффективно экстрагируются лишь при высоких концентрациях кислоты. Таким образом, целью данной работы является определение наиболее эффективных условий разделения на фракции реального катодного и анодного материалов литий-ионной батареи. Для этого были определены качественный и количественный составы, а затем изучено совместное выщелачивание катодного и анодного материалов NMC-LTO в различных условиях с использованием серной и соляной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе был использован катодный и анодный материал аккумулятора типа LTO (2.4V, DLG LTO18650-150, 1500 мАч), который был полностью разряжен и механически разобран на составляющие части (металлический корпус, пластиковая оболочка, анодный и катодный материалы, сепаратор). Извлеченные катодный и анодный материалы были высушены при 100°C в течение 2 ч для удаления органического растворителя, ис-

пользуемого в составе электролита. Масса катодного материала — 13.43 г, анодного — 15.87 г.

Анализ состава катодных и анодных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА, волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН-МАКС GVM, Спектрон, Россия). Данный метод не позволяет определять все элементы, входящие в состав анализируемых материалов (напр. литий, кислород), однако, полученная информация о составе является основой для дальнейшего аналитического исследования идентифицированных целевых компонентов. Для анализа были использованы поверхности материалов без отделения их от алюминиевых подложек. Полученные составы приведены в табл. 1, исходя из которой можно сказать, что Li, Ti, Co, Ni и Mn являются основными элементами, входящими в состав исследуемого аккумулятора.

Затем состав катодных и анодных материалов был определен с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (США). Для этого материалы были взяты в соотношении катод : анод = 1 : 1.2 и растворены в 5 моль/л H_2SO_4 и 20 об. % H_2O_2 в соотношении твердое тело : жидкость = 0.010 г/мл, при температуре 80°C в течение 4.5 ч. Полученный состав приведен в табл. 2.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в двугорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной системой контроля температуры (PT1000 — А, точность $\pm 0.2^\circ C$, ULAB, Китай), обратным холодильником и магнитной мешалкой (US-4150D, ULAB, Китай; скорость перемешивания 1000 об/мин). Для изучения эффективности выщелачивания в зависимости от условий проведения процесса были взяты различные концентрации серной (1–5 моль/л; СпектроХим, “х. ч.”) и соляной (1–5 моль/л; Aldosa, “х. ч.”) кислот, перекиси водорода (10–25 об. %; Химмед, 37%), а также различные массовые соотношения твердое тело : жидкость = 0.010–0.030 г/мл для системы H_2SO_4 — H_2O_2 и 0.030–0.100 г/мл для HCl. Катодный и анодный материалы перед растворением были взвешены на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония). Вначале были приготовлены растворы выщелачивания путем смешения бидистиллированной воды с HCl/ H_2SO_4 и H_2O_2 в случае H_2SO_4 . После этого раствор выщелачивания помещали в колбу, а затем загружали катодный и анодный материалы. Реакционную массу выдерживали при температуре (50–90°C), варьируя время проведения процесса (0.25–5 ч). Затем смесь охлаждали, фильтровали и анализировали с помощью метода ИСП-ОЭС.

Степень выщелачивания металлов (L , %) была рассчитана как отношение количества металла в

Таблица 1. Состав поверхности катодного и анодного материалов, определенный методом РФА

Анодный материал		Катодный материал	
элемент	мас. %	элемент	мас. %
Ti	95.32	Co	69.15
Al	2.62	Ni	21.68
P	1.56	Mn	8.53
Ca	0.25	S	0.26
S	0.16	Ti	0.24
Si	0.08	Cl	0.13
Cu	0.02		

Таблица 2. Среднее содержание компонентов в аккумуляторе типа LTO, определенное методом ОЭС-ИСП

Элемент	Li	Ti	Co	Ni	Mn
мас. %	5.40	20.93	19.72	3.20	1.87

полученном растворе выщелачивания к исходному количеству металла:

$$L(\%) = \frac{n_{\text{водн}}}{n_{\text{исх}}} \times 100, \quad (1)$$

где $n_{\text{водн}}$ — количество металла в водной фазе после выщелачивания, а $n_{\text{исх}}$ — исходное количество металла.

Мольная доля вещества (χ_A) была рассчитана как отношение количества вещества А к общему количеству всех веществ, содержащихся в смеси:

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i}, \quad (2)$$

где n_A — количество вещества А, содержащееся в смеси, $\sum_i n_i$ — сумма количества вещества всех компонентов раствора.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве основных параметров, влияющих на ход процесса выщелачивания, были обозначены время протекания процесса, концентрация кислоты, ее избыток по отношению к активному материалу батареи и температура протекания

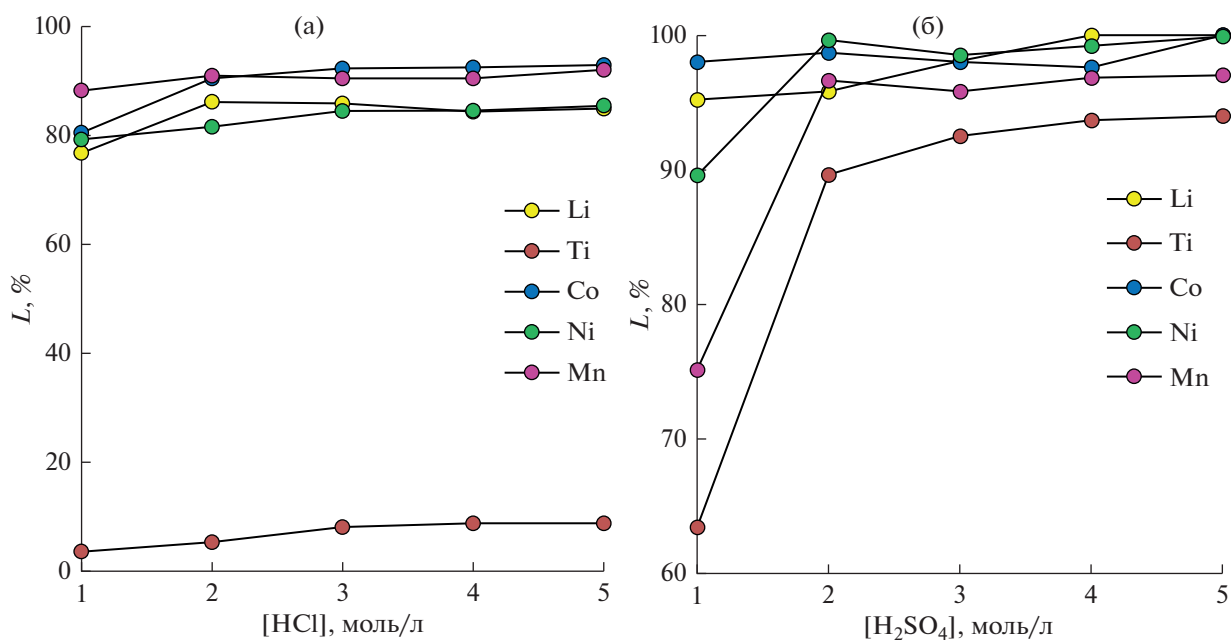


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания от концентрации: (а) – HCl (тв : ж 0.040 г/мл, 5 ч, 80°C), (б) – H₂SO₄ (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 80°C, 20 об. % H₂O₂).

процесса. В случае использования серной кислоты также изучалась добавка перекиси водорода.

Влияние концентрации кислоты на эффективность выщелачивания

На рис. 1 представлены результаты выщелачивания лития, титана, кобальта, никеля и марганца из отработанных материалов ЛТО аккумулятора в зависимости от концентрации соляной и серной кислот в растворе выщелачивания. В обоих случаях с повышением концентрации кислоты степень выщелачивания для всех металлов возросла. Это можно объяснить тем, что более высокая концентрация кислоты способствует протеканию прямой реакции взаимодействия оксидов металлов и кислоты с образованием соответствующих солей, что приводит к более высокой степени выщелачивания.

Как видно из рис. 1а, значительный рост степени выщелачивания для всех элементов происходит на участке от 1 до 3 моль/л соляной кислоты. Тем не менее, по мере роста концентрации соляной кислоты до 5 моль/л незначительный рост степень выщелачивания продолжается и достигает 84.45, 92.56, 84.59 и 90.53% для Li, Co, Ni и Mn, соответственно. Однако степень выщелачивания для Ti не превышает 8.88% даже при 5 моль/л HCl. Это можно объяснить тем, что характер зависимости для титана определяется несколькими параметрами и данный процесс идет поэтапно [21]. На первой стадии взаимодействия идет

по механизму, подчиняющемуся химической реакции:



Однако при достижении концентрации титана в растворе 0.001 моль/л лимитирующей стадией становится диффузия полимерных частиц, образованных из оксохлорида титана, от границы раздела фаз. При этом недостаточная концентрация соляной кислоты ведет к гидролизу оксохлорида титана в слое твердой фазы с выпадением в осадок частиц $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21]. Таким образом, для обеспечения стабильного результата в дальнейших экспериментах использовали раствор 4 моль/л HCl.

Для серной кислоты зависимость имеет схожий характер, однако, уже при концентрации 2 моль/л максимально возможная в данных условиях степень выщелачивания наблюдается для всех элементов за исключением титана и лития (рис. 1б). Концентрации титана и лития в растворе равномерно увеличиваются при возрастании количества кислоты и достигают максимальных значений при 4 моль/л H₂SO₄. Данная концентрация также была выбрана для проведения дальнейших экспериментов.

Столь значительная разница в эффективности выщелачивания титана при переходе от соляной кислоты к серной предположительно также обусловлена большим сродством сульфат-иона к иону Ti(IV) [22].

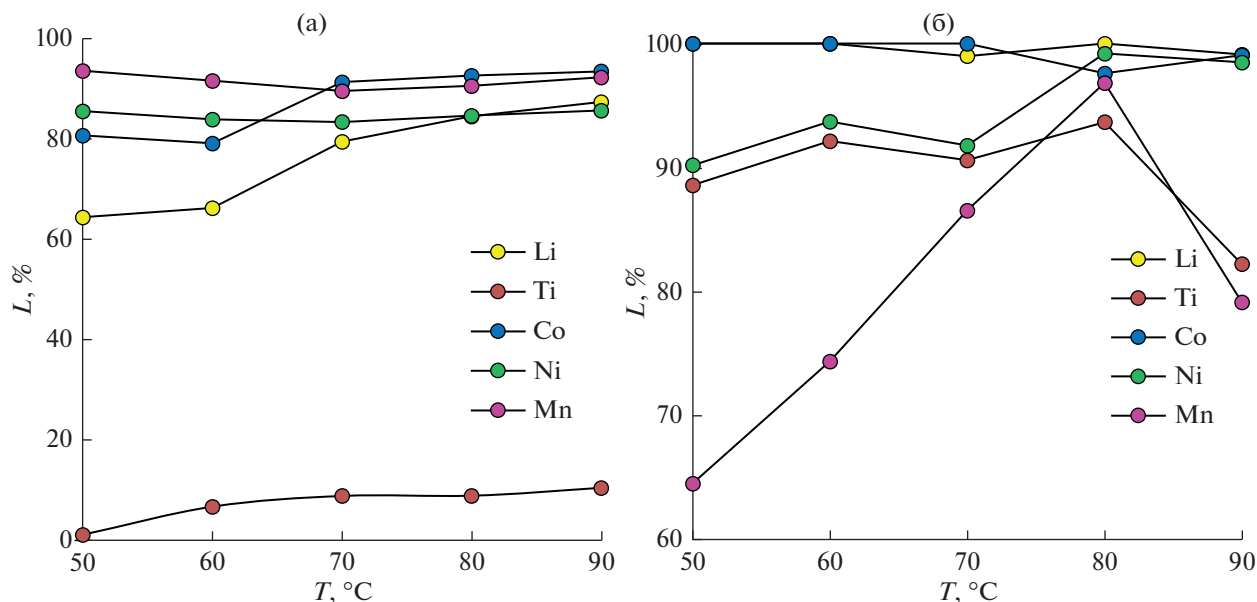
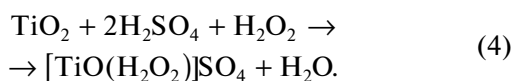


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания от температуры проведения процесса: (а) — HCl (тв : ж 0.040 г/мл, 5 ч, 4 моль/л HCl), (б) — H₂SO₄ (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 4 моль/л H₂SO₄, 20 об. % H₂O₂).

Влияние температуры протекания реакции на эффективность выщелачивания

Температура оказывает большое влияние на процесс выщелачивания. Более высокая температура может увеличить диффузию и энергию столкновения частиц.

На рис. 2 представлены результаты выщелачивания в зависимости от температуры проведения процесса. Для всех элементов с ростом температуры эффективность выщелачивания возрастает как в случае соляной, так и в случае серной кислоты. Однако в случае выщелачивания H₂SO₄ степень выщелачивания титана и марганца падает после 80 °C. Вероятно, снижение эффективности выщелачивания Mn связано с тем, что при 90 °C Mn может окисляться до MnO₂ и выпадать в осадок [23]. Снижение же степени выщелачивания титана, скорее всего, происходит из-за термического разложения перекиси водорода, которая входит в комплекс титана, образуемый при выщелачивании [24]:



Температура также оказала достаточно большое влияние на степень выщелачивания Li соляной кислотой, что связано с моделью выщелачивания, реализуемой в данном случае. Предполагаемый механизм описывается моделью “сжимаемого ядра” [25], а поскольку литий находится в составе смешанного оксида Li₄Ti₅O₁₂, нерастворимые частицы титана препятствуют эффективному выщелачиванию лития.

Влияние концентрации перекиси водорода на эффективность выщелачивания серной кислотой

В данном исследовании H₂O₂ использовалась в качестве восстановителя, зачастую совместно используемым с H₂SO₄, из-за ее высокой способности к восстановлению, низкой стоимости и отсутствия токсичности. На рис. 3 представлены результаты выщелачивания в зависимости от концентрации H₂O₂ в растворе выщелачивания.

При увеличении концентрации H₂O₂ степень выщелачивания для всех элементов, за исключением лития, возрастает. Литий переходит в раствор количественно даже при 10 об. % H₂O₂. В случае Ti, Co, и Mn добавление H₂O₂ оказало более сильное влияние. При увеличении концентрации H₂O₂ с 10 до 20 об. % степень извлечения увеличилась на 17.78, 16.10, 5.14 и 24.57% для Ti, Co, Ni и Mn, соответственно. Это явление может быть объяснено тем, что восстановление Co³⁺ до Co²⁺, Ni³⁺ до Ni²⁺ и Mn⁴⁺ до Mn²⁺ способствует наиболее эффективному растворению данных элементов [23]. Разница в поведении переходных металлов и лития также может быть обусловлена тем, кислород и переходные металлы в LiNiCoMnO₂ связаны ковалентными связями, тогда как литий и кислород связаны ионными связями, которые менее прочные, чем ковалентные связи, что объясняет более эффективное выщелачивание лития по сравнению с переходными металлами [26]. Значительный рост степени выщелачивания при повышении концентрации H₂O₂ в случае титана

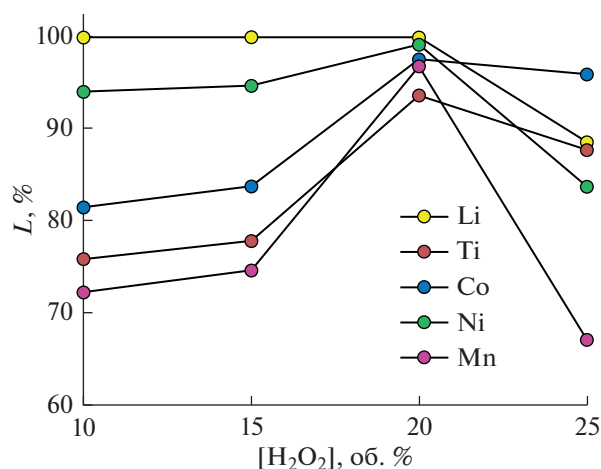


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания от концентрации H_2O_2 (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 80°C, 4 моль/л H_2SO_4).

происходит из-за того, что его механизм растворения подразумевает участие перекиси водорода (уравнение 3) [24].

Однако дальнейшее увеличение концентрации перекиси водорода приводит к значительному спаду эффективности, что, вероятно, связано с ее разложением, так как при высоких концентрациях H_2O_2 процесс выщелачивания протекает более интенсивно, что способствует быстрому и сильному разогреву реакционной массы. Также возможной причиной снижения степени выщелачивания может быть то, что увеличение кон-

центрации H_2O_2 способствует росту степени выщелачивания металла до определенного предела, после которого H_2O_2 изменяет роль восстановителя на роль окислителя [27].

Таким образом, значение концентрации перекиси водорода для дальнейших экспериментов было выбрано равным 20 об. %.

Влияние соотношения твердое тело : жидкость на эффективность выщелачивания

Снижение плотности пульпы (меньшее отношение тв : ж) снижает вязкость системы и, как следствие, снижает сопротивление массопереносу на границе раздела твердое тело—жидкость, что может положительно сказаться на степени выщелачивания. Кроме того, избыточное количество кислоты относительно катодного и анодного материала также положительно влияет на степень выщелачивания. Из рис. 4 видно, что в случае использования соляной кислоты прослеживается незначительное снижение эффективности выщелачивания при увеличении количества твердой фазы.

При использовании серной кислоты данная зависимость имеет более резкий характер. Происходит сильное снижение эффективности уже при соотношении тв : ж 0.020 г/мл. Это связано с наибольшим необходимым избытком раствора выщелачивания, так как в данном случае происходит выщелачивание титана, при этом константа равновесия реакции пропорциональна $[H_2O_2]^5$

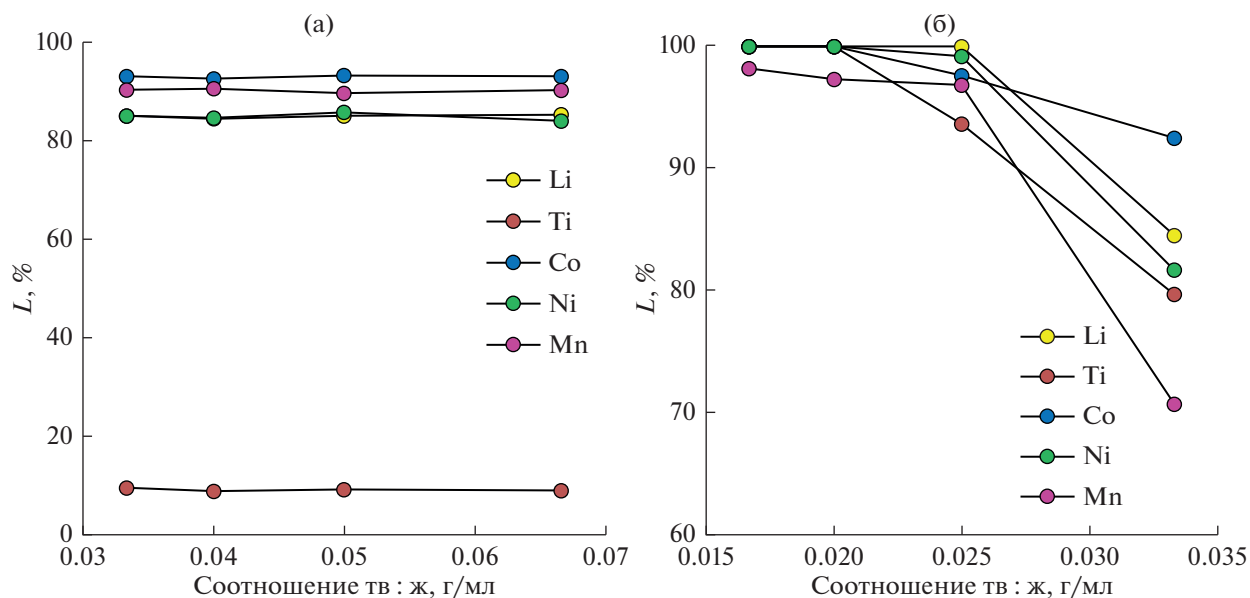


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания от соотношения тв : ж: (а) — HCl (80°C, 5 ч, 4 моль/л HCl), (б) — H_2SO_4 (80°C, 4.5 ч, 4 моль/л H_2SO_4 , 20 об. % H_2O_2).

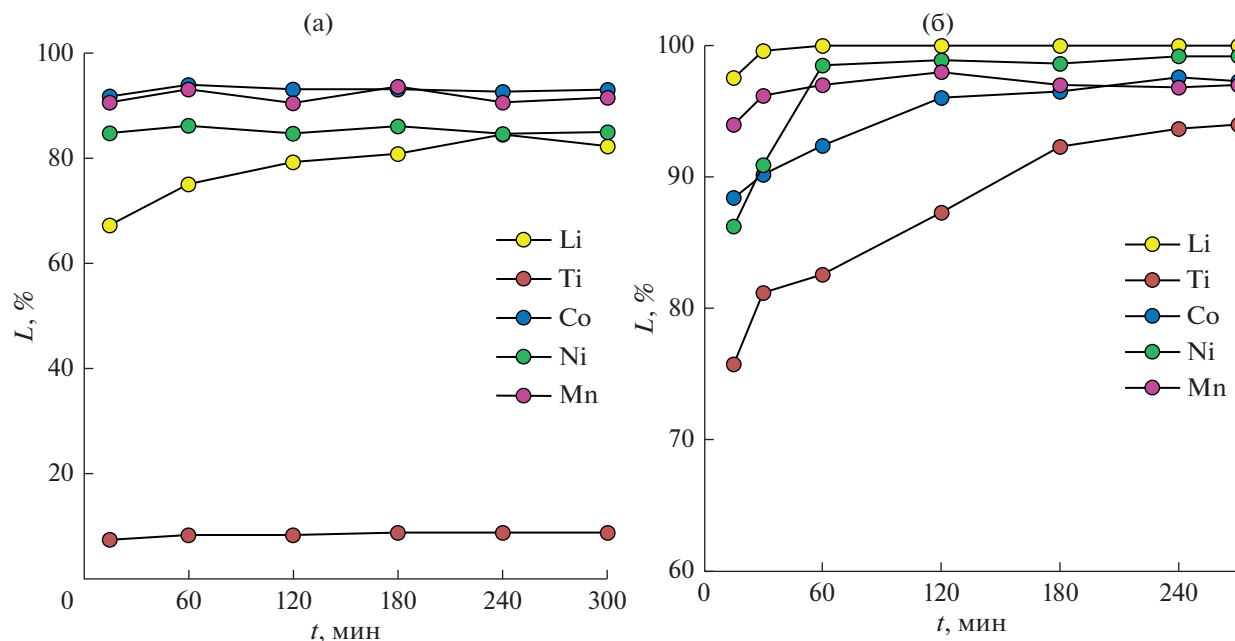


Рис. 5. Зависимость степени выщелачивания от времени: (а) — HCl (80 °C, 4 моль/л HCl, тв : ж 0.067 г/мл), (б) — H₂SO₄ (80 °C, тв : ж 0.025 г/мл, 4 моль/л H₂SO₄, 20 об. % H₂O₂).

и $[H^+]^{14}$, что означает увеличение необходимых количеств H₂O₂ и H⁺ [24].

Для обеспечения наибольшей эффективности протекания процесса и исходя из экономических соображений необходимым соотношением в случае серной кислоты было выбрано соотношение 0.020 г/мл, а в случае соляной кислоты 0.067 г/мл.

Влияние времени протекания процесса на эффективность выщелачивания

На рис. 5 показано, что с увеличением времени проведения процесса эффективность выщелачивания увеличивается. Это объясняется тем, что с увеличением времени выщелачивания все большая площадь поверхности непрореагировавших ядер частиц вступает в реакцию с кислотой. В случае выщелачивания серной кислотой для достижения максимальной эффективности требуется большее время, что, вероятно, связано с растворением титана, влияющим на избыток кислоты в системе.

В обоих случаях после 4 часов эффективность выщелачивания достигает максимума и перестает расти. Примечательно, что в случае использования соляной кислоты наибольшее время выхода на плато требуется для лития, что так же, как и в случае зависимости от температуры, вероятно, связано с тем, что он находится в форме смешанного с титаном оксида Li₄Ti₅O₁₂. Таким образом, наиболее подходящим временем для проведения процесса было выбрано 4 ч в обоих случаях.

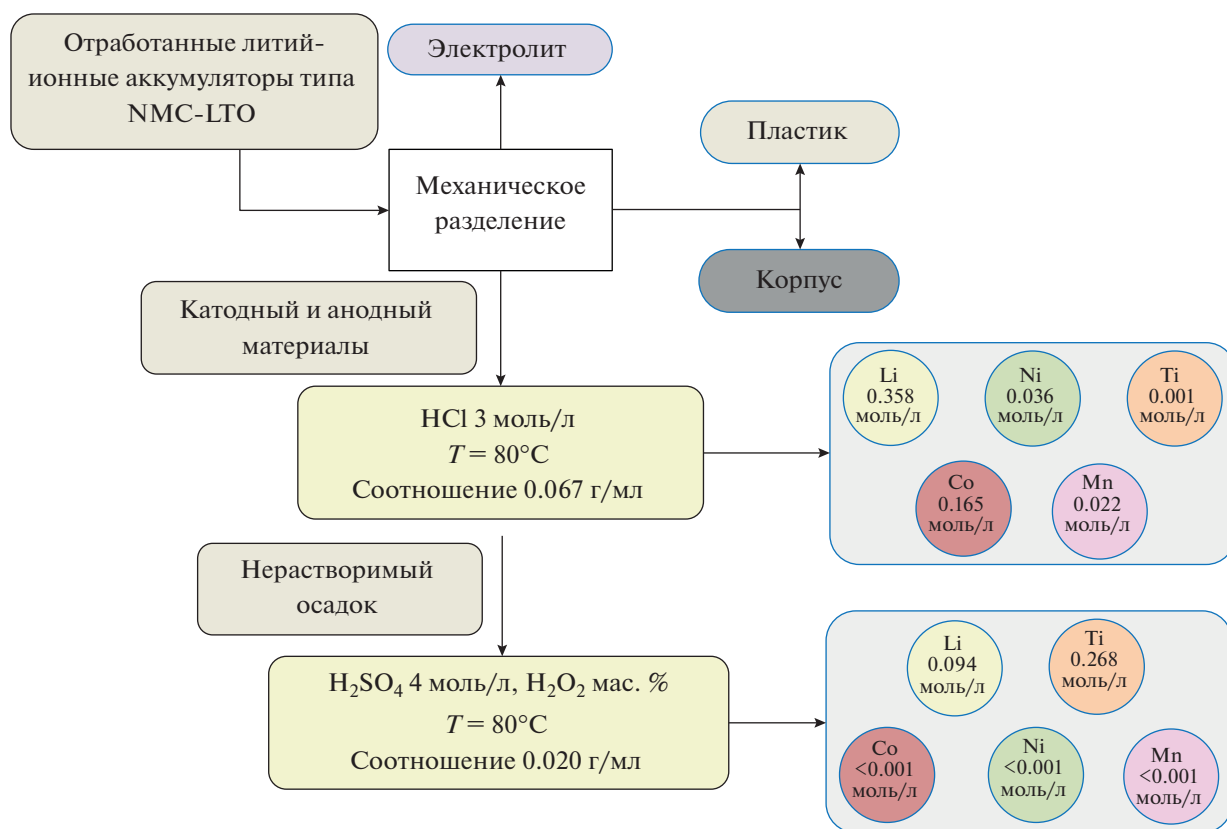
Выделение концентрата титана последовательным выщелачиванием

Поскольку оксид титана, входящий в состав анодного материала, практически не растворим в соляной кислоте вне зависимости от условий, это дает возможность реализовать последовательное двухэтапное выщелачивание. На первом этапе провели выщелачивание в соляной кислоте при концентрации 3 моль/л, температуре 80 °C, соотношении тв : ж 0.067 г/мл в течение 4 ч. Затем вновь провели выщелачивание отфильтрованного осадка с использованием серной кислоты с концентрацией 4 моль/л, температуре 80 °C, соотношении тв : ж 0.020 г/мл в течение 4 ч. Составы растворов после выщелачивания соляной и серной кислотами приведены в табл. 3.

Полученные данные подтверждают полное растворение активного материала. Как видно из результатов, основной примесью титана в растворе серной кислоты выступает литий, поскольку, как упоминалось выше, его полное выщелачивание затруднено нахождением в составе смешанного с титаном оксида. Солянокислый раствор, содержащий ценные переходные металлы, по своему составу схож с уже полученными нами результатами. Так, в работе [28] предложена экстракционная схема разделения Co, Ni, Al, Li и Mn. Сернокислый же раствор выщелачивания, практически не содержащий в своем составе переходных металлов, в дальнейшем может использоваться для экстракционного выделения титана

Таблица 3. Состав растворов после последовательного выщелачивания соляной и серной кислотами

Металл		Li	Ti	Co	Ni	Mn
I ступень HCl 3 моль/л $T = 80^{\circ}\text{C}$ Соотношение 0.067 г/мл	C, моль/л	0.359	0.001	0.165	0.036	0.022
	χ_A	0.616	0.002	0.283	0.061	0.037
II ступень H ₂ SO ₄ 4 моль/л, H ₂ O ₂ 20 об. % $T = 80^{\circ}\text{C}$ Соотношение 0.020 г/мл	C, моль/л	0.094	0.268	<0.001	<0.001	<0.001
	χ_A	0.258	0.738	0.004	<0.001	<0.001

**Рис. 6.** Схема разделения аккумулятора типа NMC-LTO с помощью двухступенчатого выщелачивания соляной и серной кислотами.

высокой чистоты. На основании полученных данных предложена схема разделения (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы была проведено выщелачивание серной и соляной кислотой смеси активного материала литий-ионного аккумулятора с катодом типа NMC и анодом типа LTO. Был установлен качественный и количественный состав исследуемого аккумулятора. На основании каждой из построенных зависимостей были

выбраны условия для достижения наибольшей степени выщелачивания. В случае использования серной кислоты достигается более 97% выщелачивания Co, Ni, Mn, Ti, Li при концентрации серной кислоты 4 моль/л, перекиси водорода 20 об. %, температуре 80°C и соотношении твердое тело : жидкость 0.020 г/мл за 4 ч. Однако, используя соляную кислоту с концентрацией 3 моль/л в качестве выщелачивающего агента при температуре 80°C , при массовом соотношении твердое тело : жидкость 0.067 г/мл за 4 ч для вышеупомянутых элементов, за исключением титана, также дости-

гается высокая степень выщелачивания. При этом, степень выщелачивания титана достигает всего 8,88%. Предложено поэтапное выщелачивание смеси активного материала литий-ионного аккумулятора с использованием соляной, а затем серной кислоты, что упростит дальнейшее экстракционное разделение. Полученные растворы полностью отвечают технологическим требованиям и могут быть в дальнейшем использованы для экстракционного выделения ценных металлов.

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

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2023), Global EV Outlook 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2023>, License: CC BY 4.0;
2. Xuan W., de Souza Braga A., Korbel C., Chagnes A. New Insights in the Leaching Kinetics of Cathodic Materials in Acidic Chloride Media for Lithium-Ion Battery Recycling. *Hydrometallurgy* 2021, 204, 105705, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105705>
3. Liu C., Lin J., Cao H., Zhang Y., Sun Z. Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries in View of Lithium Recovery: A Critical Review. *J. Clean Prod* 2019, 228, 801–813, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>
4. Shishov A., Chromá R., Vakh C., Kuchár J., Simon A., Andruch V., Bulatov A. In Situ Decomposition of Deep Eutectic Solvent as a Novel Approach in Liquid-Liquid Microextraction. *Anal Chim Acta* 2019, 1065, 49–55, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.03.038>
5. Shishov A., Bulatov A., Locatelli M., Carradori S., Andruch V. Application of Deep Eutectic Solvents in Analytical Chemistry. A Review. *Microchemical J.* 2017, 135, 33–38, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.015>
6. 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>
7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *J. Chem Eng. Data* 2006, 51, 1280–1282, <https://doi.org/10.1021/je060038c>
8. 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>
9. Cao J., Chen L., Li M., Cao F., Zhao L., Su E. Two-Phase Systems Developed with Hydrophilic and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Simultaneously Extracting Various Bioactive Compounds with Different Polarities. *Green Chemistry* 2018, 20, 1879–1886, <https://doi.org/10.1039/C7GC03820H>
10. Spathariotis S., Peeters N., Ryder K.S., Abbott A.P., Binnemans K., Riaño S. Separation of Iron(III), Zinc(II) and Lead(II) from a Choline Chloride–Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent by Solvent Extraction. *RSC Adv* 2020, 10, 33161–33170, <https://doi.org/10.1039/D0RA06091G>
11. Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Separation of Platinum Group Metals Using Deep Eutectic Solvents Based on Quaternary Ammonium Salts. *Sep Purif Technol* 2023, 305, 122427, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427>
12. Wazeer I., Hizaddin H.F., Hashim M.A., Hadj-Kali M.K. An Overview about the Extraction of Heavy Metals and Other Critical Pollutants from Contaminated Water via Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *J. Environ Chem Eng* 2022, 10, 108574, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108574>
13. 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>
14. Ku H., Jung Y., Jo M., Park S., Kim S., Yang D., Rhee K., An E.-M., Sohn J., Kwon K. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery Cathode Materials by Ammoniacal Leaching. *J. Hazard Mater* 2016, 313, 138–146, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>
15. Chen H., Gu S., Guo Y., Dai X., Zeng L., Wang K., He C., Dodbiba G., Wei Y., Fujita T. Leaching of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries by Using a Mixture of Ascorbic Acid and HNO₃. *Hydrometallurgy* 2021, 205, 105746, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105746>
16. Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T.M., Inoue K. Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-Ion Secondary Batteries. *Hydrometallurgy* 1998, 47, 259–271, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)
17. Sun L., Qiu K. Vacuum Pyrolysis and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Hazard Mater* 2011, 194, 378–384, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
18. <https://www.kbkeurope.de/Products-Service/LTO-Battery-for-EV-Bus>
19. Mei J., Cheng E.K.W., Fong Y.C. Lithium-Titanate Battery (LTO): A Better Choice for High Current Equipment. In *Proceedings of the 2016 International Symposium on Electrical Engineering (ISEE)*; IEEE, December 2016; pp. 1–4.
20. Bhar M., Ghosh S., Krishnamurthy S., Kaliprasad Y., Martha S.K. A Review on Spent Lithium-Ion Battery Recycling: From Collection to Black Mass Recovery. *RSC Sustainability* 2023, <https://doi.org/10.1039/D3SU00086A>
21. van Dyk J.P., Vegter N.M., Pistorius P.C. Kinetics of Ilmenite Dissolution in Hydrochloric Acid. *Hydrometal-*

- lurgy 2002, 65, 31–36,
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00063-4)
22. *Imahashi M., Takamatsu N.* The Dissolution of Titanium Minerals in Hydrochloric and Sulfuric Acids. *Bull Chem Soc Jpn* 1976, 49, 1549–1553,
<https://doi.org/10.1246/bcsj.49.1549>
23. *Chen W.-S., Ho H.-J.* Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. *Metals (Basel)* 2018, 8, 321,
<https://doi.org/10.3390/met8050321>
24. *Tang W., Chen X., Zhou T., Duan H., Chen Y., Wang, J.* Recovery of Ti and Li from Spent Lithium Titanate Cathodes by a Hydrometallurgical Process. *Hydrometallurgy* 2014, 147–148, 210–216,
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.013>
25. *Nguyen T.H., Lee M.S.* A Review on the Recovery of Titanium Dioxide from Ilmenite Ores by Direct Leaching Technologies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2019, 40, 231–247,
<https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1502668>
26. *Zhao Y., Liu B., Zhang L., Guo S.* Microwave Pyrolysis of Macadamia Shells for Efficiently Recycling Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries. *J Hazard Mater* 2020, 396, 122740,
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122740>
27. *Vieceli N., Benjamasutin P., Promphan R., Hellström P., Paulsson M., Petranikova M.* Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustain Chem Eng* 2023, 11, 9662–9673,
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
28. *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>

УДК 621

МЕСТО ЭНЕРГОДИНАМИКИ В НАУЧНЫХ ОСНОВАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2023 г. И. Н. Дорохов*

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

*e-mail: indorokhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Дано компактное и исчерпывающее толкование основ энергодинамики и показано, что она существенно раздвигает горизонты естествознания и открывает новые пути совершенствования научных основ химической технологии.

Ключевые слова: энергия, система, состояние, смещение, равновесие, силы, потоки

DOI: 10.31857/S004035712305007X, **EDN:** MDTTUC

ВВЕДЕНИЕ

Методологический аппарат химической технологии строится на базе таких дисциплин, как физико-химическая гидродинамика, механика, равновесная термодинамика, термодинамика необратимых процессов (ТНП), тепломассообмен и др. В последнее время наблюдается привлечение идей системного анализа и энергодинамики [1–4]. Особенность энергодинамики состоит в том, что она требует пересмотра ряда положений как равновесной термодинамики, так и термодинамики необратимых процессов (ТНП). Задача настоящего сообщения — дать компактное и в то же время исчерпывающее толкование энергодинамики с целью ее более широкого использования специалистами в области химической технологии.

Термин “энергодинамика” был введен А.И. Вейником [5], научное направление создал и изложил в своих фундаментальных монографиях В.А. Эткин [3, 4]. Энергодинамика — это термодинамика, распространенная на *нестатические* процессы и *любые* формы энергии. Ее объект исследования — *реальные* природные и технологические процессы, а метод — *термодинамический*, т.е. *феноменологический и системный*. Процесс в энергодинамике — это любое пространственно — временное изменение макрофизических свойств объекта исследования, формулируемого как *энергодинамическая система*. Одна из основных сущностей системы состоит в том, она есть нечто большее, чем сумма ее частей.

Универсальной характеристикой энергодинамической системы является энергия, представля-

ющая собой наиболее общую функцию ее состояния. Производные от нее по независимым аргументам определяют все другие свойства системы. Энергия играет роль связующего звена между различными процессами, протекающими в этой системе, — механическими, тепловыми, химическими, электромагнитными, ядерными и т.д. В основе энергодинамики лежит закон сохранения и превращения энергии, не имеющий ограничений. Система в термодинамическом смысле может быть простой или сложной, открытой или закрытой, равновесной или неравновесной, замкнутой или незамкнутой, изолированной или неизолированной и т.п.

Анализ носит *дедуктивный* характер (от общего к частному) и опирается исключительно на подтвержденные опытом данные о природных явлениях, т.е. феноменологию. Системный подход не исключает из рассмотрения те внутренние (скрытые от наблюдателя) *системообразующие связи*, благодаря которым система в целом приобретает новые свойства, которых не было у отдельных ее частей (элементов) и без которых система не может функционировать полноценно [1, 2]. Дедуктивный анализ сложнее для наблюдателя, однако позволяет критически оценивать (верифицировать) результаты *индуктивного* анализа и тем самым приближает его к реальности. Например, энергодинамика не исключает исследования внутренних (в том числе диссипативных) процессов, которыми классическая механика обычно пренебрегает, изучая “консервативные” системы.

Энергодинамическая система отличается от механической. Элементы механической системы — это материальные точки, а элементы энергодина-

мической — это реальные процессы, координатами которых являются материальные носители различных форм энергии — так называемые *энергоносители*. Если в механике обобщенными координатами состояния системы служат координаты положения и скоростей отдельных материальных точек, то в энергодинамике координаты — это числовые характеристики материальных энергоносителей Θ_i и *смещений* R_i их центров относительно равновесия, которые характеризуют систему в целом. Энергия E , является экстенсивной характеристикой системы и представляет собой однозначную функцию экстенсивных координат $E = E(\Theta_i, R_i)$. Например, механический процесс характеризуется в энергодинамике массой и смещением центра масс, тепловой процесс — энтропией и смещением ее центра; химический процесс — количеством компонента и смещением его центра; электростатический процесс — зарядом и смещением его центра и т.д.

Построение механики в курсах теоретической физики тоже принято дедуктивным, но при этом исходят из постулатов однородности и изотропности пространства и однородности времени, а также вариационного принципа наименьшего действия Лагранжа — частного случая более общего принципа наименьшего принуждения Гаусса [6]. Авторы [6] признают, что по отношению к произвольной системе отсчета пространство не является однородным и изотропным. Так, если какое-либо тело не взаимодействует ни с какими другими телами, то это еще не значит, что различные положения и различные ориентации его в пространстве в механическом отношении эквивалентны. Эта неэквивалентность наглядно проявляется, когда речь идет о пространственно неоднородных средах, являющихся анизотропными в силу того, что ряд свойств, зависящих от градиентов каких-либо потенциалов, различен в разных направлениях.

Переход к энергетическим координатам состояния (Θ_i, R_i) , дополненный *аксиомой различности* процессов, с необходимостью приводит к *абсолютной* системе отсчета [1–4]. Понятие энергодинамической системы, свободное от постулатов однородности и изотропности пространства и принципа относительности Галилея, ограниченного прямолинейным и равномерным движением, шире понятия механической системы и делает механическую систему частным случаем энергодинамической. Для энергодинамики механика является “равноправным” представителем наряду с другими, в том числе, немеханическими формами движения материи. Такой взгляд на механику требует не только коррекции всех ее законов, но и позволяет естественным путем доказать принцип наименьшего принуждения в механике, упомянутый выше.

Энергодинамика, являясь последовательно феноменологической теорией, не исходит из модельных представлений о структуре систем и механизме протекающих в них процессов. Для конкретизации ее исходных принципов все необходимые сведения о частных свойствах исследуемых систем (в том числе законы Ньютона, Кулона, Ампера, уравнения состояния, переноса, баланса массы, заряда, импульса, момента импульса и т.д.) она привлекает извне (из опыта) в качестве дополнительных условий однозначности для замыкания ее уравнений. Ее уравнения опираются на формализм дифференциального и интегрального исчисления и математические свойства энергии системы как характеристической функции определенного числа переменных состояния, отражающих количественную и качественную сторону исследуемых форм движения. Поэтому следствия такой теории приобретают характер непреложных истин в пределах применимости условий однозначности, а сама энергодинамика становится *теорией принципов*.

ОБОБЩЕНИЕ ПОНЯТИЙ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Расширение сферы применимости равновесной термодинамики на реальные (неравновесные) процессы выполняется так, чтобы сохранить главное достоинство классической термодинамики — максимум получаемых следствий при минимуме принимаемых допущений. Для этого необходимо обобщение ряда понятий равновесной термодинамики [3, 4]. Ниже приводятся важнейшие из них.

Внешние и внутренние параметры системы. Одни и те же параметры системы (например, объем системы V) могут относиться как к внешним, так и внутренним, что требует уточнения этих понятий. *Внешние параметры* — это параметры, определяющие взаимное положение частей системы или ее положение в целом относительно других тел. Если система как целое движется относительно окружающих тел, т.е. положение центра объема V системы изменяется в пространстве, то этот параметр относится к *внешним*. Тот же объем V следует считать *внутренним* параметром, если система в целом не изменяет своего положения относительно окружающих тел.

Обобщение понятия процесс. Процесс — это *любое пространственно-временное изменение макрофизических свойств объекта исследования*, т.е. последовательность смены состояний системы в сопутствующей системе отсчета от начального состояния, соответствующего равновесию системы.

Равновесие реальной системы. Равновесным считается состояние *реальной* системы, в котором прекращаются любые процессы при отсутствии

причин, их подавляющих. Реальная система, находящаяся под действием внешних силовых полей и имеющая постоянные параметры состояния, называется *стационарной*, если после прекращения действия этих полей она изменяется (релаксирует к равновесию), т.е. различают *полное* и *частичное* равновесие. Разновидностью стационарного состояния является *внешнее* равновесие, характеризующееся прекращением внешнего энергообмена при сохранении пространственной неоднородности системы, а *заторможенное* равновесие — это разновидность стационарного состояния, характеризующегося прекращением внутренних процессов под действием внешних ингибиторов. С принятой точки зрения позиций в природе нет “равновесных процессов”, т.е. все реальные процессы в ней в той или иной мере неравновесны.

Число степеней свободы системы. По Гиббсу число степеней свободы равновесной системы равно числу параметров состояния, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия гетерогенной системы. Однако изменить состояние системы без нарушения ее равновесия невозможно. Поэтому за число степеней свободы реальной (неравновесной) системы принимается число процессов, различимых феноменологически и несводимых к другим процессам, протекающим в системе [3.4].

Уточнение понятия теплоты и работы. Термин “теплота” обычно употребляется в двух смыслах: 1) как функция *процесса*, являющаяся количественной мерой теплообмена и называемой кратко “теплотой процесса”; 2) как функция *состояния*, являющаяся количественной мерой внутренней тепловой энергии и называемой кратко “теплотой тела”. Для первой применяется обозначение Q , а для второй U_T . Для обозначения бесконечно малого приращения любой функции состояния используется знак полного дифференциала d (dU_T), а для элементарных количеств теплоты Q или работы W как функций процесса — знак δ (δW , δQ).

При изучении процессов, связанных с переносом вещества, т.е. энергомассообмена, классическое понимание теплоты и работы как двух единственно возможных способов энергообмена системы с окружающей средой становится ограниченным, т.к. не учитывает массообмен. Поэтому приходится отнести понятия работы и теплоты исключительно к способам энергообмена, не связанным с переносом вещества.

Невозможность считать теплоту и работу формами любого внешнего энергообмена требует введения новых понятий *внутреннего теплообмена* и *внутренней работы*. При этом в связи с рассмотрением сложных систем, совершающих помимо работы расширения другие виды работ, целесообразно обобщить понятие работы как количе-

ственной меры процесса, связанного с преодолением каких-либо сил. Такой “силовой подход” позволяет различать не только термическую, механическую, электрическую магнитную и др. виды работ (в зависимости от природы преодолеваемых сил), но и работу *упорядоченную* и *неупорядоченную* (в зависимости от наличия или отсутствия результирующих этих сил); *внешнюю* и *внутреннюю* (против внешних и внутренних сил); *полезную* и *диссипативную* (против полезных сил и сил рассеяния).

Сделанных обобщений исходных понятий равновесной термодинамики достаточно для создания концептуальной базы новой термодинамики реальных процессов. При этом фундаментом новой термодинамики становятся два нижеследующих принципа.

ПРИНЦИП РАЗЛИЧИМОСТИ РЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Классическая термодинамика, изучающая равновесные процессы, различает их не по причинам, их вызывающим, и не по механизму переноса энергии, а по их *последствиям*, т.е. по особым, феноменологическим отличиям и несводимым к другим изменениям состояния, которые они вызывают. Таковы, в частности, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы. Например, если состояние системы изменяется так, что ее объем $V = \text{const}$, то такой процесс так и называется — изохорический. Такой способ классификации процессов принимается не только для равновесных, но и для реальных процессов. Это предъявляет соответствующие требования к выбору координат реальных процессов. Координата состояния реального процесса — это *параметр состояния, который не изменяется при одновременном изменении других независимых параметров*. Такая классификация вытекает из *аксиомы различимости процессов*: реальные процессы можно различать, пользуясь всем доступным арсеналом экспериментальных средств. Возможность такой классификации представляет собой непреложный факт, подтвержденный всем накопленным опытом становления и развития естествознания человечества и принимается исходной аксиомой термодинамики реальных процессов. С помощью ее обосновывается фундаментальное положение, согласно которому число независимых координат, определяющих состояние любой (равновесной или неравновесной) термодинамической системы равно числу ее независимых процессов [4]. Это положение равносильно тому, что любому независимому процессу соответствует *единственная* независимая координата состояния. Такие координаты в общем случае являются величинами экстенсивными, по-

скольку каждая из них определяет энергию системы — величину экстенсивную.

Данный принцип приводит к двум важным следствиям. Первое касается нахождения необходимого и достаточного числа координат состояния для конкретной исследуемой системы, что позволяет избежать как “недоопределения”, так и “переопределения” ее состояния (что снижает вероятность ошибок в исследованиях реальных процессов). Второе разделяет все реальные процессы исходя из понятия равновесия: в природе есть только два вида процессов — *равномерные и перераспределения*. Первые напоминают выпадение осадков на неровную (в общем) поверхность (рельеф) и характеризуются одинаковым по величине изменением свойств во всех частях системы, т.е. имеют скалярный характер. Вторые — это процессы, подобные перераспределению осадков на неровной поверхности, т.е. имеют направленный (векторный) характер. Другими словами, первые связаны с потоками типа “расход” или “наполнение”, вторые — с направленными потоками. Такое разделение реальных процессов на две категории требует расширения пространства переменных состояния термодинамической системы.

ПРОТИВОНАПРАВЛЕННОСТЬ РЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Из предыдущего принципа вытекает концептуальное положение о существовании в неоднородных системах противоположно направленных процессов, что является причиной появления у системы *новых* свойств. Чтобы в этом убедиться, достаточно представить величину любого экстенсивного параметра системы Θ_i (массы M , энтропии S , электрического заряда Θ_e , импульса P , его момента L и т.п.) интегралами от его локальной $\rho_i = d\Theta_i/dV$ и средней $\bar{\rho}_i = \Theta_i/V$ плотности выражением $\Theta_i = \int_V \rho_i dV = \int_V \bar{\rho}_i dV$. Отсюда непосредственно следует тождество:

$$\int_V [d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt] dV \equiv 0, \quad (1)$$

которое соблюдается только в том случае, если знак скорости какого-либо процесса $d(\rho_i - \bar{\rho}_i)/dt$ противоположен хотя бы в некоторых элементах ее объема dV , т.е. когда эти процессы *противонаправлены*. Такая противонаправленность процессов носит общезначимый характер, т.е. среди процессов, протекающих в пространственно неоднородных системах, *всегда имеются такие, которые вызывают противоположные изменения ее свойств*. Это говорит о существовании естественной *поляризации природы* в самом общем понимании этого слова. Этот принцип можно считать

физическим подтверждением закона единства и борьбы противоположностей. Если свойства энергодинамической системы всюду не отличаются от среднего, то никакие процессы в такой системе невозможны. Противоположности возникают только в результате количественного отличия от среднего значения каких-либо свойств системы. В этом ключ эмерджентности энергодинамической системы. Это свойство присуще всем природным явлениям в большом и малом от микро- до мегамира и является одним из основных принципов мироздания, выполняя роль ограничителя для многочисленных фантазий о существовании в природе материи и антиматерии, частиц и античастиц, положительной и отрицательной энергии, положительных и отрицательных зарядов, темной энергии и темной материи и т.д. и т.п. [4].

РАСШИРЕНИЕ ПРОСТРАНСТВА ПЕРЕМЕННЫХ СОСТОЯНИЯ

В равновесной термодинамике координатами пространства состояний системы являются так называемые *термостатические* экстенсивные переменные Θ_i (масса, объем, число молей компонента, заряд, энергия, энтропия и т.д.), характеризующие систему в целом. Эти скалярные величины служат координатами природных процессов первого типа (*равномерных*). Для описания процессов второго типа (*перераспределения*) необходимы свои экстенсивные координаты, характеризующие неоднородное (внутренне неравновесное) состояние системы в целом, т.е. позволяющие отражать протекание направленных (векторных) процессов.

Природный объект в термодинамике характеризуется массой M и объемом V , для которых, как и других экстенсивных величин, вводится общее обозначение A . Экстенсивной величине A соответствуют интенсивная объемная характеристика $\alpha_v = A/V$ и удельная массовая характеристика $\alpha_m = A/M$, которые удовлетворяют очевидному соотношению $\alpha_v = \rho \alpha_m$, где $\rho = M/V$ — плотность материала объекта. Чтобы пользоваться формализмом дифференциального и интегрального исчисления, предполагается непрерывность производных $\rho = \partial M/\partial V$, $\alpha_v = \partial A/\partial V$ и $\alpha_m = \partial A/\partial M$. Это значит, что природный объект подчиняется *континуальной* (непрерывной) модели *сплошной* среды (в отличие от *корпускулярной* модели), т.е. α_v и α_m принимаются непрерывными функциями радиус-вектора $\mathbf{r}$ точки пространства и времени t [7]. При $A = \Theta_i$ сказанное относится и к энергоносителям Θ_i , для которых $\alpha_{vi} = \rho_i = \partial \Theta_i/\partial V$. Непрерывное (полевое) распределение плотности энергоносителя $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ связано с положением

его центра в объеме V соотношением, аналогичным определению положения центра масс механической системы

$$\mathbf{R} = (1/M) \cdot \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV,$$

т.е.

$$\mathbf{R}_i(\mathbf{r}, t) = (1/\Theta_i) \cdot \int_V \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} dV, \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Среднее его значение, соответствующее равновесию системы, имеет вид

$$\bar{\mathbf{R}}_i = (1/\Theta_i) \cdot \int_V \bar{\rho}_i(t) \mathbf{r} dV, \quad (3)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точки объема V в системе отсчета внешнего наблюдателя. Вычитая (3) из (2), получаем отклонение системы в целом от равновесия i -го рода, т.е. так называемое *смещение* $\Delta \mathbf{R}_i = (\mathbf{R}_i - \bar{\mathbf{R}}_i)$. При этом за координату системы как целого принимаем произведение

$$\mathbf{Z}_i = \Theta_i (\mathbf{R}_i - \bar{\mathbf{R}}_i) = \int_V (\rho_i - \bar{\rho}_i) \mathbf{r} dV, \quad (4)$$

которое, если положить $\bar{\mathbf{R}}_i = 0$, переходит в $\mathbf{Z}_i = \Theta_i \mathbf{R}_i$, что соответствует переносу начала системы отсчета наблюдателя в положение равновесия. Например, для механической системы $\mathbf{Z}_m = M \mathbf{R}_m$ — вектор смещения центра масс от положения механического равновесия, в которой $\mathbf{R}_m = 0$. Из (4) видно, что координаты неоднородности $\mathbf{Z}_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) определены интегральным оператором по объему индивидуальной области V и относятся к классу обобщенных функций со специальными свойствами [8–10]. В отличие от однородных обобщенных функций равновесной термодинамики, эта функция позволяет описывать неоднородные (внутренне неравновесные) системы благодаря двум характерным свойствам: 1) неаддитивность по отношению к объему V области в силу зависимости средней плотности $\bar{\rho}_i$ от V для неоднородной системы $\bar{\rho}_i = \bar{\rho}_i(V)$; 2) $\mathbf{Z}_i \rightarrow 0$ при $V \rightarrow 0$ ($\rho_i \rightarrow \bar{\rho}_i$). Это значит, что самопроизвольные природные процессы релаксации соответствуют самопроизвольному обращению в нуль экстенсивных параметров $\mathbf{Z}_i$, так что для характеристики диссипативных процессов излишне прибегать к понятию энтропии и принципу ее возрастания. Параметр неоднородности $\mathbf{Z}$ есть функция области $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}(V)$, а определяющий ее интеграл следует понимать не как интеграл Римана, а как интеграл Лебега по подобластям V с различными значениями $\bar{\rho}_i = \bar{\rho}_i(V)$. Обобщенная $\mathbf{Z}$ — функция играет роль, аналогичную дельта-функции Дирака в теоретической физике, построен-

ной на понятии функции области. Последняя была введена Дираком с целью “легализации” понятия точечной массы и точечного заряда. Обобщенная $\mathbf{Z}$ — функция и ее дифференциал $d\mathbf{Z}$ вводятся для “легализации” понятия “равновесного” или неравновесного процессов, а также скрытых процессов преобразования энергии в неоднородных (внутренне неравновесных) средах.

ОБОБЩЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ГИББСА

Фундаментальное уравнение Гиббса, выражает объединенное первое и второе начала термодинамики равновесных открытых систем

$$dE = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (5)$$

$$(k = 1, 2, \dots, K),$$

где внешний энергообмен учитывается теплообменом TdS , работой расширения (сжатия) pdV и многокомпонентным массообменом $\sum_k \mu_k dN_k$.

При учете других возможных видов внешнего энергообмена это уравнение переходит в общее уравнение энергообмена равновесной открытой *поливариантной* системы:

$$dE = \sum_i \Psi_i d\Theta_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (6)$$

где $\Psi_i = \partial E / \partial \Theta_i$ — обобщенные потенциалы.

Представим себе систему, которая в квазиравновесном состоянии пополняет свою энергию “ n ” независимыми способами (путем теплообмена, массообмена, работы и т.д.). Тогда ее равновесное состояние определяется (согласно принципу различимости процессов) “ n ” независимыми термостатическими координатами Θ_i . При отклонении от состояния равновесия она будет обладать в общем случае “ n ” дополнительными степенями свободы, обусловленными протеканием в ней векторных процессов релаксации. В соответствии с принципом различимости ее состояние в данном случае представляет собой набор значений “ n ” скалярных Θ_i и “ n ” векторных экстенсивных координат $\mathbf{Z}_i$, определенных выше. Этого достаточно, чтобы записать полный дифференциал энергии системы как функции этих переменных $E = E(\Theta_i, \mathbf{Z}_i)$ в виде

$$dE = \sum_i (\partial E / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_i (\partial E / \partial \mathbf{Z}_i) d\mathbf{Z}_i. \quad (7)$$

Поскольку производные от одних параметров состояния (в данном случае энергии E) по другим (Θ_i и $\mathbf{Z}_i$) также являются параметрами состояния, то, обозначая их соответственно

$$\bar{\Psi}_i \equiv (\partial E / \partial \Theta_i); \quad \mathbf{X}_i \equiv -(\partial E / \partial \mathbf{Z}_i), \quad (8)$$

получаем основное соотношение термодинамики неоднородных систем в форме тождества

$$dE \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

Это тождество представляет собой обобщение фундаментального уравнения Гиббса (6) на неоднородные системы. Оно есть результат учета совместного влияния на состояние системы двух пар “глобальных” (для системы в целом) сопряженных переменных Ψ_i, Θ_i и $\mathbf{X}_i, \mathbf{Z}_i$. В сравнении с (6) уравнение (9) содержит удвоенное число переменных состояния, что отражает наличие у пространственно распределенных сред дополнительных степеней свободы, связанных с векторными процессами (перераспределения).

В однородных системах, где $\mathbf{Z}_i = 0$, а интенсивные переменные (абсолютная температура T , давление p , химические потенциалы μ_k и т.д.) не зависят от пространственных координат $\mathbf{r}$, уравнение (9) переходит в уравнение Гиббса (6), где $\Theta_i = S, -V, M_k$ и т.д., а параметры $\bar{\Psi}_i$ переходят в Ψ_i . Иного рода члены второй суммы выражения (9), соответствующие процессам перераспределения. Смысл их проясняется, если учесть, что выведение системы из состояния внутреннего равновесия требует затраты определенной работы. Тогда, сопоставляя эту работу с общим определением элементарной работы i -го рода W_i как произведения результирующей $\mathbf{F}_i$ сил i -го рода на вызванное ею перемещение $d\mathbf{r}$ объекта ее приложения, можно записать

$$\delta W_i = \mathbf{F}_i d\mathbf{r}_i = (\mathbf{F}_i / \Theta_i) \Theta_i d\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i. \quad (10)$$

Видно, что термодинамические силы $\mathbf{X}_i$ представляют собой результирующую движущую силу процесса совершения полезной работы, отнесенную к единице переносимой величины $\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i / \Theta_i$. Это значит, что силы $\mathbf{X}_i$ аналогичны удельным массовым, объемным, поверхностным и т.п. силам в их обычном (ньютоновском) понимании.

Обобщение (9) соотношения Гиббса (6) свидетельствует о том, что все реальные системы, являясь неоднородными, относятся к так называемым *сложным* системам [11]. В них каждая i -я форма неравновесного энергообмена, будь то теплообмен, массообмен или работа, вызывает изменения состояния *двоякого* рода. Так, неравномерная объемная деформация порождает не только изменение плотности системы в целом (что характеризуется членом $p dV$), но и перераспределение плотности в пространстве системы, т.е. изменения состояния, характерные для процесса выравнивания давления (“барической релаксации”) или, напротив, перекачки газа из одной части системы в другую, что характеризуется членом $\mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i$. Аналогичным образом, неравномерный нагрев системы вызывает не только повышение

средней температуры (что характеризуется членом $T dS$), но и перераспределением энтропии по системе (что наблюдается при термической релаксации или работе тепловых насосов и характеризуется членом $\mathbf{X}_s d\mathbf{Z}_s$). По тем же причинам в соотношениях (7) и (9) наряду с членами $\mu_k dN_k$ являются члены $\mathbf{X}_k d\mathbf{Z}_k$, описывающие процессы смесеобразования или разделения смесей (в том числе процессы диффузии или диализа). Иными словами, неоднородная система совершает наряду с работой *расширения* другие виды работ (называемые обычно полезными внешними или техническими).

Для характеристики скорости протекания упомянутых выше процессов, достаточно перейти в соотношении (9) к полным производным от энергии системы E по времени t :

$$dE/dt \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i/dt - \sum_i \mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i/dt, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

Скорость равномерного пополнения системы энергией определяется слагаемыми $\bar{\Psi}_i d\Theta_i/dt$, в которых производные $d\Theta_i/dt$, представляют *скалярный* поток энергоносителя $\mathbf{J}_i \equiv d\Theta_i/dt$ (типа равномерного выпадения осадков на поверхность с неровным рельефом). Слагаемые $\mathbf{X}_i d\mathbf{Z}_i$ представляют скорость пополнения системы энергией за счет работы сил $\mathbf{X}_i$ на перемещениях $d\mathbf{Z}_i$ согласно соотношению (10). Им соответствует *векторный* поток $\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt$ (направленный поток через ориентированные участки поверхности). Скалярный поток соответствует представлению о потоке как количестве k -го вещества, заряда и т.п., проходящего в единицу времени через всю контрольную поверхность f , и имеет размерность кг/с, м³/с, Кл/с и т.д. Векторные потоки $\mathbf{J}_i$ согласно с выражением (9) представляет собой произведение переносимой полевой величины Θ_i на скорость $\mathbf{w}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ ее переноса относительно начального положения центра этой величины

$$\mathbf{J}_i = d\mathbf{Z}_i/dt = \Theta_i \mathbf{w}_i = \Theta_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}), \quad (12)$$

где $\mathbf{r}_i$ — координата центра величины Θ_i относительно системы отсчета внешнего наблюдателя, $\mathbf{v}_i$ — скорость смещения (переноса) системы относительно равновесия; $\mathbf{v}$ — локальная скорость движения элементов системы. Из (12) видно, что поток $\mathbf{J}_i$ напоминает селевой поток (поток лавины или движение смещающейся снежной массы в целом). Объемная плотность этого потока $\mathbf{j}_i \equiv \partial \mathbf{J}_i / \partial V$ являющегося потоком смещения $\mathbf{J}_i$ в единице объема системы, определяется выражением

$$\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{w}_i \quad (13)$$

т.е. имеет ту же размерность и тот же смысл, что и величина удельного скалярного потока $\mathbf{j}_i = \partial \mathbf{J}_i / \partial f$, т.е. отнесенного к единице площади контрольной поверхности f .

Видно, что термодинамические силы (как удельные движущие силы процесса переноса материального энергоносителя) и соответствующие им потоки вводятся в качестве исходных понятий без привлечения громоздких уравнений баланса массы, заряда, импульса и производства энтропии, уравнений для кинетической и потенциальной энергии, как это принято в неравновесной термодинамике [12–22]. Стало возможным обнаружить новые, неизвестные до сих пор виды сил: силы избирательного массообмена, силы лучистого энергообмена, гироскопические силы, силы продольного магнитного поля, а также вскрыть решающую роль гравитационных сил в природе [4]. Итак, соотношения (9) или (11), описывающие состояние неравновесной системы в пространстве переменных Θ_i и $\mathbf{Z}_i$, по-существу, представляют собой обобщенное уравнение сохранения энергии для реальных природных и технологических процессов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

При переходе от термостатики к энергодинамике пространство координат системы в виде термостатических переменных Θ_i дополняется параметрами неоднородности $\mathbf{Z}_i$, порождаемыми смещениями $\mathbf{R}_i$ центров этих параметров относительно равновесного состояния. Описание смещения $\mathbf{R}_i$ ведется в координатах $\mathbf{r}$ и скоростей $\mathbf{v}$ материальных точек. Тем самым состояние энергодинамической системы задается на пространстве как скалярных Θ_i , так и векторных $\mathbf{Z}_i$ величин. Обобщенной характеристикой такой системы служит скалярная функция состояния – ее энергия $E(\Theta_i, \mathbf{Z}_i)$. По существу, энергодинамическая система порождается объединением двух систем – термостатической и механической, а усложнение структуры обусловлено строением параметров неоднородности $\mathbf{Z}_i$.

Классификация реальных процессов. Если записать полный дифференциал $\mathbf{Z}_i = \mathbf{Z}_i(\Theta_i, \mathbf{R}_i)$ в абсолютной системе отсчета $d\mathbf{Z}_i = \mathbf{R}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{R}_i$, то, во-первых, это разложение соответствует разложению всех процессов на равновесные и неравновесные. Во-вторых, оно разделяет процессы по типу связанного с ними движения. Действительно, представим дифференциал смещения $d\mathbf{R}_i$ в виде суммы произведения скаляра R_i на единичный вектор $\mathbf{e}_i$ в направлении удлинения вектора

$\mathbf{R}_i$, и дифференциала $d\mathbf{e}_i$ как векторного произведения $d\mathbf{e}_i = d\varphi_i \times \mathbf{e}_i$, где φ_i – угол поворота вектора $\mathbf{e}_i$. В результате получим

$$d\mathbf{Z}_i = \mathbf{R}_i d\Theta_i + \Theta_i d\mathbf{S}_i + \Theta_i R_i [d\varphi_i \times \mathbf{e}_i], \quad (14)$$

где $\mathbf{S}_i = \mathbf{e}_i \mathbf{R}_i$ – вектор удлинения смещения $\mathbf{R}_i$. Соотношение (14) описывает неоднородную термодинамическую систему в целом, где полный дифференциал функции $\mathbf{Z}_i$ отражает протекание в ней трех групп независимых процессов: *равномерных* $d\Theta_i$, *перераспределения поступательного* $d\mathbf{S}_i$ и *перераспределения вращательного* $d\varphi_i$ (или *переориентации*). Введение экстенсивных переменных Θ_i , $\mathbf{S}_i$, φ_i принципиально отличает энергодинамику как от классической термодинамики, так и ТНП, в которых состояние системы определяется исключительно набором термостатических переменных Θ_i , т.е. параметры неоднородности отсутствуют.

Из (14) видно, что энергия E системы, как функция ее состояния, в общем случае становится функцией трех независимых аргументов $E = E(\Theta_i, \mathbf{S}_i, \varphi_i)$, а ее полный дифференциал выражается как

$$dE = \sum_i (\partial E / \partial \Theta_i) d\Theta_i + \sum_i (\partial E / \partial \mathbf{S}_i) d\mathbf{S}_i + \sum_i (\partial E / \partial \varphi_i) d\varphi_i \quad (15)$$

или с учетом обозначений:

$$(\partial E / \partial \Theta_i) \equiv \bar{\Psi}_i, \quad (\partial E / \partial \mathbf{S}_i) \equiv \mathbf{F}_i, \quad (\partial E / \partial \varphi_i) \equiv \mathbf{M}_i,$$

принимает вид тождества:

$$dE \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i + \sum_i \mathbf{F}_i d\mathbf{S}_i + \sum_i \mathbf{M}_i d\varphi_i, \quad (16)$$

где $\bar{\Psi}_i$, $\mathbf{F}_i$, $\mathbf{M}_i$ – интенсивные характеристики процессов равномерных, перераспределения и переориентации соответственно, а именно: $\bar{\Psi}_i$ – усредненный обобщенный потенциал (абсолютная температура T , давления p , химический потенциал μ_k , электрический φ , гравитационный ψ_g и др. потенциалы); $\mathbf{F}_i$ – силы в их обычном (ньютонском) понимании; $\mathbf{M}_i$ – моменты этих сил (частные производные от скалярных функций по векторным аргументам являются градиентами). С введением времени t в качестве физического параметра тождество (16) приводится к виду, содержащему полные производные по времени от всех параметров состояния:

$$dE/dt \equiv \sum_i \bar{\Psi}_i d\Theta_i/dt + \sum_i \mathbf{F}_i \mathbf{v}_i + \sum_i \mathbf{M}_i \omega_i, \quad (17)$$

где $\mathbf{v}_i \equiv \mathbf{e}_i R_i/dt$ – поступательная скорость переноса центра энергоносителя Θ_i ; $\omega_i \equiv d\varphi_i/dt$ – угловая скорость переориентации (или вращения) системы в целом. В частном случае, когда параметр

Θ_i имеет смысл массы системы, величины $\mathbf{v}$ и $\boldsymbol{\omega}$ характеризуют линейную и угловую скорость смещения массы (аналогично массе селевого потока или потока лавины).

Из соотношения (17) видно, что в каждый фиксированный момент времени t неоднородную термодинамическую систему можно представить как идеальное “*мгновенно твердое*” тело, у которого скорость любой точки складывается из поступательной скорости $\mathbf{v}_i$ и угловой скорости $\boldsymbol{\omega}_i$ вращения вокруг мгновенного центра инерции этого тела. Авторы [6] отмечают, что перенос начала координат наблюдателя в центр инерции механической системы предпочтителен для анализа системы в целом. Энергодинамика идет дальше и переносит начало координат наблюдателя в равновесное или стационарное состояние термодинамической системы. Такое рассмотрение системы в целом, в которой действуют обобщенные силы и потоки, предпочтительнее, когда надо избежать излишнего переопределения механической системы параметрами состояния элемента сплошной среды, что затрудняет решение поставленной задачи. Для решения задач в такой постановке необходим соответствующий математический аппарат, позволяющий описывать процессы не только *переноса*, но и *преобразования* энергии.

Расширение пространства переменных с введением векторных координат смещения $\mathbf{R}_i$ (или пары $\mathbf{S}$ и $\boldsymbol{\Phi}_i$) отражает не только количественные, но и качественные изменения различных форм энергии. Протекание в системах наряду со скалярными процессами (с координатами Θ_i) векторных процессов (с координатами $\mathbf{R}_i$) означает, что в таких системах совершается как *неупорядоченная* W^u , так и *упорядоченная* W^e работа (соответственно). Необратимость реальных процессов, связанная с диссипацией энергии (т.е. способностью к совершению неупорядоченной работы), проявляется в скаляризации процесса, т.е. утрате им векторной природы. Появляется возможность различать процессы *энергопереноса* (переноса энергии между телами в одной и той же форме) и процессы *энергопревращения* (превращения энергии из одной формы в другую), что связано с совершением неупорядоченной и упорядоченной работы.

Глобальная и локальная форма обобщенного закона сохранения энергии. Переход от глобальной формы (17) обобщенного закона сохранения энергии к его локальной формулировке для любого элемента сплошной среды (континуума) требует обоснования. Известно, что математическая модель сплошной среды базируется на трех постулатах: 1) сплошность (или непрерывность) материальной среды; 2) евклидова метрика пространства; 3) абсолютность времени. Рабочим

инструментом такой модели служит математическая теория скалярных, векторных и тензорных полей, используемых для описания пространственных распределений параметров состояния сплошной среды [7].

Математический аппарат термодинамики необратимых процессов строится на математической модели механики сплошной среды, дополненной фундаментальным соотношением равновесной термодинамики — уравнением Гиббса (5) [12–16]. Существенным ограничением такого подхода является допущение о локальном равновесии (гипотеза локального равновесия), т.е. о справедливости всех понятий равновесной термодинамики для элементарного объема континуума. При этом соотношение Гиббса (5) записывается относительно изменения энтропии S

$$dS = T^{-1}dE + T^{-1}pdV + T^{-1}\sum_k \mu_k dN_k, \quad (18)$$

после чего вводится время t как параметр и переходят к скорости изменения энтропии dS/dt . На основе 2-го закона термодинамики при движении к равновесию адиабатически изолированной системы ее энтропия S возрастает $dS/dt > 0$ и в состоянии равновесия достигает максимума $S_0 = S_{\max}$. Если параметры системы $x_1, x_2, \dots, x_n$ отличаются от своих равновесных значений $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{n0}$ на величину $\alpha_i = x_i - x_{i0}$, то естественно предположить, что отклонение энтропии S от S_0 является функцией параметров α_i :

$$S_0 - S = \Delta S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n).$$

На основе этого скорость роста энтропии (“производство энтропии”) представляется в виде [12]

$$dS/dt = \sum_i (\partial S / \partial \alpha_i) (d\alpha_i / dt) = \sum_i X_i J_i, \quad (19)$$

где $X_i = \partial S / \partial \alpha_i$ и $J_i = d\alpha_i / dt$ термодинамические силы и потоки. Однако, при этом выражения для потоков и сил оказываются неоднозначными [4], а сама процедура их определения, связанная с привлечением уравнений баланса массы, импульса и энергии материальной системы, громоздка и трудоемка [13–22].

В энергодинамике математический аппарат строится аналогично, но теперь уже путем объединения модели сплошной среды с обобщенным уравнением сохранения энергии (17), что позволяет учитывать неоднородность системы в любом элементарном объеме системы. Первая особенность такого подхода состоит в том, что, как отмечалось выше, отпадает процедура поиска выражений для термодинамических потоков и сил через производные энтропии, поскольку они изначально присутствуют в исходном энергетическом соотношении (17). Во-вторых, надо учи-

тивать, что энергия — экстенсивная характеристика термодинамической системы в целом. В связи с этим необходимо уточнить смысл, который вкладывается в понятие локальной энергии сплошной среды и дифференциальное уравнение баланса этой величины.

Впервые дифференциальную форму баланса энергии E предложил Н. Умов (1873) [23]

$$\rho \, de/dt + \nabla \mathbf{j}_e = 0, \quad (20)$$

а баланса энтропии S — Г. Яуман (1911) [24]

$$\rho \, ds/dt + \nabla \mathbf{j}_s = \sigma_s, \quad (21)$$

где $e = dE/dM$ — удельная энергия; $s = dS/dM$ — удельная энтропия; $\mathbf{j}_e$ — плотность субстанционального потока энергии; $\mathbf{j}_s$ — плотность субстанционального потока энтропии; σ_s — плотность источника энтропии (скорость возникновения энтропии в единице объема системы); ρ — плотность сплошной среды.

И. Дьярмати (1974) обобщил подход к составлению дифференциальных уравнений для экстенсивных свойств сплошной среды в ТНП [15]. Он допустил, что сплошная среда может характеризоваться экстенсивными свойствами, такими как энергия или ее энергоносители. Если некоторая экстенсивная полевая величина A с удельной характеристикой $\alpha_m = \partial A/\partial M$ непрерывно распределена в материале континуума, занимающего объем V , ограниченный замкнутой поверхностью f , и плотность материального континуума есть ρ то полное изменение этой величины

$$A = \int_V \alpha_v dV$$

в объеме V в зависимости от времени t

$$dA/dt = \frac{d}{dt} \int_V \alpha_v dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho \alpha_m dV \quad (22)$$

может быть вызвано двумя причинами: 1) потоком величины A внутрь объема V или из него через поверхность f ; 2) уменьшением или увеличением величины A внутри объема V в связи с существованием во внутренних элементах континуума источников или стоков величины A . Эти два положения лежат в основе уравнения баланса величины A в самом общем виде. В зависимости от того, какое описание выбирается (пространственное или материальное), получается соответственно *локальная* (эйлерова) или *материальная* (лагранжева) форма уравнения баланса величины A .

Локальное (пространственное) уравнения баланса. В данном случае нас интересует, что происходит в разные моменты времени в данной геометрической точке пространства, связанного с системой отсчета наблюдателя, т.е. наше внимание концентрируется на точке пространства, в которую

приходят разные частицы движущейся сплошной среды. В этом случае объем V , для которого необходимо выразить изменение величины A , покоится в пространстве. Для такого способа наблюдения соотношение (22) принимает вид

$$dA/dt = \frac{d}{dt} \int_V \rho \alpha_m dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \alpha_m) dV, \quad (23)$$

т.е. интегрирование проводится по элементам dV фиксированного объема V пространства. Каждая геометрическая точка пространства внутри объема V характеризуется расходом величины A в виде направленного потока $\mathbf{J}_a^0$, который называется *локальной плотностью потока* величины A и определяется как

$$\mathbf{j}_a^0 = \rho \alpha_m \mathbf{v}_a = \alpha_v \mathbf{v}_a, \quad (24)$$

где $\mathbf{v}_a$ — скорость переноса A элементами сплошной среды. Численно этот поток равен количеству величины A , проходящему через единицу площади поверхности, нормальной к вектору $\mathbf{v}_a$. Если обозначить плотность внутреннего источника A через σ_a , и принять во внимание оба упомянутых выше исходных положения, то интегральная форма уравнения баланса локального типа принимает вид

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \alpha_m) dV = - \oint_f \mathbf{j}_a d\mathbf{f} + \int_V \sigma_a dV, \quad (25)$$

где $d\mathbf{f} = \mathbf{n}df$ — векторный элемент поверхности, величина которого равна df , а направление определяется внешней нормалью. Преобразуем поверхностный интеграл справа в объемный по формуле Остроградского—Гаусса

$$\oint_f \mathbf{j}_a^0 d\mathbf{f} = \int_V \nabla \mathbf{j}_a^0 dV$$

тогда уравнение (25) можно представить в виде:

$$\int_V \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \alpha_m) dV + \nabla \mathbf{j}_a^0 - \sigma_a \right) = 0. \quad (26)$$

В силу произвольности фиксированного объема V из (26) следует равенство нулю подынтегрального выражения, т.е.

$$\begin{aligned} \partial (\rho \alpha_m) / \partial t + \nabla \mathbf{j}_a^0 &= \sigma_a \\ \text{или } \partial \alpha_v / \partial t + \nabla (\alpha_v \mathbf{v}_a) &= \sigma_a. \end{aligned} \quad (27)$$

Полученное дифференциальное уравнение (27) называется *локальной формой дифференциального уравнения баланса* для полевой величины A . Из него следует локальная форма баланса массы континуума в отсутствии источников ($\sigma_a = 0$), для чего надо положить $\alpha_m = 1$ и $\mathbf{j}_a^0 = \rho \mathbf{v}$. В результате из (27) получаем

$$\partial \rho / \partial t + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (28)$$

Заметим, что в каждой геометрической точке фиксированного объема V помимо потока массы континуума $\mathbf{j}_a^0 = \rho \mathbf{v}$ определяется и поток свойства A этого континуума $\mathbf{j}_a^0 = \rho \alpha_m \mathbf{v}_a = \alpha_v \mathbf{v}_a$. Это полезно иметь в виду, когда речь идет о таких абстрактных экстенсивных свойствах, как энергия E , энтропия S и т.п.

Субстанциональное (материальное) уравнение баланса. В этом случае система координат наблюдателя связана с частицами сплошной среды. Она как бы “вморожена” в среду и деформируется вместе с ней. Все точки сплошной среды покоятся относительно подвижной (сопутствующей) системы координат. Это значит, что субстанциональный поток массы равен нулю $\mathbf{j} = 0$. Если сравнить субстанциональный поток массы $\mathbf{j}$ и его локальный поток $\mathbf{j}_0$ относительно внешней системы координат, то должно выполняться очевидное условие

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}^0 - \rho \mathbf{v} \equiv 0. \quad (29)$$

Однако, из этого не следует, что при субстанциональном описании обращается в нуль плотность потока любого экстенсивного свойства A :

$$\mathbf{j}_a = \mathbf{j}_a^0 - \rho \alpha_m \mathbf{v} = \rho \alpha_m (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}) = \alpha_v (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}). \quad (30)$$

При $A = M$ величина $\mathbf{j}_a$ становится плотностью потока массы $\mathbf{j}_a^0$ и соотношение (29) обращается в нуль, что соответствует уравнению (28).

При субстанциональном описании в сопутствующей системе координат выделенный объем материальной среды V движется вместе со средой, т.е. $V = \text{const}$, $M = \text{const}$ и $\rho = \text{const}$, поэтому соотношение (22) принимает вид

$$dA/dt = \frac{d}{dt} \int_V \rho \alpha_m dV = \int_V \rho (d\alpha_m/dt) dV. \quad (31)$$

Принимая во внимание (30), можно записать субстанциональное интегральное уравнение баланса

$$\int_V \rho (d\alpha_m/dt) dV = - \oint_f \mathbf{j}_a d\mathbf{f} + \int_V \sigma_a dV, \quad (32)$$

из которого по аналогии с предыдущим следует субстанциональная форма дифференциального уравнения баланса величины A

$$\rho (d\alpha_m/dt) + \nabla \mathbf{j}_a = \sigma_a \quad \text{или} \quad d\alpha_v/dt + \nabla \mathbf{j}_a = \sigma_a. \quad (33)$$

Связь между субстанциональным и локальным изменением удельной полевой величины α_m дается соотношением [15]:

$$\rho (d\alpha_m/dt) = \partial (\rho \alpha_m) / \partial t + \nabla \rho \alpha_m \mathbf{v} \quad (34)$$

или

$$\rho (d\alpha_m/dt) = \partial \alpha_v / \partial t + \nabla \alpha_v \mathbf{v}. \quad (35)$$

Здесь α_m может быть любой удельной полевой величиной, в том числе скаляром, компонентом вектора или тензора второго ранга и т.д. Если в частном случае удельная масса $\alpha_m = 1$, то соотношение (34) и (35) сводится к локальному уравнению баланса массы (28).

Дифференциальные уравнения баланса энергоносителя. Переходя от обозначений $\alpha_v = dA/dV$, $\alpha_m = dA/dM$ к соответствующим обозначениям плотности i -го энергоносителя $\rho_i = d\Theta_i/dV$ и его

удельной величины $\rho_i' = d\Theta_i/dM$, а также учитывая связь $\rho \alpha_m = \alpha_v$, можно записать субстанциональное дифференциальное уравнение баланса энергоносителя Θ_i на основе соотношения (33)

$$d\rho_i/dt + \nabla \rho_i \mathbf{w}_i = \sigma_i \quad \text{или} \quad d\rho_i/dt + \nabla \mathbf{j}_i = \sigma_i, \quad (36)$$

где $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{w}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})$ — субстанциональный поток энергоносителя.

Локальное дифференциальное уравнение баланса энергоносителя Θ_i на основе соотношения (27) примет вид

$$\partial \rho_i / \partial t + \nabla \rho_i \mathbf{v}_i = \sigma_i \quad \text{или} \quad \partial \rho_i / \partial t + \nabla \mathbf{j}_i^0 = \sigma_i. \quad (37)$$

Из (36) и (37) видно, что какая-либо экстенсивная величина Θ_i в изолированной системе (где $\nabla \mathbf{j}_i = 0$ или $\nabla \mathbf{j}_i^0 = 0$) остается постоянной, если в системе отсутствует ее источник ($\sigma_i = 0$). Решение вопроса о том, подчиняется ли этому закону какой-либо энергоноситель, решается исключительно экспериментальным путем [15].

Связь потока энергии с потоками энергоносителей. Если за A принять энергию системы E , то для нее справедливо соотношение (22) в виде

$$dE/dt = \frac{d}{dt} \int_V \alpha_e dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho e dV = -J_e, \quad (38)$$

где $\alpha_e = E/V$; $e = E/M$; J_e — суммарный поток энергии из системы. Для системы объемом V , ограниченным поверхностью f , поток J_e выражается интегралом по замкнутой поверхности f от плотности этого потока $\mathbf{j}_e$:

$$J_e = dE/dt = - \oint_f \mathbf{j}_e d\mathbf{n} df, \quad (39)$$

где $\mathbf{j}_e d\mathbf{n}$ — проекция вектора плотности потока $\mathbf{j}_e$ на направление внешней нормали к элементу поверхности df (рис. 1). Переходя в этом выражении от поверхностного интеграла к объемному на основании теоремы Остроградского—Гаусса, имеем

$$dE/dt = - \oint_f \mathbf{j}_e d\mathbf{f} = - \int_V \nabla \mathbf{j}_e dV. \quad (40)$$

Такую же форму предложил Н. Умов (1837) [23] для механической системы в виде упругого тела, однако в рассматриваемом случае она имеет более общий характер, т.к. не ограничивается понятием механической энергии. Уравнение (40) отражает принятую концепцию близкодействия, согласно которой энергия системы E не просто исчезает в одних точках пространства и возникает в других, а переносится через границы системы df потоком энергии с плотностью $\mathbf{j}_e$ материальным носителем. Как показано выше, от интегрального уравнения (40) нетрудно перейти к его дифференциальной субстанциональной форме

$$d\rho_e/dt + \nabla \mathbf{j}_e = 0, \quad (41)$$

где $\rho_e = dE/dV$ – плотность энергии системы. Заметим, что ввиду принятого близкодействия здесь в правой части отсутствует член с источником, тогда как для энергоносителей такой член присутствует.

Для дальнейшего важно установить связь между плотностью потока энергии $\mathbf{j}_e$ и потоками ее энергоносителей $\mathbf{j}_i$. Для этого представим каждую i -ю составляющую $\mathbf{j}_{ei}$ плотности потока энергоносителя Θ_i , в виде произведения удельного значения энергии (потенциала) $\psi_i = \partial E / \partial \Theta_i$ на плотность потока импульса энергоносителя $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$, где $\rho_i = \partial \Theta_i / \partial V$, $\mathbf{v}_i$ – скорость переноса i -го энергоносителя во внешней (неподвижной) системе отсчета. При этом искомая связь принимает вид:

$$\mathbf{j}_e = \sum_i \mathbf{j}_{ei} = \sum_i \psi_i \mathbf{j}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (42)$$

Теперь дивергенция потока $\nabla \mathbf{j}_e$, входящая в уравнение (40), становится дивергенцией произведения скаляра ψ_i на вектор $\mathbf{j}_i$, так что можно записать

$$\nabla \mathbf{j}_e = \sum_i \nabla \mathbf{j}_{ei} = \sum_i \nabla \psi_i \mathbf{j}_i = \sum_i \psi_i \nabla \mathbf{j}_i + \sum_i \mathbf{j}_i \nabla \psi_i. \quad (43)$$

Подставляя (43) в (40), получаем выражение закона сохранения энергии в развернутом виде:

$$dE/dt = - \sum_i \int_V \psi_i \nabla \mathbf{j}_i dV - \sum_i \int_V \mathbf{j}_i \nabla \psi_i dV, \quad (44)$$

где

$$\mathbf{x}_i \equiv -\nabla \psi_i \quad (45)$$

– локальная движущая сила i -го процесса, выраженная через отрицательный градиент обобщенного потенциала и называемая термодинамической силой в ее энергетическом представлении.

Нетрудно показать, что развернутая форма (44) эквивалентна глобальной форме (11) закона сохранения энергии. Для этого в первой сумме справа вынесем за знак интеграла некоторое среднее значение $\bar{\psi}_i$ локального потенциала ψ_i , а

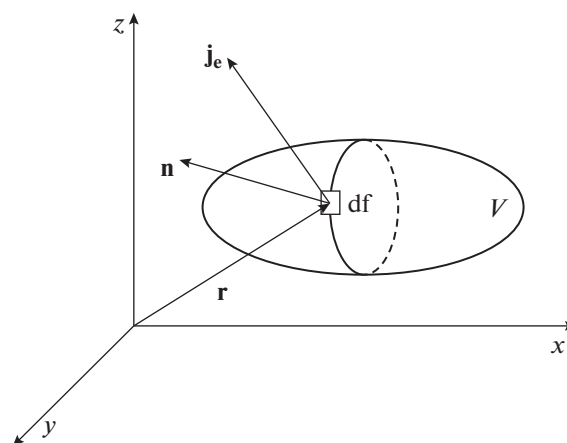


Рис. 1. Поток энергии через границы системы [4].

во второй вынесем за знак интеграла среднее значение $\bar{\mathbf{X}}_i$ градиента потенциала $\nabla \psi_i$. Тогда, сохраняя принятое в термодинамике правило знаков для теплоты и работы (подведенная к системе теплота и совершенная ею работа считаются положительными) закон сохранения энергии (44) можно выразить параметрами неравновесной системы в целом:

$$dE/dt = \sum_i \bar{\psi}_i J_i + \sum_i \bar{\mathbf{X}}_i \mathbf{J}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (46)$$

где $J_i = d\Theta_i/dt$ – скалярный поток i -го энергоносителя (обобщенный скалярный поток, соответствующий понятию “расход”);

$\mathbf{J}_i = \int_V \mathbf{j}_i dV = \int_V \rho_i \mathbf{v}_i dV = \Theta_i \bar{\mathbf{v}}_i$ – векторный поток i -го энергоносителя (обобщенный направленный поток, соответствующий понятию его импульса $\Theta_i \bar{\mathbf{v}}_i$);

$\bar{\mathbf{v}}_i = d\mathbf{R}_i/dt$ – среднее значение скорости энергоносителя Θ_i для системы в целом;

$\bar{\mathbf{X}}_i = -\bar{\nabla} \psi_i = \mathbf{F}_i / \Theta_i$ – усредненный по объему системы градиент соответствующего потенциала, взятый с обратным знаком, представляет собой обобщенный вектор напряженности или удельную величину силы (аналог понятия массовой, объемной, поверхностной и т.п. силы в механике). Эквивалентность (46) и (11) очевидна.

Глобальные и локальные переменные энергодинамической системы. Для дальнейшего важно установить связь между глобальными и локальными переменными энергодинамической системы. Она устанавливается путем сравнения между собой двух форм выражения обобщенного закона сохранения энергии (44) и (11). С этой целью рассмотрим частный случай идеальной равновесной системы, для которой ее полная энергия совпадает с внутренней ($E = U$), а сама система простран-

ственно однородна ($\psi_i = \Psi_i$). В этом случае в уравнении (44) справа остается только первая сумма:

$$dE/dt = -\sum_i \int_V \psi_i \nabla \mathbf{j}_i dV = -\sum_i \Psi_i \int_V \nabla \mathbf{j}_i dV. \quad (47)$$

Для выражения дивергенции потоков энергоносителей $\nabla \mathbf{j}_i$ через термостатические переменные воспользуемся дифференциальным субстанциональным уравнением баланса (36), где $\sigma_i = 0$:

$$\nabla \mathbf{j}_i = -d\rho_i/dt. \quad (48)$$

Подставляя (48) в (47), получим

$$dE/dt = \sum_i \Psi_i \int_V (d\rho_i/dt) dV = \sum_i \Psi_i d\Theta_i/dt, \quad (49)$$

т.е. приходим к уравнению Гиббса (6).

В случае реальной неоднородной (внутренне неравновесной) системы рассмотренный идеальный случай соответствует равномерному процессу при нулевом смещении ($\mathbf{Z}_i = 0$). В этом случае потенциал ψ_i распределен произвольно по объему системы, а изменение $d\rho_i/dt$ совпадает с изменением общего количества энергоносителя Θ_i в объеме V , т.е. $d\rho_i/dt = (d\Theta_i/dt)/M$. Поэтому для данного случая уравнение (44) примет вид

$$dE/dt = -\sum_i \int_V \psi_i \nabla \mathbf{j}_i dV = \sum_i (d\Theta_i/dt) \frac{1}{M} \int_V \psi_i dM, \quad (50)$$

где введем обозначение

$$\frac{1}{M} \int_V \psi_i dM = \bar{\psi}_i, \quad (51)$$

т.е. значение обобщенного потенциала i -го равномерного процесса представляет собой усредненное по массе системы значение *локального потенциала* ψ_i .

Перейдем к рассмотрению членов второй суммы уравнения (44). Видно, что они выражают ту часть потока энергии через границы системы, которая независима от членов первой суммы (теплообмена, работы расширения и энергомассообмена). Определенные как произведение $\mathbf{x}_i \mathbf{j}_i$ локальной силы $\mathbf{x}_i = -\nabla \psi_i$ и локального потока энергоносителя $\mathbf{j}_i$, они выражают локальную производительность (мощность) i -го процесса. Из свойства аддитивности энергии следует очевидное свойство инвариантности мощности процесса $N = \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i$, что выражается как

$$\mathbf{X}_i \mathbf{J}_i = \int_V \mathbf{x}_i \mathbf{j}_i dV, \quad (52)$$

откуда следует связь между глобальной и локальной термодинамической силой

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{J}_i^{-1} \int_V \mathbf{x}_i \mathbf{j}_i dV. \quad (53)$$

Установленная таким образом связь между локальными переменными, которыми оперируют полевые теории, в том числе, механика сплошной среды, и термодинамическими параметрами, характеризующими состояние континуальной системы в целом, открывает возможность описания их свойств с позиций энергодинамики. Введение понятий *потоков* $\mathbf{J}_i$ (глобального) и $\mathbf{j}_i$ (локального), как обобщенных скоростей процессов переноса и *мощности* (*производительности*) процесса преобразования энергии в системе в целом $N_i = \mathbf{X}_i \mathbf{J}_i$ и в единице объема системы $\mathbf{x}_i \mathbf{j}_i$ имеет важное значение для всего естествознания в целом. Отметим, что понятие производительности относится только к процессам *полезного* преобразования энергии и поэтому в принципе не могло возникнуть в ТНП, которая ограничивается рассмотрением исключительно релаксационных (диссипативных) явлений.

Критерий противонаправленности процессов (безэнтропийный критерий эволюции системы). Преобразуем уравнение (44) с учетом субстанционального дифференциального уравнения баланса энергоносителя (36), в результате получим

$$dE/dt = \sum_i \Psi_i (d\Theta_i/dt) - \sum_i \int_V \psi_i \sigma_i dV + \sum_i \int_V \mathbf{x}_i \mathbf{j}_i dV. \quad (54)$$

Поскольку в равновесии $dE = \sum_i \Psi_i d\Theta_i$, то из (54) следует важная связь источников энергоносителей σ_i с локальными термодинамическими силами $\mathbf{x}_i$:

$$\sum_i \psi_i \sigma_i = \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{j}_i, \quad (55)$$

которая является аналитическим выражением *принципа взаимной компенсации* источников (стоков) различных координат или принципа *противонаправленности* процессов. Как упоминалось выше, этот принцип носит общий характер (тогда как принцип возрастания энтропии в равновесной термодинамике относится только к части диссипативных процессов) и вскрывает несостоятельность попыток Р. Клаузиуса и его последователей сделать энтропию S “козлом отпущения” за диссипацию и необратимость.. Подмена суммы $\sum_i \psi_i \sigma_i$ диссипативной функцией

$$T\sigma_s = T(dS/dt) = \sum_i X_i J_i, \quad (56)$$

где X_i , J_i – термодинамические силы и потоки, ведет к нарушению соотношения (55) и к переходу 1-го начала термодинамики в неравенство [3, 4]. Оно исключает возможность приложения математического аппарата равновесной термо-

динамики к нестатическим процессам и порождают ряд проблем (типа “тепловой смерти Вселенной”, поиска причин монотонно возрастающей энтропии, выяснения ее физического смысла и т.п.).

Таблица. 1.

(Nt) ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	I	${}^1_1\text{H}$							${}^2_2\text{He}$
2	II	${}^3_3\text{Li}$	${}^4_4\text{Be}$	${}^5_5\text{B}$	${}^6_6\text{C}$	${}^7_7\text{N}$	${}^8_8\text{O}$	${}^9_9\text{F}$	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
3	III	${}^{11}_{11}\text{Na}$	${}^{12}_{12}\text{Mg}$	${}^{13}_{13}\text{Al}$	${}^{14}_{14}\text{Si}$	${}^{15}_{15}\text{P}$	${}^{16}_{16}\text{S}$	${}^{17}_{17}\text{Cl}$	${}^{18}_{18}\text{Ar}$
4	IV	${}^{19}_{19}\text{K}$	${}^{20}_{20}\text{Ca}$	${}^{21}_{21}\text{Sc}$	${}^{22}_{22}\text{Ti}$	${}^{23}_{23}\text{V}$	${}^{24}_{24}\text{Cr}$	${}^{25}_{25}\text{Mn}$	${}^{26}_{26}\text{Fe}, {}^{27}_{27}\text{Co}, {}^{28}_{28}\text{Ni}$
	V	${}^{29}_{29}\text{Cu}$	${}^{30}_{30}\text{Zn}$	${}^{31}_{31}\text{Ga}$	${}^{32}_{32}\text{Ge}$	${}^{33}_{33}\text{As}$	${}^{34}_{34}\text{Se}$	${}^{35}_{35}\text{Br}$	${}^{36}_{36}\text{Kr}$
5	VI	${}^{37}_{37}\text{Rb}$	${}^{38}_{38}\text{Sr}$	${}^{39}_{39}\text{Y}$	${}^{40}_{40}\text{Zr}$	${}^{41}_{41}\text{Nb}$	${}^{42}_{42}\text{Mo}$	${}^{43}_{43}\text{Tc}$	${}^{44}_{44}\text{Ru}, {}^{45}_{45}\text{Rh}, {}^{46}_{46}\text{Pd}$
	VII	${}^{47}_{47}\text{Ag}$	${}^{48}_{48}\text{Cd}$	${}^{49}_{49}\text{In}$	${}^{50}_{50}\text{Sn}$	${}^{51}_{51}\text{Sb}$	${}^{52}_{52}\text{Te}$	${}^{53}_{53}\text{I}$	${}^{54}_{54}\text{Xe}$
6	VIII	${}^{55}_{55}\text{Cs}$	${}^{56}_{56}\text{Ba}$	${}^{57}_{57}\text{La}$	${}^{58}_{58}\text{Ce}$	${}^{59}_{59}\text{Pr}$	${}^{60}_{60}\text{Nd}$	${}^{61}_{61}\text{Pm}$	${}^{62}_{62}\text{Sm}, {}^{63}_{63}\text{Eu}, {}^{64}_{64}\text{Gd}, {}^{65}_{65}\text{Tb}, {}^{66}_{66}\text{Dy}, {}^{67}_{67}\text{Ho}, {}^{68}_{68}\text{Er}$
	IX	${}^{69}_{69}\text{Tm}$	${}^{70}_{70}\text{Yb}$	${}^{71}_{71}\text{Lu}$	${}^{72}_{72}\text{Hf}$	${}^{73}_{73}\text{Ta}$	${}^{74}_{74}\text{W}$	${}^{75}_{75}\text{Re}$	${}^{76}_{76}\text{Os}, {}^{77}_{77}\text{Ir}, {}^{78}_{78}\text{Pt}$
	X	${}^{79}_{79}\text{Au}$	${}^{80}_{80}\text{Hg}$	${}^{81}_{81}\text{Tl}$	${}^{82}_{82}\text{Pb}$	${}^{83}_{83}\text{Bi}$	${}^{84}_{84}\text{Po}$	${}^{85}_{85}\text{At}$	${}^{86}_{86}\text{Rn}$
7	XI	${}^{87}_{87}\text{Fr}$	${}^{88}_{88}\text{Ra}$	${}^{89}_{89}\text{Ac}$	${}^{90}_{90}\text{Th}$	${}^{91}_{91}\text{Pa}$	${}^{92}_{92}\text{U}$	${}^{93}_{93}\text{Np}$	${}^{94}_{94}\text{Pu}, {}^{95}_{95}\text{Am}, {}^{96}_{96}\text{Cm}, {}^{97}_{97}\text{Bk}, {}^{98}_{98}\text{Cf}, {}^{99}_{99}\text{Es}, {}^{100}_{100}\text{Fm}$
	XII	${}^{101}_{101}\text{Md}$	${}^{102}_{102}\text{No}$	${}^{103}_{103}\text{Lr}$	${}^{104}_{104}\text{Rf}$	${}^{105}_{105}\text{Db}$	${}^{106}_{106}\text{Sg}$	${}^{107}_{107}\text{Bh}$	${}^{108}_{108}\text{Hs}, {}^{109}_{109}\text{Mt}, {}^{110}_{110}\text{Ds}$
	XIII	${}^{111}_{111}\text{Rg}$	${}^{112}_{112}\text{Cn}$	${}^{113}_{113}\text{Nh}$	${}^{114}_{114}\text{Fl}$	${}^{115}_{115}\text{Mc}$	${}^{116}_{116}\text{Lv}$	${}^{117}_{117}\text{Ts}$	${}^{118}_{118}\text{Og}$

Согласно принципу компенсации (55) в процессе релаксации неравновесных систем ($\sum_i \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{j}_i > 0$) возможно возникновение как источников ($\sigma_i > 0$), так и стоков ($\sigma_i < 0$) различных энергоносителей. В частности, такие источники или стоки имеются у числа молей N_k любого k -го вещества, которое возникает или исчезает в ходе химических реакций. Существуют они и у поляризационных зарядов, возникающих под влиянием внешнего поля. Источники появляются у различных фаз вещества. Сюда же относится возрастание энтропии в изолированных системах. Однако существуют процессы, в которых приложенная работа лишь частично превращается в тепло, а остальная часть переходит в другие (нетепловые) формы энергии. Например, в процессах резания металлов или дробления материалов количество выделившегося тепла диссипации всегда меньше затраченной работы из-за перехода части упорядоченной энергии в другие формы внутренней энергии (например, энергию формирования поверхности

раздела фаз). Таким образом, соотношение (55) свидетельствует о том, что внутренние источники (стоки) действительно существуют не только у энтропии S , но и у всех остальных энергоносителей.

В классической термодинамике отсутствуют строгие доказательства принципа возрастания энтропии. На самом деле, в рамках равновесной термодинамики таких доказательств и быть не может. Действительно, пусть мы имеем равновесную систему, обладающую двумя степенями свободы: термической (характеризующейся энтропией S) и деформационной (характеризующейся объемом V). Внутренняя энергия изолированной системы $U_{\text{из}}$ как функция ее состояния имеет вид $U_{\text{из}} = U(S, V)$. В таком случае, рассматривая энтропию S как обратную функцию $S_{\text{из}} = S(U, V)$, находим, что в изолированных системах (где $U, V = \text{const}$) энтропия остается неизменной:

$$S_{\text{из}} = S(U, V) = \text{const}.$$

С физической точки зрения такой вывод очевиден: в равновесной системе никакие процессы, в

том числе и процессы диссипации, возникнуть не могут. Они возможны только в отсутствие равновесия, когда в число параметров, характеризующих энергию системы $U_{из}$, входят и параметры неравновесности, например, силы X_i , способные изменяться в изолированных системах, т.е. $U_{из} = U(S, X_i, V)$. Тогда и энтропия такой системы может изменяться вместе с X_i . Однако в этом случае и сам принцип возрастания энтропии становится не нужным, поскольку сами параметры X_i могут выполнять роль критериев эволюции, притом намного более простых, понятных, легко вычисляемых и информативных, поскольку они способны отразить не только инволюцию, но эволюцию системы, и не только системы в целом, но и каждой степени ее свободы в отдельности:

$$dX_i < 0 \text{ (инволюция)}; dX_i > 0 \text{ (эволюция)}. \quad (57)$$

При необходимости выяснить поведение системы в целом, то альтернативой энтропии может служить критерий:

$$\begin{aligned} \sum_i X_i J_i &< 0 \text{ (инволюция)}; \\ \sum_i X_i J_i &> 0 \text{ (эволюция)}. \end{aligned} \quad (58)$$

Критерии (57) и (58) позволяют установить причину необратимости и оценить вклад в процесс диссипации каждого реального процесса, что важно при анализе возможностей его совершенствования.

Выявленные безэнтропийные критерии эволюции имеют далеко идущие последствия в становлении современного мировоззрения. В термодинамике это приводит к утверждению идей тепловых машин Карно и ошибочности термодинамики Клаузиуса, основанной на понятии энтропии, что привело к выявленному И. Пригожиным вопиющему противоречию термодинамики с биологической эволюцией. В биологии это приводит к доказательству принципа выживаемости, согласно которому более продолжительным репродуктивным периодом обладают более развитые системы с большим числом процессов, противонаправленным релаксационным. Такие системы дольше живут и, естественно, приобретают преимущество. Это не борьба за выживание, а приобретение преимуществ при усложнении системы. В космологии это приводит к необходимости деления материи на структурированную (барионную) и неструктурированную (эфироподобную), что позволяет обосновать существование ее кругооборота во Вселенной и возможности функционирования неограниченно во времени и пространстве, вопреки теории Большого взрыва. В электростатике и электродинамике это привело к утверждению новых представлений о распространении света [4].

Противонаправленность процессов в сочетании с понятием локальной производительности (мощности) физико-химической системы порождает новое направление в технике — *техническую энергодинамику* как науку о *преобразовании* энергии в любых машинах [4]. Данное направление не могло родиться в рамках ТНП, которая ограничивалась рассмотрением исключительно релаксационных (диссипативных) явлений. При переходе к анализу реальных процессов известные соотношения взаимности Л. Онзагера $L_{ij} = L_{ji}$ уступают место энергодинамическим соотношениям взаимности $(\partial J_i / \partial X_j) = -(\partial J_j / \partial X_i)$, имеющим универсальный характер [4].

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

Избирательное взаимодействие. Как показано выше, в энергодинамике термодинамические силы X_i выражаются отрицательными градиентами обобщенных потенциалов ψ_i (температуры, давления, химического, электрического, гравитационного и т.п.). т.е. $X_i = -\nabla \psi_i$. В настоящее время найдены аналитические выражения около трех десятков движущих сил различных физико-химических процессов переноса [4]. При этом выяснилось, что многочисленные термомеханические, термохимические, термоэлектрические, термомагнитные, электрокинетические и т.п. эффекты, наблюдаемые при протекании реальных процессов, обусловлены суперпозицией каких-либо двух разнородных сил из числа действующих в неоднородной системе. Накладываясь в разных соотношениях, зависящих от условий протекания того или иного процесса, эти силы порождают то разнообразие процессов, которое мы наблюдаем в различных макросистемах.

В энергодинамике показано, что любая волна (акустическая, гидравлическая, электромагнитная, эфирная и т.п.) подобна диполю, что обуславливает силовой характер ее взаимодействия с веществом. При этом сила проявляется как градиент специфического *амплитудно-частотного потенциала* [25]. Благодаря этому любые взаимодействия, осуществляемые посредством осциллирующей промежуточной среды, как бы ее ни называли (эфиром или полем), также приобретают силовой характер. При этом характер такого взаимодействия определяется не какой-либо особой природой действующих сил, а резонансным усилением энергообмена на частотах собственных колебаний различных структурных элементов взаимодействующих тел. Такое взаимодействие названо *избирательным*.

Убедительным подтверждением такой природы взаимодействия являются многочисленные явления резонансного поглощения или излуче-

ния, наблюдаемые во всех областях естествознания. Показано, что избирательное силовое взаимодействие с веществом может осуществляться полем любой осциллирующей скалярной величины, т.е. это поле не обязательно электромагнитное. Таково, в частности, резонансное поглощение энергии упругих или электромагнитных волн; “безразличие” к атомам иного “сорта”, выражающееся в понятии парциального давления; взаимодействие различных химических реагентов в определенных для каждого из них кратных соотношениях; явления катализа в химических реакциях; селективная проводимость мембран по отношению к различным веществам и растворам; избирательная абсорбция определенных веществ поверхностью тел; диффузия, осмос, фильтрация веществ через полупроводниковые мембраны; синхронизация частот излучения в лазерах; избирательное взаимодействие белков с РНК и избирательное воздействие фармацевтических средств на организм; преимущественное воспроизведение одних из них и уничтожение других в процессах эволюции и т.д. и т.п. [26].

Законы превращения вместо законов сохранения. Весомым вкладом энергодинамики в естествознание является возможность описывать и объяснять такие явления природы, которые до сих пор не поддавались описанию и объяснению с позиций фундаментальных законов сохранения энергии, массы, заряда, количества движения и его момента. Появление многочисленных запатентованных самодвижущихся устройств, работающих с нарушением законов Ньютона, а также обнаружение ускоренного расширения Вселенной, свидетельствующее о самопроизвольном возрастании количества движения в ней, приводят к необходимости пересмотра вышеперечисленных “фундаментальных” законов с позиций энергодинамики.

Известно, что механика Ньютона не рассматривала внутренние процессы, протекающие в ускоряющихся телах, полагая, что они остаются в состоянии внутреннего равновесия. Внутреннее равновесие означает равенство нулю дивергенции потока любого энергоносителя $\nabla \mathbf{j}_i = 0$ в уравнении (25), где для механической системы принимается $A = \Theta_i$, в частности $\Theta_i = P = M\mathbf{v}$, P — количество движения механической системы (скаляр). Поэтому интегральное уравнение

$$d\Theta_i/dt = \int_V \partial \rho_i / \partial t dV = - \oint_f \mathbf{j}_i d\mathbf{f} + \int_V \sigma_p dV \quad (59)$$

сводится к закону сохранения количества движения в виде

$$F = dP/dt = \int_V \sigma_p dV, \quad (60)$$

где σ_p относится к внешнему источнику количества движения $\sigma_p = \sigma_p^e$. Здесь в понятие изменения количества движения $M\mathbf{v}$ изначально вкладывается исключительно дальнodelствующая сила F , т.е. количество движения изменяется способом, отличным от “конвективного” обмена с внешней средой. Это значит, что энергоноситель $M\mathbf{v}$ удовлетворяет уравнению сохранения (60), т.е. является не сохраняемой величиной.

Таким образом, закона сохранения импульса $\mathbf{P} = M\mathbf{v}$ при $\mathbf{F} = d\mathbf{P}/dt$ в природе не существует. Формально это становится ясным при применении уравнений (59) или (60) к компонентам $P_\alpha = Mv_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) импульса $M\mathbf{v}$, в котором при этом условии появляются слагаемые σ_α^e внешнего источника импульса. То же самое справедливо в отношении компонента момента импульса $\mathbf{M} = I_\omega \boldsymbol{\omega}$, выраженного произведением момента инерции I_ω и угловой скорости $\boldsymbol{\omega}$.

Нетрудно показать, что законы *сохранения* любых энергоносителей, включая количество движения и его момент, уступают место принципу их *взаимопревращения*. Вектор скорости $\mathbf{v}$ может быть разложен на поступательную $\mathbf{w}$ и вращательную $\mathbf{u} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ составляющие:

$$\mathbf{v} = \mathbf{w} + \mathbf{u} = \mathbf{w} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r},$$

где $\mathbf{r}$ — мгновенный радиус вращения элемента объема системы.

Соответственно этому и импульс $\mathbf{J} = M\mathbf{v}$ включает в себя наряду с поступательной $\mathbf{J}^w = M\mathbf{w}$ вращательную составляющую $\mathbf{J}^\omega = M(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})$ (момент количества движения). Поэтому закон сохранения импульса

$$d\mathbf{P}/dt = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{F} = 0$$

относится в действительности к сумме импульсов

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_i^w + \mathbf{P}_i^\omega,$$

т.е. не исключает возможности *взаимопревращения* локального импульса и его момента. По тем же причинам и закон сохранения момента импульса утрачивает статус независимого [27].

При учете колебательного движения энергоносителей число процессов *взаимопревращения* импульсов существенно расширяется. Простейшим из таких процессов является волнообразование. С учетом плотности импульса волнового движения плотность импульса i -го энергоносителя $\mathbf{j}_i = \mathbf{v}_i$ теперь будет включать в себя уже три составляющих: поступательную $\mathbf{j}_i^w = \rho_i \mathbf{w}_i$, вращательную $\mathbf{j}_i^\omega = \rho_i \mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\omega}_i$ и колебательную $\mathbf{j}_i^v = \rho_i \mathbf{v}_i^v$. Тогда, переходя от локальных к глобальным пере-

менным, закон сохранения внутренней энергии замкнутой неоднородной системы примет вид [27]:

$$dU/dt = \sum_i X_i (J_i^w + J_i^o + J_i^v) = 0.$$

Видно, что при $X_i \neq 0$ в нуль обращается сумма потоков всех i -х энергоносителей замкнутой неоднородной системы, но не каждый из них в отдельности. Это значит, что имеет место взаимное превращение не только различных форм энергии, но и импульсов одной и той же ее формы (в данном случае механической). В частности, имеет место взаимное превращение импульсов поступательного, вращательного и колебательного движения. Отсюда следует, что закон сохранения любого энергоносителя должен уступить место общему принципу *взаимопревращения* энергоносителей $\Theta_i \rightarrow \Theta_j$, ($i, j = 1, 2, \dots, n$). Это значит, что импульс является *эмерджентным* свойством системы, допускающим возможность как его возникновения или исчезновения, так и взаимного превращения подобно различным формам энергии. Многочисленные экспериментальные подтверждения этого принципа придают ему статус закона природы.

Практика показывает, что создание реальных “самодвижущихся” устройств вполне возможно [28–30]. В частности, основным процессом, приводящим к возникновению локальной неоднородности в любой среде, является волнообразование. Именно это приводит к появлению в космической среде сил гравитации и инерции, создающих благодаря их всепроникающему характеру “опору” для кажущихся “самодвижущимися” устройств, якобы нарушающих законы механики. Энергодинамика приводит к пониманию возможности создания движения за счет любых внутренних сил при наличии их результирующей. Это открывает новые возможности создания установок длительного космического транспорта. Примером может служить действующая модель космического двигателя, развивающего тягу за счет направленного микроволнового излучения, созданная российским ученым и изобретателем В.С. Леоновым [30].

Восстановление первоначального варианта таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Обобщенный закон сохранения энергии (11) говорит о том, что энергия может переноситься и преобразовываться не только известными нам энергоносителями Θ_i ($i = 1, 2, \dots, n$), относящимися к видимому нами веществу, но и любыми другими энергоносителями $\tilde{\Theta}_i$, ($i = 1, 2, \dots, k$), относящимися к субстанции, о которой можно судить лишь по косвенным признакам. Таким энергоносителем может быть электрический заряд, природа которого до сих пор не ясна. Другим таким энергоносителем может выступать светонесущая

субстанция, которую признавали многие предыдущие теории, называя ее “эфиром”, “тонкой материей”, “скрытой массой”, “физическим вакуумом”, “полем”, “темной материей”, “темной энергией”.

Обозначим через $\tilde{\Theta}$ количество этой скрытой субстанции с плотностью $\tilde{\rho} = d\tilde{\Theta}/dV$. Она всепроникаема, обладает единственной колебательной степенью свободы упорядоченного движения и соответствующая ей энергия гравитационная [31]. В каждое мгновение каждая ее колебательная мода $\tilde{\Theta}_i$, число которых бесконечно и счетно, ведет себя как твердое тело, участвуя в упорядоченном движении. Так как она всепроникаема и занимает 95% Вселенной, то ее взаимодействием с видимым веществом можно пренебречь. В принятой абсолютной системе отсчета $\tilde{\rho}$ — отклонение плотности этой субстанции от равновесной. Тогда при отсутствии силового взаимодействия этой субстанции с веществом в силу ее всепроникаемости должны выполняться законы сохранения ее количества, импульса и момента импульса [2]:

$$d\tilde{\rho}/dt = 0, d(v\tilde{\rho})/dt = 0, d\tilde{M}/dt = 0.$$

Совместное решение первых двух уравнений, выполненное Н.А. Магницким, позволило ему при определенных допущениях построить математическую модель перехода скрытой субстанции в обычную материю в виде основных элементарных частиц (электрона, протона, нейтрона) с отражением их внутренних структурных особенностей, а также атомов всех элементов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, не выходя при этом за пределы классической механики [32]. Одним из важных результатов такого подхода является аналитическое обоснование достоверности первоначального варианта таблицы Д.И. Менделеева, содержащей семь периодов и восемь групп, который оказался наиболее близким к описанию существа происходящих в атомах периодических процессов (табл. 1). В частности, расчеты показали, что каждая из групп содержит не две, а три подгруппы. Вместо рассмотрения лантаноидов и актиноидов как выпадающих элементов из таблицы химических элементов, должна присутствовать третья подгруппа в каждой из восьми групп. Д.И. Менделеев обозначил физический вакуум элементом ньютоном Nt и поместил его в нулевую группу нулевого ряда своей таблицы. Однако Nt не является химическим элементом, поэтому он помещен в строку заголовка над табл. 1 [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компактное изложение важнейших положений энергодинамики и ее практических результатов показывает, что она существенно раздвигает горизонты естествознания и, в частности, обога-

щает методологическую базу химической технологии, открывая новые способы и приемы решения практических задач.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	произвольная экстенсивная физическая величина
α	произвольная интенсивная физическая величина
M	масса
V	объем
F	сила
X	обобщенная сила
W	работа
U	энергия
S, s	энтропия
N	число молей
T	температура
R	радиус-вектор центра инерции
Z	момент распределения
J, J	поток, импульс
P	импульс-вектор
M	момент импульса
Ψ, ψ	обобщенный потенциал
Θ	энергоноситель
I	момент инерции
f	поверхность
n	нормаль к поверхности
v	скорость
w	скорость переноса системы в целом
n	число форм энергии
p	давление
ρ	плотность
μ	химический потенциал
r	радиус-вектор частицы
Φ	угол поворота вектора
ω	угловая скорость

ИНДЕКСЫ

i, j	форма энергии
k	компонент
m	масса
v	объем
w	поступательное движение
ω	вращательное движение
e, n	упорядоченная и неупорядоченная работа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохов И.Н. Аксиома неоднородности и обобщенный закон сохранения и превращения энергии // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 3. С. 346.
2. Дорохов И.Н. Системно-энергодинамический анализ природных и технологических процессов. М.: ЛЕНАНД, 2023.
3. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти: Акад. бизнеса, 1999.
4. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб.: Наука, 2008.
5. Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. Мн.: Навука і тэхніка, 1991.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1973.
7. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970.
8. Дорохов И.Н. Обобщенная Z – функция и системно – энергодинамический подход к анализу природных и технологических процессов // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. 2022. Т. 24. С. 4.
9. Гюнтер Н.М. О постановке некоторых задач математической физики // Уч. зап. Ленингр. Гос. ун-в. 1940. Вып.10. № 55. С. 12.
10. Гельфанд И.М., Шилов Г.Е. Обобщенные функции и действия над ними. 2-е изд. М.: Наука, 1959.
11. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970.
12. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev., 1931. 237 (14). P. 405; 238(12). P. 2265.
13. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1969.
14. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
15. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974.
16. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
17. Нигматулин Р.И. Некоторые соотношения неравновесной термодинамики для двухтемпературного и двухскоростного газа с фазовыми переходами // МЖГ. 1968. № 5. С. 111.
18. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Методы механики сплошной среды для описания многофазных многокомпонентных смесей с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // ПММ, 1975. Т. 39. № 3. С. 485.
19. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Общие уравнения движения многофазных многокомпонентных монодисперсных систем с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // Теорет. основы хим.технологии. 1977. Т. 11. № 2. С. 163.
20. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматулин Р.И. Термодинамический анализ двухфазной многокомпо-

- нентной дисперсной системы с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса // Теорет. основы хим.технологии. 1977. Т. 11. № 3. С. 343.
21. *Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Кольцова Э.М.* Уравнения термогидромеханики двухфазной полидисперсной среды с фазовыми переходами при непрерывном распределении частиц по размерам // ПМТФ. 1978. № 1. С. 103.
22. *Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Кольцова Э.М.* (1982) Термодинамический анализ движущей силы массопереноса в процессе кристаллизации из растворов // ИФЖ. 1982. Т. XLII. № 2. С. 260.
23. *Умов Н.А.* Избранные сочинения. М.-Л., 1950.
24. *Яуман Густав.* Замкнутая система физических и химических дифференциальных законов // Акад. Wiss. Вена, Nat.—Naturwiss. Класс IIA. 1911. С. 385.
25. *Эткин В.А.* О потенциале и движущей силе лучистого теплообмена // Вестник Дома ученых Хайфы. 2010. Т. XX. С. 2.
26. *Эткин В.А.* Об избирательном взаимодействии / Вестник Дома Ученых Хайфы. 2012. Т. 29. С. 2.
27. *Эткин В.А.* О несовместимости законов сохранения энергии и импульса // Annali d Italia, P. 41.
28. *Колтовой Н.А.* Научные исследования аномальных явлений. Т. 1—14. www.koltovoi.nethous.ru
29. *Фролов А.В.* Новые источники энергии. 9-е изд. Тула.: Изд-во ТулГУ, 2017.
30. *Леонов В.С.* Способ создания тяги в вакууме и полевой (квантовый) двигатель для космического корабля (варианты). Патент РФ № 2185526 // Б.И. 2002. № 20.
31. *Etkin V.A.* On Wave Nature of Matter // World Scientific News 69.2017. P. 220—235.
32. *Магницкий Н.А.* Теория сжимаемого осциллирующего эфира. М.: ЛЕНАНД, 2021.

УДК 541.126

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2023 г. А. А. Беляев^{а, *}, А. В. Арутюнов^{а, б}, В. С. Арутюнов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

^бShenzhen MSU-BIT University, Shenzhen, 518172 China

*e-mail: belyaevihf@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Проведено исследование возможности возникновения колебательных режимов при протекании химического процесса в проточном реакторе с пространственной неоднородностью. Математическая модель динамики реактора учитывает процессы молекулярного и конвективного тепло- и массопереноса. Задача решается в одномерном приближении в условиях протекания одностадийной химической реакции. При условии равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности получено аналитическое выражение для критерия устойчивости стационарного режима. Показана последовательность действий при определении критических условий устойчивости системы. Проведен ряд численных экспериментов проверки возникновения колебательных режимов при различных значениях параметров, отвечающих реальным условиям в реакторе.

Ключевые слова: проточный реактор, пространственно распределенная система, сосредоточенная система, устойчивость системы, колебательный режим

DOI: 10.31857/S0040357123050044, **EDN:** MDHJC

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение колебательных режимов в химических системах связано с критическими явлениями в химической кинетике, вызываемыми накоплением активных продуктов или тепла в реагирующей системе [1]. В проточных системах условия для возникновения термохимических колебаний более благоприятны по сравнению с замкнутыми системами, поскольку в реакторах такого типа потребление исходных веществ постоянно восполняется поступлением в реактор свежих реагентов. Такие явления наблюдались экспериментально, например, при парциальном окислении метана [2, 3]. Перспективы практического использования различных технологических процессов на основе окисления углеводородов делают необходимым анализ условий, приводящих к возникновению колебательных режимов, и их дальнейшей эволюции. Учитывая большое количество физико-химических параметров, описывающих такие системы, провести экспериментальное исследование всех их особенностей, как правило, невозможно. Однако при реализации таких процессов в промышленных условиях необходима уверенность, что случайные изменения параметров не приведут к переходу процесса в не-

устойчивый режим с неконтролируемым развитием событий. С другой стороны, не исключено, что именно при таких значениях параметров возможен более высокий выход целевых продуктов и, соответственно, более высокая эффективность процесса.

Поскольку реальные кинетические механизмы окисления и горения углеводородов содержат сотни элементарных реакций с участием десятков компонент, их анализ достаточно сложен. Поэтому в данной работе анализируется одностадийная химическая реакция 1-го порядка. Такой подход оправдан для исходных смесей реагентов стехиометрического состава, а также при значительном избытке одного из исходных реагентов или для реакций с участием только одного реагента [1].

Для подобного анализа удобна математическая модель проточного реактора идеального смешения, которая допускает возникновение автоколебаний [4, 5]. Модель реактора идеального смешения представляет собой сосредоточенную систему, поведение которой во всех точках пространства одинаково, а независимой переменной является только время. С использованием такой модели при компьютерном моделировании были получены колебательные режимы в процессе

окисления метана [6, 7]. Однако предположение об однородности состава реакционной среды в результате быстрого перемешивания в реальных ситуациях выполняется далеко не всегда. При моделировании динамики реального проточного реактора желательно учитывать процессы молекулярного и конвективного тепло- и массопереноса, то есть переход к более общему и более реальному случаю пространственно распределенной системы [8]. Учет продольного перемешивания и конвективного переноса желателен и при моделировании биохимических процессов [9].

Задача данной работы — получить условие устойчивости стационарного режима для проточного реактора с пространственной неоднородностью. Для анализа устойчивости пространственно распределенной системы была реализована следующая последовательность действий: сначала анализируются стационарные решения сосредоточенной системы и находится положение неустойчивого равновесия, а затем полученное решение анализируется уже в рамках системы с пространственной неоднородностью [10].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Систему уравнений для реактора идеального смешения при одностадийной реакции можно представить в виде:

$$\frac{dx}{dt} = -\alpha x \exp\left(-\frac{\beta}{y}\right) + \gamma(x_0 - x) = F(x, y), \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha \eta x \exp\left(-\frac{\beta}{y}\right) + (\gamma + \kappa)(y_0 - y) = G(x, y), \quad (2)$$

где x — концентрация (мольные доли) химического реагента, определяющего кинетику реакции, $y = T/T_*$ — безразмерная температура, t — время; T_* — температурный масштаб; $\alpha, \beta, \gamma, \eta, \kappa$ — параметры системы, отвечающие за физико-химические свойства, индекс 0 относится к условиям на входе, F и G — правые части уравнений (1) и (2). Первое слагаемое в правой части (1) описывает изменение концентрации за счет химической реакции, второе — из-за газовых потоков на входе и выходе. Первое слагаемое в правой части (2) описывает изменение температуры за счет химической реакции, а второе — не только из-за потоков на входе и выходе, но и за счет теплообмена газового потока со стенкой реактора.

Приведенные выше параметры связаны с теплофизическими и кинетическими характеристиками системы следующим образом:

$$\alpha = k, \quad \beta = E/(RT_*), \quad \gamma = q/V, \\ \eta = H/(c_p T_*), \quad \kappa = hS/(c_p nV),$$

где k, E и H — предэкспоненциальный множитель, энергия активации и тепловой эффект хи-

мической реакции соответственно, R — газовая постоянная, q — объемный расход газовой смеси, V и S — объем и площадь поверхности реактора, c_p — теплоемкость смеси, T_0 — входная температура, n — мольная плотность смеси, h — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду через стенки реактора.

Систему уравнений для проточного реактора в одномерном приближении и при учете пространственной неоднородности можно записать в виде [11]:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = F(x, y) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} - v \frac{\partial x}{\partial r}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = G(x, y) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} - v \frac{\partial y}{\partial r}, \quad (4)$$

где r — пространственная координата, D_x и D_y — коэффициенты диффузии и температуропроводности соответственно, v — скорость газового потока.

Граничные условия:

$$r = 0, \quad x = x_s, \quad y = y_s; \quad (5)$$

$$r = L, \quad \frac{\partial x}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

где L — длина реактора.

Далее будем предполагать, что $D_x = D_y = D$ (число $Le = 1$). Для этого случая в Приложении описано получение критерия устойчивости стационарного решения системы (3)–(4) с краевыми условиями (5)–(6). Было показано, что решение системы устойчиво, если выполняется условие:

$$\frac{a_{11} + a_{22}}{2} - \frac{v^2}{4D} - \mu_1 \leq 0, \quad (7)$$

где $a_{11} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{x=x_s, y=y_s}$, $a_{22} = \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_{x=x_s, y=y_s}$, x_s и y_s —

значения x и y , которые отвечают состоянию равновесия сосредоточенной системы (1)–(2), т.е. условиям $F(x_s, y_s) = 0$ и $G(x_s, y_s) = 0$. Эти же значения являются стационарным решением системы (3)–(4) с краевыми условиями (5)–(6). μ_1 — корень трансцендентного уравнения

$$-\frac{v}{2D} \operatorname{tg}\left(L\sqrt{\frac{\mu_1}{D}}\right) = \sqrt{\frac{\mu_1}{D}}, \quad (8)$$

удовлетворяющий неравенству $\frac{\pi}{2} < L\sqrt{\frac{\mu_1}{D}} < \frac{3\pi}{2}$.

Из (8) следует, что μ_1 является функцией трех параметров, т.е. $\mu_1(v, D, L)$. Зафиксировав два из них, можно найти критическое значение по третьему параметру.

На основе полученного критерия был проведен ряд численных экспериментов по анализу

условий возникновения колебательных режимов в проточном реакторе.

ПРОВЕРКА СИСТЕМЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ

Для проведения исследования системы (3)–(4) с граничными условиями (5)–(6) на устойчивость нужно задаться конкретными значениями параметров. Известно, что во многих случаях учет неоднородности пространства благоприятствует установлению устойчивого равновесия [12]. Из формулы (7) видно, что это выполняется и в нашей задаче. Поэтому нас будет интересовать, как в условиях неустойчивого равновесия для сосредоточенной системы нарушение пространственной однородности позволяет избежать колебаний. Сначала найдем условия, при которых в сосредоточенной системе (1)–(2) возникнет колебательный режим. Примем следующие значения параметров: $x_0 = 0.26667$, $y_0 = 0.583$, $\alpha = 2.3 \times 10^{15}$, $\beta = 22.744$, $\gamma = 0.3057$, $\eta = 2.2482$. Параметр k , который отвечает за теплообмен между газом и стенкой реактора, будем варьировать от 1.23 до 2.46. Все выбранные значения параметров отвечают экспериментальным данным по окислению углеводородов в реакторе идеального смешения [5].

Приравняв $F(x, y)$ и $G(x, y)$ в системе (1)–(2) нулю, можно найти значения x_s и y_s , которые отвечают состоянию равновесия сосредоточенной системы. При варьировании параметра k можно получить зависимость x_s и y_s от этого параметра и путем анализа состояния равновесия этих точек установить, когда положение равновесия неустойчиво, и возникнет колебательный режим.

Известно, что, изменяя условия теплоотвода, в реакторе идеального смешения можно получить как стационарный, так и колебательный режим [5, 7]. При этом в случае отсутствия теплоотвода или слабой его величине возникновение осцилляций температуры и концентрации невозможно. Но осцилляции не возникают и при очень сильной теплоотдаче.

Значение $k = 1.23$ соответствует слабому теплоотводу. Анализ точки равновесия показывает, что получается устойчивый узел, а при расчете системы (1)–(2) видно, что решение выходит на равновесное значение. При $k = 1.48$ точка равновесия становится устойчивым фокусом. При этом возникают небольшие колебания, но быстро затухают. При $k = 1.6$ анализ показывает, что точка равновесия становится неустойчивым фокусом. При решении сосредоточенной системы в этом случае получается колебательный режим, а из фазового портрета системы видно, что возникает предельный цикл. Известно, что при превращении устойчивого фокуса в неустойчивый в результате изменения параметров системы рожда-

Таблица 1. Критические значения скорости газа

D , см ² /с	L , см	v_{cr} , см/с
0.1	11	0.53
0.2	11	0.75
0.5	11	1.17
1.0	11	1.62
5.0	11	3.03
0.5	20	1.19
1.0	20	1.67
5.0	20	3.53
1.0	40	1.69
0.5	100	1.20
1.0	100	1.72
3.0	100	2.94
5.0	100	3.78

ется предельный цикл, охватывающий этот фокус [13]. Установить, при каком именно значении k в интервале от 1.48 до 1.6 возникает бифуркация Андронова–Хопфа [14], целью данного исследования не является. При $k = 1.6$ состояние неустойчивого равновесия характеризуется величинами: $x_s = 0.01539$, $y_s = 0.673612$, $a_{11} = -5.30872$, $a_{22} = 6.75088$.

В случае пространственно распределенной системы появляются параметры D_x , D_y , v , L . По-прежнему предполагая, что $D_x = D_y = D$, для оценки устойчивости режима нужно воспользоваться условием (7) с учетом (8). Зафиксировав постоянные значения двух из трех параметров D , v и L , можно по третьему параметру определить его критическое значение, при котором режим становится неустойчивым. Все последующие оценки будут проводиться при $k = 1.6$.

Из (7) видно, что увеличение скорости газового потока v способствует возникновению устойчивого режима, в то время как усиление молекулярного переноса тепла и вещества D действует в противоположном направлении. Это вполне согласуется с физико-химическими особенностями процесса. Формула (7) не предназначена для оценок предельных случаев D и v . Однако понятно, что при очень больших значениях D мы снова возвращаемся к модели реактора идеального смешения, а при $D = 0$ получается модель реактора идеального вытеснения. Значение $v = 0$ не соответствует реальным условиям, поскольку описывает неподвижный газовый поток, а не проточный реактор. При больших значениях скорости газа возникает турбулизация среды, анализ последствий которой выходит за рамки рассматриваемой задачи.

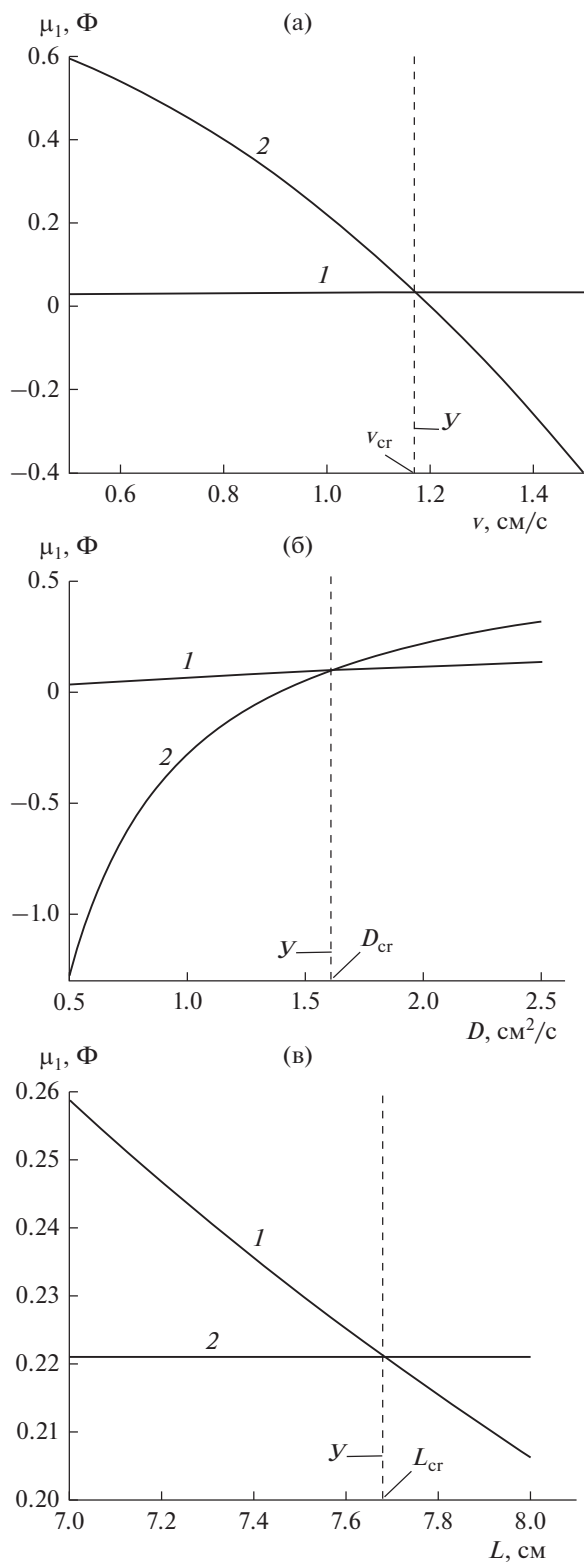


Рис. 1. Нахождение критических значений при пересечении функций μ_1 (1) и Φ (2) для: (а) скорости газа ($v_{cr} = 1.17 \text{ cm}^2/\text{c}$) при $D = 0.5 \text{ cm}^2/\text{c}$ и $L = 11 \text{ cm}$; (б) молекулярного тепло- и массопереноса ($D_{cr} = 1.61 \text{ cm}^2/\text{c}$) при $v = 2 \text{ cm}^2/\text{c}$ и $L = 11 \text{ cm}$; (в) длины реактора ($L_{cr} = 7.68 \text{ cm}$) при $v = 2 \text{ cm}^2/\text{c}$ и $D = 2 \text{ cm}^2/\text{c}$. У — область устойчивости.

Сложнее оценить влияние на устойчивость процесса длины реактора L . И при относительно высоких скоростях газового потока и при сравнительно небольших значениях D процесс устойчив при любой длине реактора. Однако в определенном диапазоне значений D и v с увеличением длины реактора режим может потерять устойчивость. Такая же ситуация может возникнуть и при очень малой длине реактора, которая, как правило, не соответствует реальным условиям.

Перепишем условие (7) в виде:

$$\mu_1 \geq \Phi = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} - \frac{v^2}{4D}. \quad (9)$$

На рис. 1 показано нахождение критических значений v (1а), D (1б) и L (1в) при фиксированных значениях двух других параметров, характеризующих пространственное распределение. На этом рисунке линией 1 обозначена зависимость от искомого параметра величины μ_1 , а линией 2 — поведение Φ . В той области, где линия 1 идет выше линии 2, режим устойчив и колебаний нет. Граница устойчивого режима обозначена пунктирной линией, и на оси абсцисс обозначены соответствующие критические значения параметров. Заметим, что на рис. 1в линия 2 идет строго параллельно оси абсцисс.

Решение системы (3)–(4) с граничными условиями (5)–(6) с помощью численного расчета позволяет проверить, действительно ли при данных значениях параметров получается устойчивое или неустойчивое поведение системы. Это показано на рис. 2–4. Наглядный пример колебательного режима в реакторе представлен на рис. 2. Здесь представлено распределение концентрации (мольные доли) и безразмерной температуры вдоль пространственной координаты в разные моменты времени. Видно перемещение профилей концентрации и температуры в виде бегущей по длине реактора волны к входу в реактор, после чего все повторяется. На рис. 3 для тех же условий, что и на рис. 2, показано поведение во времени концентрации и температуры в точке при значении координаты, близкой к середине длины реактора. На рис. 4 представлен типичный пример выхода на стационар после начального возмущения. В таблице представлены некоторые примеры критического значения скорости газовой смеси v_{cr} при фиксированных значениях D и L .

В случае, когда $D_x \neq D_y$, получить аналитическое выражение для условия устойчивости не представляется возможным. Однако результаты численного решения системы (3)–(4) показывают, что неравенство коэффициентов молекулярного тепло- и массопереноса является дестабилизирующим фактором, и область неустойчивого режима в этом случае расширяется. Выше отмечалось, что при $D_x = D_y = D$ уменьшение D приво-

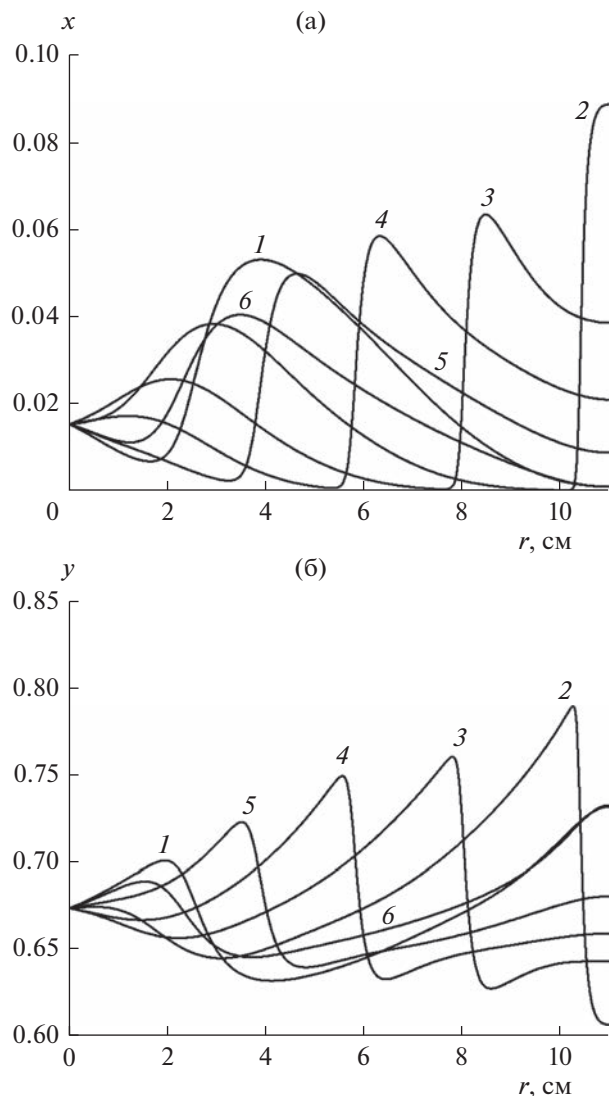


Рис. 2. Распределения x (а) и y (б) вдоль оси реактора в разные моменты времени t (с): 20 (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40 (5), 45 (6). $D = 0.5 \text{ см}^2/\text{с}$, $v = 0.5 \text{ см}/\text{с}$, $L = 11 \text{ см}$.

дит к уменьшению v_{cr} , но при $D_x \neq D_y$ ситуация будет иной. Например, пусть при $D_x = D_y = D$, тогда при определенном значении L получим критическое значение скорости v_{cr}^0 . При $D_x < D_y = D$ и том же значении L получим, что значение критической скорости $v_{\text{cr}} > v_{\text{cr}}^0$. Та же тенденция будет при $D_y < D_x = D$. Усиление тенденции к неустойчивости при неравенстве коэффициентов молекулярного тепло- и массопереноса обсуждалось в [5, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено аналитическое условие устойчивости работы химического реактора с одномерной пространственной неоднородностью. Для его

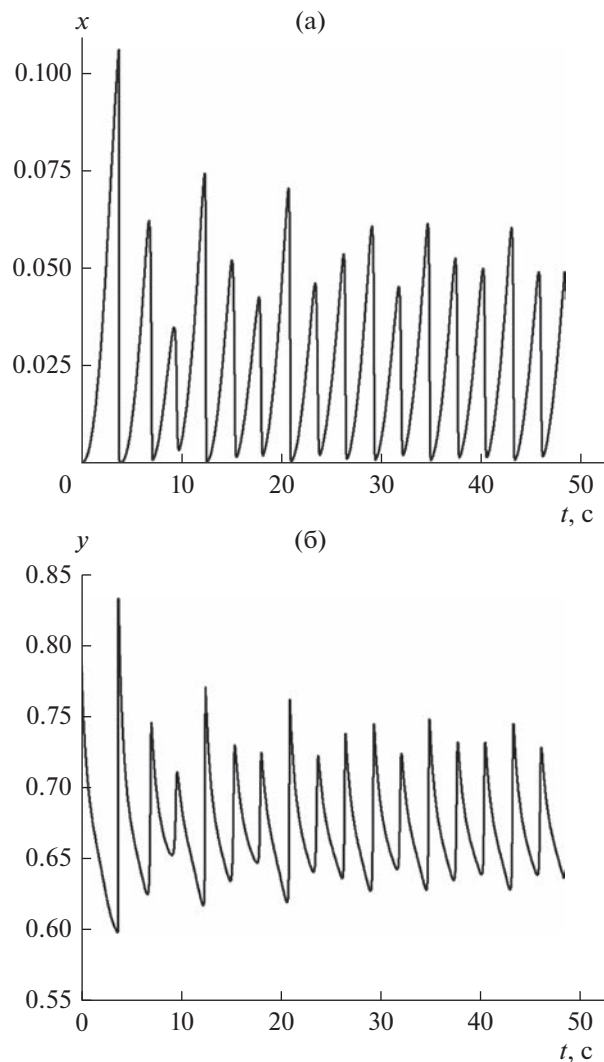


Рис. 3. Поведение во времени x (а) и y (б) в точке при значении координаты $r = 5 \text{ см}$. $D = 0.5 \text{ см}^2/\text{с}$, $v = 0.5 \text{ см}/\text{с}$, $L = 11 \text{ см}$.

получения предполагали, что коэффициенты диффузии и температуропроводности равны. Поскольку учет неоднородности пространства способствует установлению устойчивого равновесия, то сначала находились значения параметров, при которых в сосредоточенной системе (реактор идеального смешения) возникает колебательный режим, а затем осуществлялся анализ пространственно распределенной системы, отвечающей реальным условиям в реакторе. Для получения аналитического условия предполагалось, что коэффициенты диффузии и температуропроводности равны. Показано определение критических условий устойчивости системы и проверка поведения системы с помощью численного счета при разных значениях параметров.

Данную работу можно рассматривать лишь как первый шаг в исследовании устойчивости

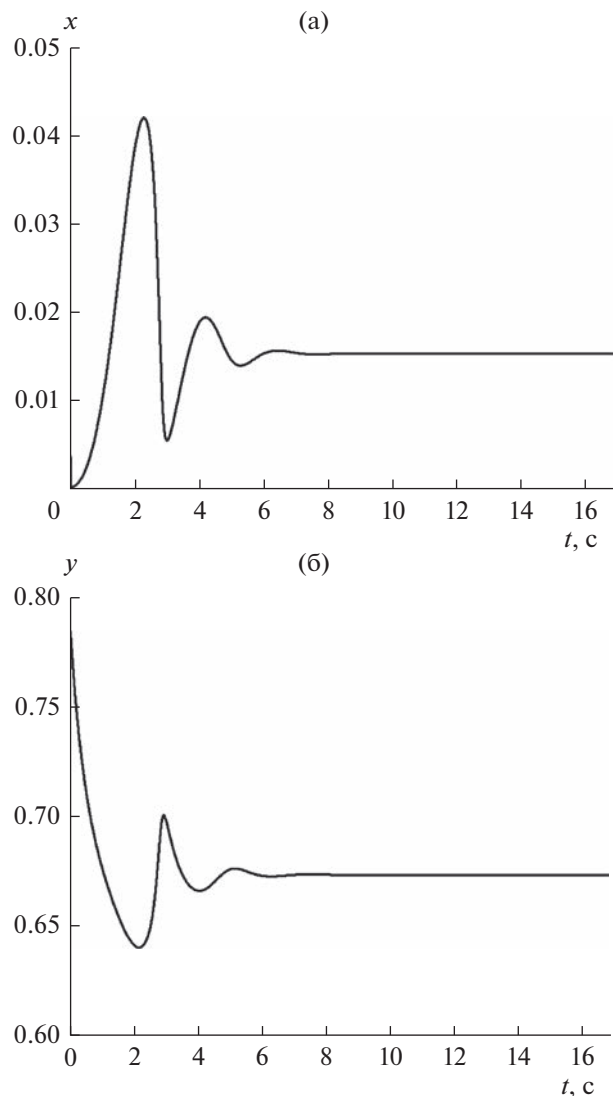


Рис. 4. Поведение во времени x (а) и y (б) в точке при значении координаты $r = 5$ см. $D = 0.5 \text{ см}^2/\text{с}$, $v = 2 \text{ см}/\text{с}$, $L = 11$ см.

процессов химической конверсии углеводородов в реакторах с пространственной неоднородностью параметров. В работе лишь схематично рассмотрена ситуация существенного различия коэффициентов молекулярного тепло- и массопереноса. Между тем эта проблема заслуживает отдельного исследования. Анализ одностадийной химической реакции 1-го порядка очень удобен для параметрического исследования, но не всегда оправдан в реальных условиях, когда необходим учет более сложной кинетики химического процесса. Отметим также, что в задаче использовалось одномерное приближение, тогда как в ряде случаев необходимо рассматривать процессы диффузии и теплопроводности не только вдоль оси реактора, но и в поперечном направлении.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.С. Посвянскому (ФИЦ ХФ РАН) за содержательное обсуждение и крайне полезные советы, которые во многом способствовали написанию этой статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Систему (3)–(4) можно записать в матричном виде, учтя, что $D_x = D_y = D$.

$$E \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = DE \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial r^2} - vE \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} + A\mathbf{u}, \quad (10)$$

где $\mathbf{u} = (x, y)$, E – единичная матрица, A – матрица, полученная при линейаризации системы (1)–(2) в окрестности стационарного решения. Матрицу A можно представить в виде:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где коэффициенты матрицы A определяются из (1)–(2):

$$a_{11} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_s, y=y_s}, \quad a_{12} = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x=x_s, y=y_s},$$

$$a_{21} = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{x=x_s, y=y_s}, \quad a_{22} = \left(\frac{\partial G}{\partial y} \right)_{x=x_s, y=y_s}.$$

x_s и y_s – значения x и y , которые отвечают состоянию равновесия (1) и (2), т.е. условиям $F(x_s, y_s) = 0$ и $G(x_s, y_s) = 0$.

Обозначим λ_1^0 и λ_2^0 – собственные значения матрицы A . Известно, что можно подобрать такую матрицу S , которая приводит матрицу A к диагональному виду, и будет выполнено соотношение $\Lambda = S^{-1}AS$ [16],

$$\text{где } \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1^0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^0 \end{pmatrix}.$$

Сделаем замену переменных:

$$\mathbf{u} = S\mathbf{w}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (10), получим:

$$S \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} = DS \frac{\partial^2 \mathbf{w}}{\partial r^2} - vS \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial r} + AS\mathbf{w}. \quad (13)$$

Умножение уравнения (13) слева на матрицу S^{-1} приведет к уравнению:

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathbf{w}}{\partial r^2} - v \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial r} + \Lambda \mathbf{w}. \quad (14)$$

Система (14) распадается на два независимых уравнения:

$$\frac{\partial w_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w_1}{\partial r^2} - v \frac{\partial w_1}{\partial r} + \lambda_1^0 w_1 \quad (15)$$

и

$$\frac{\partial w_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w_2}{\partial r^2} - v \frac{\partial w_2}{\partial r} + \lambda_2^0 w_2, \quad (16)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} w_1(t, 0) = w_2(t, 0) &= 0, \\ \frac{\partial w_1}{\partial r}(t, L) = \frac{\partial w_2}{\partial r}(t, L) &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, благодаря одинаковым коэффициентам диффузии и замене переменных, приводящей к диагонализации матрицы удастся расщепить систему (3)–(4) из двух сцепленных друг с другом уравнений на систему двух независимых уравнений (15) и (16). Задача рассматривается на конечном интервале $0 \leq r \leq L$. Рассмотрим решение задачи в виде [17]:

$$w_{1,2}(r, t) = w_0 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(\lambda_n t) f_n(r), \quad (18)$$

где w_0 – константа, $f_n(r)$ – семейство собственных функций, λ_n – отвечающие этим функциям собственные значения. В нашем случае собственные функции и собственные значения будут иметь вид:

$$f_n(r) = \sin\left(\sqrt{\frac{\mu_n}{D}} r\right) \exp\left(\frac{v}{2D} r\right), \quad (19)$$

$$\lambda_n = \lambda_{1,2}^0 - \frac{v^2}{4D} - \mu_n. \quad (20)$$

Здесь μ_n – корни трансцендентного уравнения:

$$-\frac{v}{2D} \operatorname{tg}\left(L\sqrt{\frac{\mu_n}{D}}\right) = \sqrt{\frac{\mu_n}{D}}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (21)$$

Для устойчивости задачи необходимо, чтобы для действительной части собственных значений выполнялось $\operatorname{Re}(\lambda_n) < 0$.

Напомним, что λ_1^0 и λ_2^0 – собственные значения матрицы (11), которые в нашем случае имеют вид:

$$\lambda_{1,2}^0 = \frac{1}{2} \left\{ a_{11} + a_{22} \pm \left[(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21} \right]^{1/2} \right\}. \quad (22)$$

Как уже говорилось выше, учет неоднородности пространства способствует установлению устойчивого режима. Поэтому нас в первую очередь будет интересовать ситуация, когда в сосредоточенной системе (1)–(2) возникает колебательный режим. Это возможно, когда значения λ_1^0 и λ_2^0 являются комплексно сопряженными числами. В этом случае (22) можно представить в виде:

$$\lambda_{1,2}^0 = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm ib. \quad (23)$$

Устойчивость решения при $t \rightarrow \infty$ будет зависеть от $\operatorname{Re}(\lambda_n)$, которое определено формулой (20). Поскольку для корней μ_n трансцендентного уравнения (21) выполняется условие $\mu_0 < \mu_1 < \mu_2 \dots < \mu_{n \rightarrow \infty}$ и $\mu_0 = 0$, то из (20) видно, что для устойчивости задачи достаточно учесть только корень μ_1 . Таким образом решение системы (3)–(4) с граничными условиями (5)–(6) устойчиво, если выполняется условие:

$$\frac{a_{11} + a_{22}}{2} - \frac{v^2}{4D} - \mu_1 \leq 0. \quad (24)$$

Для выполнения условия (24) нужно найти только μ_1 , которое определяется из трансцендентного уравнения:

$$-\frac{v}{2D} \operatorname{tg}\left(L\sqrt{\frac{\mu_1}{D}}\right) = \sqrt{\frac{\mu_1}{D}},$$

и удовлетворяет неравенству $\frac{\pi}{2} < L\sqrt{\frac{\mu_1}{D}} < \frac{3\pi}{2}$.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c	теплоемкость, Дж/(моль К)
D_x	коэффициент диффузии, м ² /с
D_y	коэффициент температуропроводности, м ² /с
E	энергия активации, Дж/моль
H	тепловой эффект химической реакции, Дж/моль
h	коэффициент теплопередачи, Дж/(м ² с К)
k	предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
L	длина реактора, м
n	молярная плотность смеси, моль/м ³
q	объемный расход газовой смеси, м ³ /с
R	газовая постоянная, Дж/(моль К)
r	пространственная координата, м
S	площадь поверхности реактора, м ²
T	температура, К
T_*	температурный масштаб, К
t	время, с
V	объем реактора, м ³
v	скорость газовой смеси, м/с
x	безразмерная концентрация, молярные доли
y	безразмерная температура
Le	число Льюиса

ИНДЕКСЫ

0	на входе в реактор
сг	критическое значение
p	при постоянном давлении
s	положение равновесия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Yarlagadda P.S., Morton L.A., Hunter N.R., Gesser H.D. Temperature oscillations during the high-pressure partial oxidation of methane in a tubular flow reactor // Combustion and Flame. 1990. V. 79. № 2. P. 216.
3. Arutyunov V. Direct methane to methanol: Foundations and prospects of the process. Amsterdam: Elsevier B.V., 2014.
4. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
5. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАССАНД, 2011.
6. de Joannon M., Sabia P., Tregrossi A., Cavaliere A. Dynamic behavior of methane oxidation in premixed flow reactor // Combust. Sci. and Tech. 2004. V. 176. № 5–6. P. 769.
7. Arutyunov A.V., Belyaev A.A., Lidskii B.V., Nikitin A.V., Posvyanskii V.S., Arutyunov V.S. Thermokinetic oscillations in the partial oxidation of methane // Russian J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 3. P. 403. [Арутюнов А.В., Беляев А.А., Лидский Б.В., Никитин А.В., Посвянский В.С., Арутюнов В.С. Термокинетические колебания при парциальном окислении метана // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 3.]
8. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов (Перевод с англ.). Л.: Химия, 1976.
9. Aleksandrova L.Yu., Moshinskii A.I. Description of the operation of a biochemical reactor by a diffusion model // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 3. P. 265. [Александрова Л.Ю., Мошинский А.И. Описание работы биохимического реактора диффузионной моделью // Теор. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 273.]
10. Воробьев А.Х., Богданов А.В. Кинетика нелинейных химических систем. М.: хим. фак. МГУ им. Ломоносова, 2019.
11. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Slin'ko M.G. The dynamics of a continuous tank of incomplete stirring // The Proc. the Russ. Acad. of Sci. 2001. V. 380. № 5. P. 649 [Быков В.И., Цыбенкова С.Б., Слинко М.Г. Динамика проточного реактора неполного перемешивания // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 5. С. 649.]
12. Романовский Ю.М., Васильев В.А., Яхно В.Г. Автоволновые процессы в распределенных кинетических системах // Успехи физ. Наук. 1979. Т. 128. № 4. С. 625.
13. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей (Перевод с чешского). М.: Мир, 1991.
14. Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978.
15. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Филда Р., Бургер М. (пер. с англ.). М.: Мир, 1988.
16. Гельфанд И.М. Лекции по линейной алгебре. М.: Наука, 1971.
17. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977.

УДК 532.529.5

ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООТДАЧИ ТРУБНОГО КАНАЛА ТРУБЧАТОГО ТЕПЛООБМЕННИКА

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

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

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

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

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Проведены теплотехнические эксперименты с лабораторными водо-водяными теплообменниками типа “труба в трубе” одинаковых конструктивных параметров с внутренними гладкой и профилированными трубками. Профилирование трубок осуществлялось конфузور-диффузорными сужениями проходного сечения внутренней трубки, образуемыми деформацией их стенок, и размещаемыми по длине с постоянным, и одинаковым для всех профилированных трубок, шагом. Полученные результаты показали зависимость интенсификации теплоотдачи трубного канала от определяющих критериев Рейнольдса и Прандтля, причем зависимость от второго значительно сильнее, чем от первого. По крайней мере, в тех случаях, когда теплоносителями является вода.

Ключевые слова: теплотехнический эксперимент, трубчатый теплообменник, трубный канал, конвективный теплообмен, теплоотдача, интенсификация теплообмена

DOI: 10.31857/S004035712305010X, **EDN:** MEKLIZ

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация теплообмена имеет важное значение для создания современного эффективного теплообменного оборудования, и потому этой проблеме сегодня уделяется достаточно большое внимание, см., напр. [1, 2]. Необходимо найти эффективный, сравнительно простой и достаточно надежный метод интенсификации теплообмена.

В [3, 4] на примере трубчатого водо-водяного теплообменника типа “труба в трубе” было показано, что интенсификация теплоотдачи трубного канала зависит не только от числа Рейнольдса Re , но также и от числа Прандтля Pr . Причем, от второго числа даже заметно сильнее, чем от первого.

Иными словами, интенсификация процесса теплообмена, как показывают наши эксперименты, зависит не только от способа ее возбуждения, но и от параметров самого процесса теплообмена, по крайней мере, в тех случаях, когда теплоносителями является вода.

В [3] интенсификация теплообмена достигалась посредством профилирования трубного канала локальными сужениями проходного сечения, изменяющими его внутренний диаметр с величины D до значения d , где это соотношение

равнялось $d/D = 0.67$. По длине канала сужения размещались равномерно с шагом, равным $S = 2D$.

Также там было показано, что при оценивании интенсификации теплоотдачи зависимостью $Nu/Nu_{\text{гл}} = f(Re, Pr)$, т.е., сопоставлением чисел Нуссельта интенсифицированного теплообменника Nu и аналогичного гладкотрубного $Nu_{\text{гл}}$, замена экспериментально найденного значения $Nu_{\text{гл}}$ на значения, найденные по критериальным моделям $Nu_{\text{км}}$, приводит к появлению дополнительных ошибок, весьма значительных при использовании, по крайней мере, некоторых из этих моделей.

Определенный интерес, на наш взгляд, представляет также вопрос о влиянии величины d/D на величину интенсификации теплоотдачи. Поэтому целью настоящей работы является нахождение зависимости интенсификации теплоотдачи трубного канала водо-водяного теплообменника при его профилировании, от изменения степени его сужения d/D по результатам экспериментов с гладкотрубным и интенсифицированными теплообменниками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наши экспериментальные теплообменники представляли собой теплообменники типа “труба в трубе”, изготовленные из медных трубок. Наружный диаметр внутренней трубки составлял $D_n = 0.024$ м, внутренний — $D = 0.02$ м. Внутренний диаметр наружной трубки (кожуха) был равен $D_k = 0.035$ м.

Один из теплообменников был выполнен с гладкой внутренней трубкой, три других — с трубками, профилированными конфузур-диффузорными сужениями с $d/D = 0.9$, $d/D = 0.67$ и $d/D = 0.48$, числом по 36 штук в каждом из них, размещенными по длине теплообменников равномерно, с шагом, равным $S = 2D$, углы сужения конфузора и раскрытия диффузора были равными и составляли по 45° . В тексте статьи профилированные теплообменники обозначены как Т090, Т067 и Т048, соответственно, а гладкотрубный — как Т000. Длины теплообменных каналов были равными: $L_{T000} = 1.524$ м, $L_{T090} = 1.521$ м, $L_{T067} = 1.521$ м, $L_{T048} = 1.520$ м. При обработке результатов эксперимента изменения теплопередающей поверхности из-за профилирования не учитывались, и, поскольку по длине трубного канала профилирование не являлось сплошным, параметры течения определялись по течению в недеформированных частях канала. Различиями же в длинах каналов испытываемых теплообменников в данном случае сочли возможным пренебречь.

Эксперименты проводились аналогично тому, как это делалось нами ранее, см., например, в [3]. Вкратце сущность этой методики заключается в следующем: поддерживая входные температуры теплоносителей (независимые переменные теплообмена) неизменными, для двух других независимых переменных (расходы) при изменяемых их значениях находится зависимость теплового потока $Q = Q(G_T, G_{MT})$, с использованием которой могут быть найдены и другие зависимые параметры теплообмена. Несколько более подробно эта методика описана, например, в [3], там же можно найти ссылки и на другие работы.

В настоящей работе для получения экспериментальных данных использовалась сетка расходов трубного и межтрубного каналов, состоящая из 8×8 приблизительно равноотстоящих узлов. В области расходов трубного канала G_T могут быть выделены две подобласти, соответствующие турбулентному режиму течения теплоносителя трубного канала и переходному. Расчеты теплотехнических параметров для этих режимов производились на сетке, состоящей из 5×5 равноотстоящих узлов при значениях входных температур теплоносителей, имевших место быть в эксперименте.

Значения входных температур, расходных параметров эксперимента, минимальных и максимальных их значений, а также расчетных расходных параметров для турбулентного и переходного режимов приведены в табл. 1 для теплообменника с гладкой трубкой, и в табл. 2 для теплообменников с профилированными трубками.

Таблица 1. Параметры экспериментальные и расчетные турбулентного и переходного режимов гладкотрубного теплообменника

№ п/п	$t_{вх}^{1)}$, °C	Эксперимент					Турбулентный режим				Переходный режим			
		$G_T^{2)}$, мл/с	$G_{MT}^{2)}$, мл/с	$10^{-3}Re_T^{3)}$	$Pr_T^{3)}$	$10^{-2}Nu_T^{3)}$	$G_T^{2)}$, мл/с	$G_{MT}^{2)}$, мл/с	$10^{-3}Re_T^{3)}$	$Pr_T^{3)}$	$G_T^{2)}$, мл/с	$G_{MT}^{2)}$, мл/с	$10^{-3}Re_T^{3)}$	$Pr_T^{3)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	70.01	52	108	6.68–36.7	2.70–3.13	0.4–1.78	92	108	12.1–36.7	2.70–3.02	52	108	6.68–8.64	2.94–3.13
	4.75	252	376	5.52–38.8	2.54–3.81	0.36–1.81	252	376	10.3–38.8	2.54–3.57	64	376	5.52–9.85	2.54–3.81
2	7.58	107	102	5.77–19.3	8.10–9.52	0.65–2	227	102	11.5–19.3	8.64–9.52	107	102	5.77–8.36	8.10–8.85
	70.02	375	250	4.85–21.8	6.32–10.4	0.58–2.14	375	250	10.3–21.8	7.14–10.4	151	250	4.85–9.99	6.32–10.4
3	40	70	108	6.07–23.7	4.48–4.88	0.45–1.46	126	108	11.1–23.7	4.48–4.77	70	108	6.07–9.22	4.64–4.88
	3.56	254	376	5.43–24.6	4.29–5.51	0.42–1.48	254	376	10.2–24.6	4.29–5.28	102	376	5.43–9.87	4.29–5.51
4	5.45	108	102	5.02–17.0	9.84–10.7	0.53–1.59	240	102	10.8–17.0	10.2–10.7	108	102	5.02–9.12	9.84–10.4
	39.99	376	234	4.59–18.2	8.66–11.2	0.52–1.63	376	234	10.2–18.2	9.25–11.2	196	234	4.59–9.95	8.66–11.2
5	80.05	49	108	7.03–36.1	2.38–2.76	0.39–1.65	82	108	12.1–36.1	2.38–2.67	49	108	7.03–8.52	2.62–2.76
	5.2	222	304	5.71–38.7	2.21–3.41	0.35–1.68	222	304	10.1–38.7	2.21–3.21	57	304	5.71–9.94	2.21–3.41
6	6.61	108	102	5.03–17.3	9.87–10.4	0.49–1.45	228	102	10.4–17.3	10.1–10.4	108	102	5.03–9.33	9.87–10.2
	30.16	376	254	4.75–18.0	9.09–10.7	0.49–1.47	376	254	10.0–18.0	9.46–10.7	200	254	4.75–9.87	9.–10.7

Примечания:

1) — верхняя строка — трубный канал, нижняя — межтрубный;

2) — верхняя строка — минимальные расходы теплоносителей, нижняя — максимальные;

3) — верхняя строка — расчет по средним значениям параметров теплообмена, нижняя — расчет по значениям их продольных профилей.

Таблица 2. Параметры экспериментальные и расчетные турбулентного и переходного режимов интенсифицированных теплообменников.

№ п/п	$t_{\text{вх}}^{(1)}$, °C	Эксперимент				Турбулентный режим				Переходный режим				
		$G_t^{(2)}$, мл/с	$G_{\text{мт}}^{(2)}$, мл/с	$10^{-3}\text{Re}_T^{(3)}$	$\text{Pr}_T^{(3)}$	$10^{-2}\text{Nu}_T^{(3)}$	$G_t^{(2)}$, мл/с	$G_{\text{мт}}^{(2)}$, мл/с	$10^{-3}\text{Re}_T^{(3)}$	$\text{Pr}_T^{(3)}$	$G_t^{(2)}$, мл/с	$G_{\text{мт}}^{(2)}$, мл/с	$10^{-3}\text{Re}_T^{(3)}$	$\text{Pr}_T^{(3)}$
1	2	3	4	5	6	67	78	89	910	10	11	12	13	14
Теплообменник Т090														
1	70.01	52	108	6.05–36.1	2.74–3.55	0.81–3.77	104	108	12.9–36.1	2.74–3.25	52	108	6.05–8.17	3.15–3.55
	3.41	252	304	4.56–38.8	2.54–4.71	0.77–3.79	252	304	10.4–38.8	2.54–4.06	64	304	4.56–9.85	2.54–4.71
2	3.13	80	100	4.16–14.4	8.15–10.9	1.15–3.78	256	100	11.4–14.4	9.77–10.9	80	100	4.16–7.44	8.15–9.91
	62.02	304	252	3.16–17.1	5.45–12.2	0.86–4.41	304	252	10.1–17.1	7.69–12.2	140	252	3.16–9.58	5.45–12.2
3	40.03	62	102	5.02–27.3	4.49–5.32	0.8–3.37	134	102	11.4–27.3	4.5–4.8	62	102	5.02–9.02	4.77–5.32
	2.96	294	346	4.24–28.5	4.29–6.37	0.8–3.4	294	346	10.1–28.5	4.3–5.3	102	346	4.24–9.88	4.29–6.37
4	2.94	80	102	3.73–16.3	9.37–11.6	1.07–4.06	260	102	11–16.3	10.2–10.7	80	102	3.73–8.5	9.37–11
	40.01	376	294	3.14–18	7.28–12.3	0.96–4.32	376	294	10.2–18	9.3–11.2	184	294	3.14–9.85	7.28–12.3
5	80.05	48	108	6.69–40.8	2.35–2.86	1.24–6.08	84	108	12.3–40.8	2.35–2.7	49	108	6.84–8.44	2.66–2.86
	5.31	248	304	5.28–43.2	2.21–3.63	1.21–6.2	248	304	10.2–43.2	2.21–3.26	57	304	5.41–9.94	2.21–3.62
6	6.73	68	104	3.36–17.6	9.04–10.3	0.57–2.73	228	104	10.6–17.6	10.1–10.4	68	104	3.36–9.08	9.04–10
	30.04	376	268	3–18.6	7.78–10.7	0.51–2.74	376	268	10.1–18.6	9.5–10.7	188	268	3–9.86	7.78–10.7
Теплообменник Т067														
7	70.01	52	108	5.78–36.2	2.74–3.76	1.27–5.76	104	108	12.7–36.2	2.74–3.33	52	108	5.78–8.04	3.21–3.76
	8.62	252	304	4.28–38.8	2.54–5.07	1.22–5.87	252	304	10.1–38.8	2.54–4.2	64	304	4.28–9.85	2.54–5.07
8	4.28	100	100	5.44–15.4	7.4–10.3	2.31–6.64	245	100	11.5–15.4	8.96–10.3	100	100	5.44–7.19	7.4–8.92
	70.03	305	252	4.09–18.8	4.66–11.7	1.5–8.32	305	252	10–18.8	6.69–11.7	116	252	4.09–9.97	4.66–11.7
9	40.08	64	108	5.11–23.3	4.51–5.41	1.4–4.91	136	108	11.6–23.3	4.51–4.99	64	108	5.11–8.8	4.79–5.41
	7.15	252	304	4.29–24.4	4.28–6.51	1.34–4.99	252	304	10.2–24.4	4.28–5.71	100	304	4.29–9.69	4.28–6.51
10	4.27	100	100	4.78–13.9	9.02–10.9	2.11–5.53	245	100	10.8–13.9	10.1–10.9	100	100	4.78–8.5	9.02–10.5
	40.04	305	252	4.09–15.5	7.07–11.7	1.88–5.96	305	252	10–15.5	8.7–11.7	176	252	4.09–9.87	7.07–11.7
11	79.98	49	108	5.95–40.7	2.4–3.42	1.24–6.08	104	108	14.1–40.7	2.4–2.96	49	108	5.95–7.81	2.92–3.42
	9.82	252	304	4.25–43.9	2.21–4.74	1.21–6.2	252	304	11–43.9	2.21–3.8	57	304	4.25–9.93	2.21–4.74
12	3.8	100	100	4.51–13.3	9.83–11.3	2–5.13	252	100	10.7–13.3	10.7–11.3	100	100	4.51–8.99	9.83–11.1
	30	304	252	4.03–14.3	8.23–11.9	1.87–5.37	304	252	10.2–14.3	9.65–11.9	200	252	4.03–9.95	8.23–11.9
Теплообменник Т048														
13	70.06	44	70	4.39–49.2	2.68–4.36	1.44–10.6	112	70	13.2–49.2	2.68–3.5	44	70	4.39–7.98	3.24–4.36
	3.88	336	270	3–51.7	2.53–6.3	1.3–10.8	336	270	10.1–51.7	2.53–4.57	64	270	3.00–9.86	2.53–6.3
14	18.05	56	93	4.63–25.2	4.50–6.86	2.04–9.34	166	93	11.5–25.2	5.54–6.86	56	93	4.63–7.63	4.5–5.77
	69.94	358	337	3.38–29.2	3.12–7.4	1.52–10.6	358	337	10–29.2	4.22–7.4	84	337	3.38–9.95	3.12–7.4
15	40	44	104	3.53–31.7	4.42–5.37	1.55–8.73	128	104	11.1–31.7	4.42–4.87	44	104	3.53–8.99	4.67–5.37
	18.52	336	356	3.07–32.5	4.29–6.22	1.49–8.82	336	356	10.1–32.5	4.29–5.43	100	356	3.07–9.68	4.29–6.22
16	17.4	58	94	3.94–22.7	5.98–7.3	1.94–8.41	170	94	10.7–22.7	6.63–7.3	58	94	3.94–8.88	5.98–6.96
	40.06	358	342	3.45–24.2	5.02–7.55	1.76–8.8	358	342	10.1–24.2	5.88–7.55	130	342	3.45–9.94	5.02–7.55
17	80	44	104	5.14–47.8	2.37–3.59	1.48–8.54	100	104	13.3–47.8	2.37–3.05	44	104	5.14–7.66	2.93–3.59
	18.77	292	356	3.71–50.9	2.21–4.91	1.37–8.72	292	356	10.3–50.9	2.21–3.93	56	356	3.71–9.76	2.21–4.91
18	17.25	58	94	3.71–22	6.62–7.44	1.90–8.15	170	94	10.4–22	7.04–7.44	58	94	3.71–9.29	6.62–7.26
	30.06	358	346	3.44–22.8	5.99–7.58	1.81–8.34	358	346	10.1–22.8	6.58–7.58	146	346	3.44–9.89	5.99–7.58

Примечания: см. примечания к табл. 1.

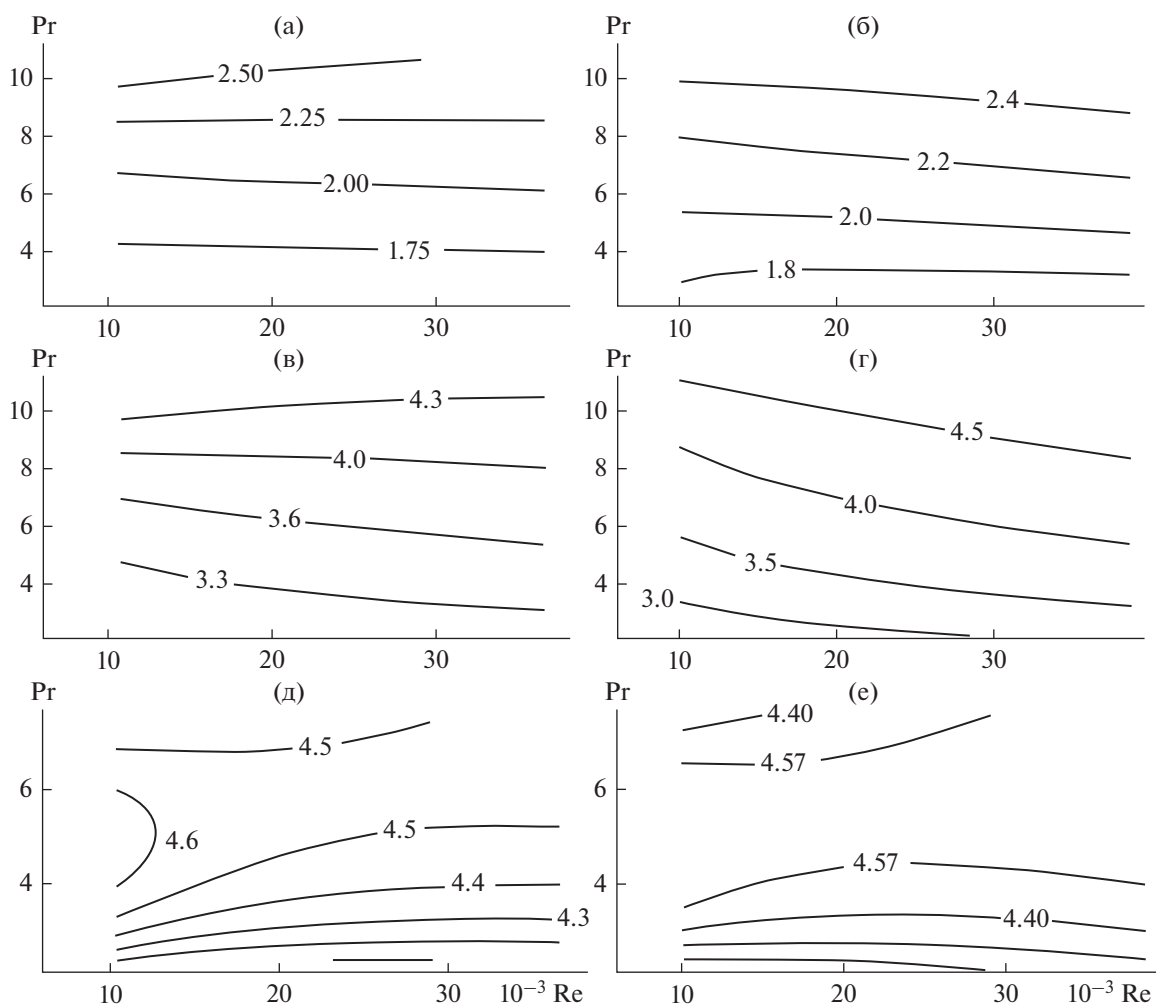


Рис. 1. Интенсификация теплоотдачи Nu/Nu_{gl} в турбулентном режиме при разных значениях d/D : (а, б) – $d/D = 0.9$, (в, г) – $d/D = 0.67$, (д, е) – $d/D = 0.48$; (а, в, д) – оценки по средним значениям параметров теплообмена; (а) – $10^{-3}Re = 10.56–36.67$, $Pr = 2.38–10.67$; (в) – $10^{-3}Re = 10.7–36.67$, $Pr = 2.38–10.67$; (д) – $10^{-3}Re = 10.41–36.67$, $Pr = 2.38–7.44$; (б, г, е) – оценки по значениям продольных профилей параметров теплообмена, $10^{-3}Re = 10.04–38.78$; (б, г) – $Pr = 2.2–11.19$; (е) – $Pr = 2.2–7.58$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применяемая нами методика позволяет также оценивать продольные профили параметров теплообмена. Для этого необходимо вместо использования средних значений теплоотдачи приблизить ее некоторой подходящей функцией, коэффициенты которой могут быть найдены из полученных в эксперименте данных. В настоящей работе, как и в [3], для этих целей была использована линейная функция. Результаты, полученные с использованием средних значений теплообменных параметров, а также значений продольных профилей могут быть сопоставлены между собой.

В табл. 1–2 также показаны максимальные и минимальные значения чисел Re и Pr (границы области определения теплообменных параметров) для экспериментальных и расчетных режимов, полученные по средним значениям и по значениям продольных профилей. А также минимальные и максимальные значения чисел Нуссельта Nu (границы области значений), найденных в эксперименте.

На рис. 1 в виде контурных графиков показана интенсификация теплоотдачи $Nu/Nu_{gl} = f(Re, Pr)$ трубных каналов профилированных теплообменников в турбулентном режиме, как для случая оценок по средним значениям теплообменных параметров, так и по значениям их продольных профилей. Области определения $Re–Pr$ для

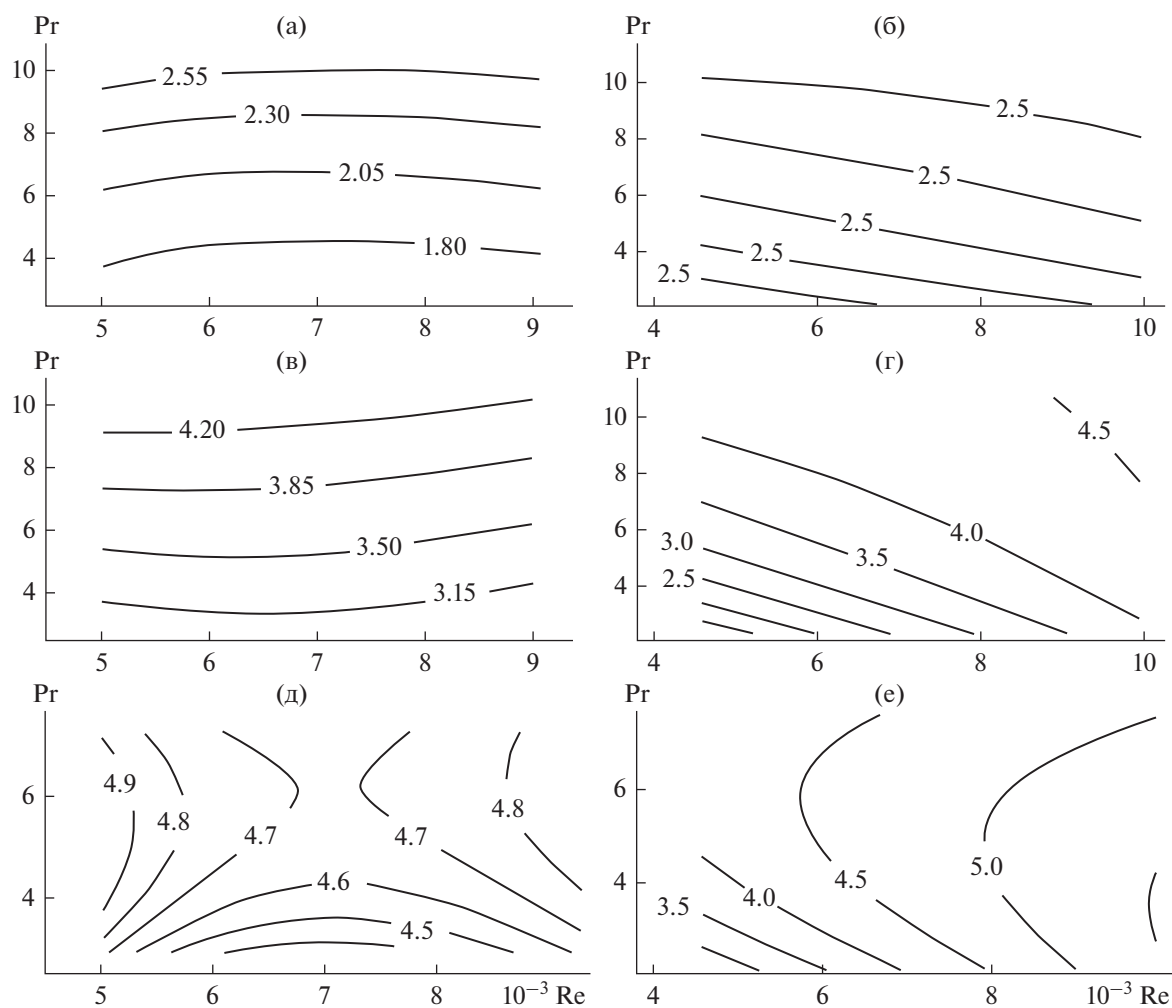


Рис. 2. Интенсификация теплоотдачи Nu/Nu_{gl} в переходном режиме при разных значениях d/D : (а, б) – $d/D = 0.9$, (в, г) – $d/D = 0.67$, (д, е) – $d/D = 0.48$; (а, в, д) – оценки по средним значениям параметров теплообмена; (а) – $10^{-3}Re = 5.02–9.08$, $Pr = 2.66–10.39$; (в) – $10^{-3}Re = 5.02–8.99$, $Pr = 2.92–10.39$; (д) – $10^{-3}Re = 5.02–9.3$, $Pr = 2.92–7.27$; (б, г, е) – оценки по значениям продольных профилей параметров теплообмена, $10^{-3}Re = 4.58–9.96$; (б) – $Pr = 2.2–11.19$; (г) – $Pr = 2.38–10.67$; (е) – $Pr = 2.2–7.58$.

этих значений служат пересечения соответствующих областей определения гладкотрубного и профилированных трубных каналов, см. рис. 1.

На рис. 2 таким же образом приведены данные для переходного режима течения теплоносителя, см. рис. 2.

Из представленных результатов следует, см. рис. 1–2, что и при, сравнительно, не очень сильном турбулизующем воздействии на поток профилированием канала, ($d/D = 0.9$), и при, сравнительно, более сильном ($d/D = 0.48$), зависимость Nu/Nu_{gl} от числа Pr проявляется значительно сильнее, чем от числа Re . Ещё более наглядно это проиллюстрировано на рисунке 3, где приводятся несколько сечений зависимости $Nu/Nu_{gl} = f(Re, Pr)$ по Re , см. рис. 3.

Следует отметить также, что с возрастанием степени сужения проходного сечения трубного канала ($1 - d/D$) рост интенсификации теплоотдачи замедляется, см. рис. 1–3. А, при сравнительно большем значении, $d/D = 0.48$, даже возникает экстремум. Как и при турбулентном режиме течения, см. рис. 1д–1е, а также рис. 3д–3е, так и при переходном, см. рис. 2д–2е.

На рисунке 4 для турбулентного и переходного режимов приведены зависимости усредненной по соответствующей области определения $Re-Pr$ интенсификации теплоотдачи от степени сужения. Из представленных данных следует, что и по величине, и по способу определения эти зависимости мало отличаются друг от друга, см. рис. 4.

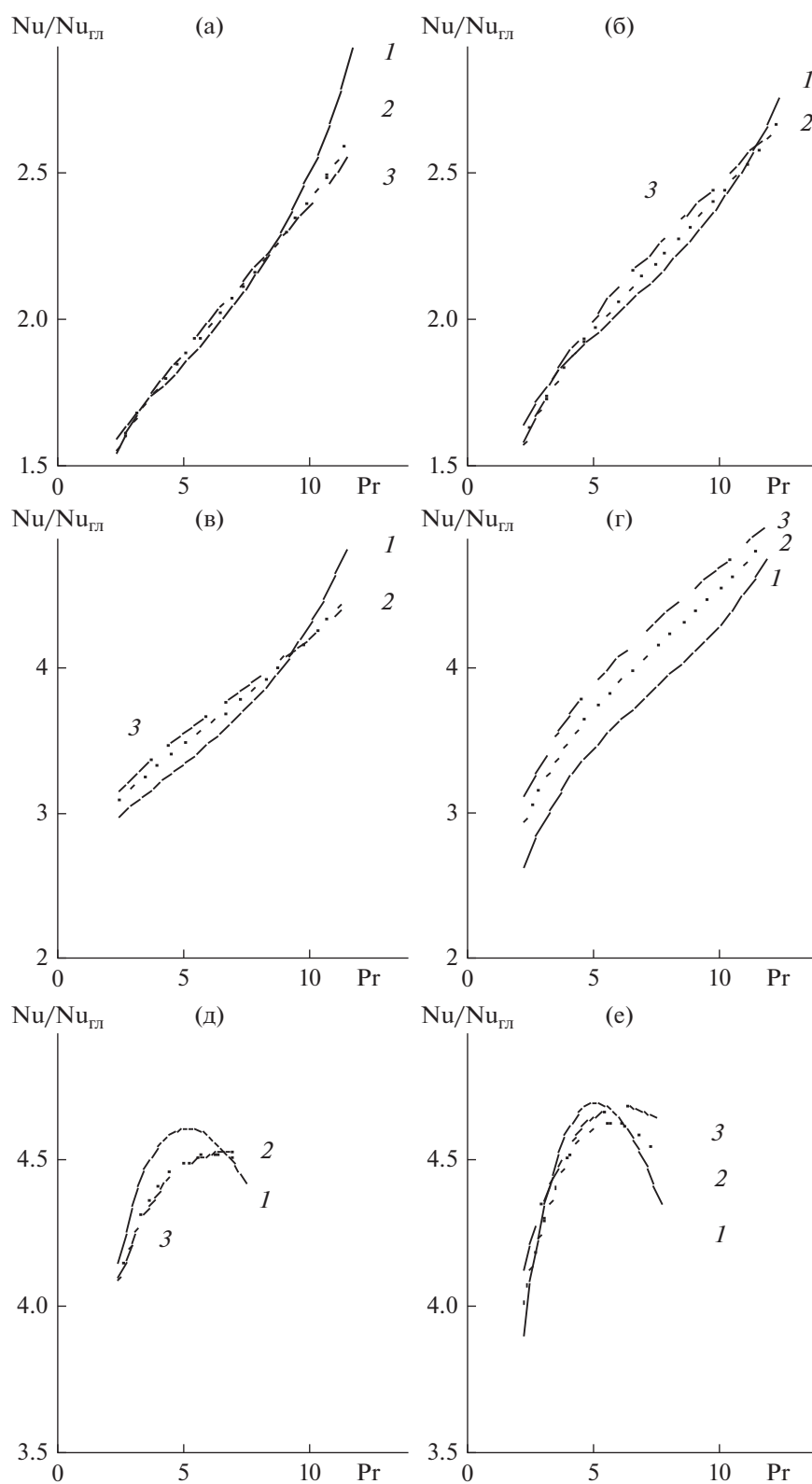


Рис. 3. Интенсификация теплоотдачи Nu/Nu_{gl} в турбулентном режиме в зависимости от числа Pr при разных значениях Re ; (а, в, д) – оценки по средним параметрам теплообмена; (б, г, е) – оценки по значениям продольных профилей параметров теплообмена; (а, б) – $d/D = 0.9$, (в, г) – $d/D = 0.67$, (д, е) – $d/D = 0.48$; 1 – $10^{-3}Re = 12$; 2 – $10^{-3}Re = 24$; 3 – $10^{-3}Re = 36$.

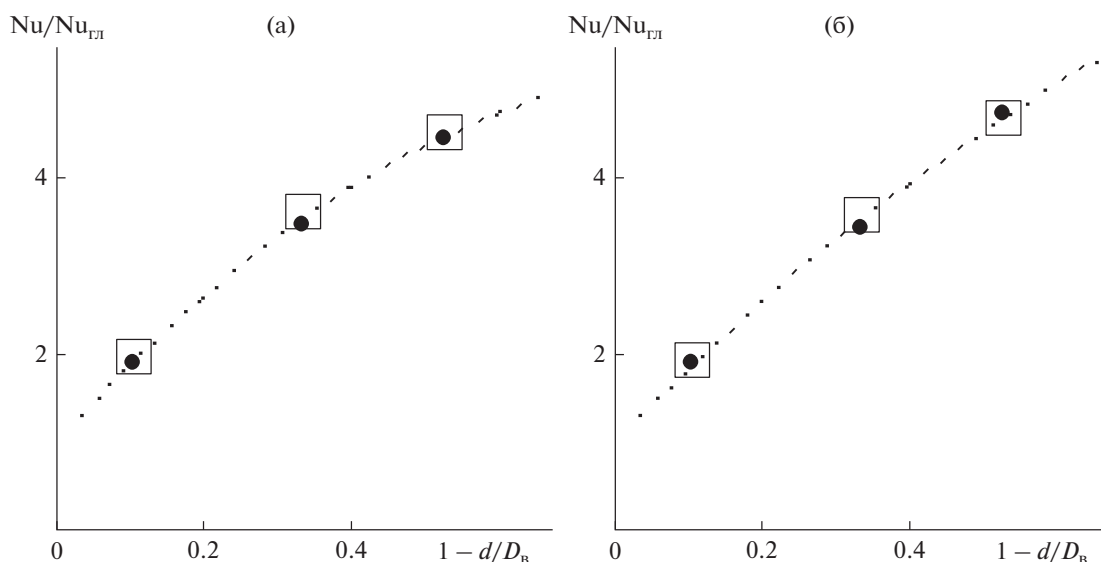


Рис. 4. Интенсификация теплоотдачи Nu/Nu_{gl} , усредненная по области $Re-Pr$, в зависимости от d/D_v : (а) – турбулентный режим, (б) – переходный режим, штриховая кривая – аппроксимация полиномом второй степени значений, найденных по средним параметрам теплообмена (точки), и по значениям их продольных профилей (квадратные значки); (а) – $10^{-3}Re = 10.7-36.7$, $Pr = 2.4-7.4$, среднее среднеквадратичное относительное отклонение аппроксимации $oai = 0.020$; (б) – $10^{-3}Re = 5-9$, $Pr = 2.9-7.3$, $oai = 0.027$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов, полученных в наших экспериментах с трубчатыми водо-водяными теплообменниками следует, что интенсификация теплоотдачи трубного канала при профилировании его периодическими сужениями проходного сечения, являясь функцией критерияльных чисел Re и Pr , достаточно сильно зависит от числа Pr , иными словами, от параметров самого процесса теплообмена. При нормальном давлении и умеренных значениях чисел Re эта зависимость является определяющей. Неучет же ее при проектировании современных интенсифицированных теплообменников может приводить, по-видимому, к достаточно серьезным ошибкам.

Кроме того, результаты проведенных экспериментов показали, что интенсификация теплоотдачи одним и тем же профилированием при переходном режиме течения теплоносителя, мало чем отличается от интенсификации при турбулентном режиме.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	диаметр трубки внутренний, характерный размер, м
d	диаметр сужения трубки внутренний, м
D_n	диаметр трубки наружный, м
D_k	диаметр кожуха внутренний, м
G	расход теплоносителя, мл/с
L	длина теплообмена, м
Nu	критерий Нуссельта

oai	среднее среднеквадратичное относительное отклонение аппроксимации
Pr	критерий Прандтля
Q	тепловой поток, кВт
Re	критерий Рейнольдса
S	шаг профилирования
t	температура, °С

ИНДЕКСЫ

вх	значение на входе в канал
гл	гладкий канал
км	критерияльная модель
мт	межтрубный канал
т	трубный канал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзюбенко Б.В., Кузма-Кичта Ю.А., Леонтьев А.И. и др. Интенсификация тепло- и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах М.: ФГУП «ЦНИИАТО-МИНФОРМ», 2008.
2. Лаптев А.Г., Николаев Н.А., Башаров М.М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. Учебно-справочное пособие. М.: Теплотехник, 2011.
3. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал. Об эффективности интенсификации теплообмена глубоким профилированием // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 24.
4. Коноплев А.А., Рытов Б.Л., Берлин Ал.Ал., Романов С.В. О некоторых критерияльных моделях конвективного теплообмена // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 81.

УДК 550.4.46(575.2)

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И ОЦЕНКИ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ПРОЦЕССЕ СЖИГАНИЯ МАЗУТА В КОТЛОАГРЕГАТАХ СРЕДНЕЙ И МАЛОЙ МОЩНОСТИ

© 2023 г. Т. З. Маймеков^{a, *}, Д. А. Самбаева^b, М. Б. Молдобаев^c,
Т. С. Бажиров^d, З. К. Маймеков^{c, *}

^aМосковский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

^bКыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, г. Бишкек, КР

^cКыргызско-Турецкий университет “Манас”, г. Бишкек, КР

^dЮжно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, г. Шымкент, РК

*e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

С целью прогнозирования и оценки величины углеродного следа в газовой фазе изучен процесс окисления мазута в избытке воздуха (альфа-фактор 1.3) в широких пределах изменения температуры ($T = 298\text{--}3000\text{ К}$, $P = 0.1\text{ МПа}$). Рассчитаны равновесные термодинамические параметры (энтропия, энтальпия и внутренняя энергия) и определены концентрационные распределения C, S, N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц в газовой фазе. На основе суммарного концентрационного распределения C, S, N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц в газовой фазе рассчитано весовое содержание углерода. С учетом химической матрицы системы мазут-воздух и весового содержания углерода найдена техногенная нагрузка углерода в газовой фазе. Результаты работы позволили оценить величины углеродного следа в газовой фазе в процессе горения топлива, в частности мазута в воздухе. Снижение техногенной нагрузки оксидов углерода (CO , CO_2) в газовой фазе достигнуто модифицированием и сжиганием мазута в виде обратных водомазутных эмульсий в промышленных котлоагрегатах типа Е-1/9М.

Ключевые слова: мазут-воздух, концентрационное распределение, газовая фаза, техногенная нагрузка, углеродный след

DOI: 10.31857/S0040357123050147, **EDN:** MFXFSS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оценка величины углеродоемкости осуществляется на основе анализа межстрановых таблиц “затраты-выпуск” с учетом продукции по видам экономической деятельности (экспорта и импорта выбросов) [1]. При этом расчеты производятся по трем категориям (Score 1, 2 и 3). Прямые выбросы (Score 1) от: собственной генерации энергии (пара, тепла); производственных процессов; обращения с отходами, а также фугитивные выбросы (организованные постоянные или залповые выбросы) в результате удаления технологических газов, например, метана. Энергетические выбросы (Score 2) – выбросы парниковых газов в атмосферу в результате производства потребленной компанией электроэнергии, пара, тепла и холода (энергии для охлаждения, и энергия, которая закупается, а не генери-

руется на собственных мощностях). Косвенные выбросы (Score 3) – прочие выбросы парниковых газов, образованных в результате эксплуатации транспортных средств; выбросы от складирования продукции в сторонних логистических центрах, энергия, потребляемая при использовании клиентами продукции компании, выбросы парниковых газов от утилизации отходов продукции [2, 3].

Совокупность указанных выше выбросов парниковых газов, прямо и косвенно произведенных организацией или продуктом составляет ее (его) углеродный след (англ.: carbon footprint) [4]. С целью реализации этой задачи страны составляют национальные кадастры по техногенным нагрузкам потоков [1]. Задача сложная, поскольку требуется строгий учет удельных прямых выбросов парниковых газов при производстве продукции, величины которых определяются: с учетом годо-

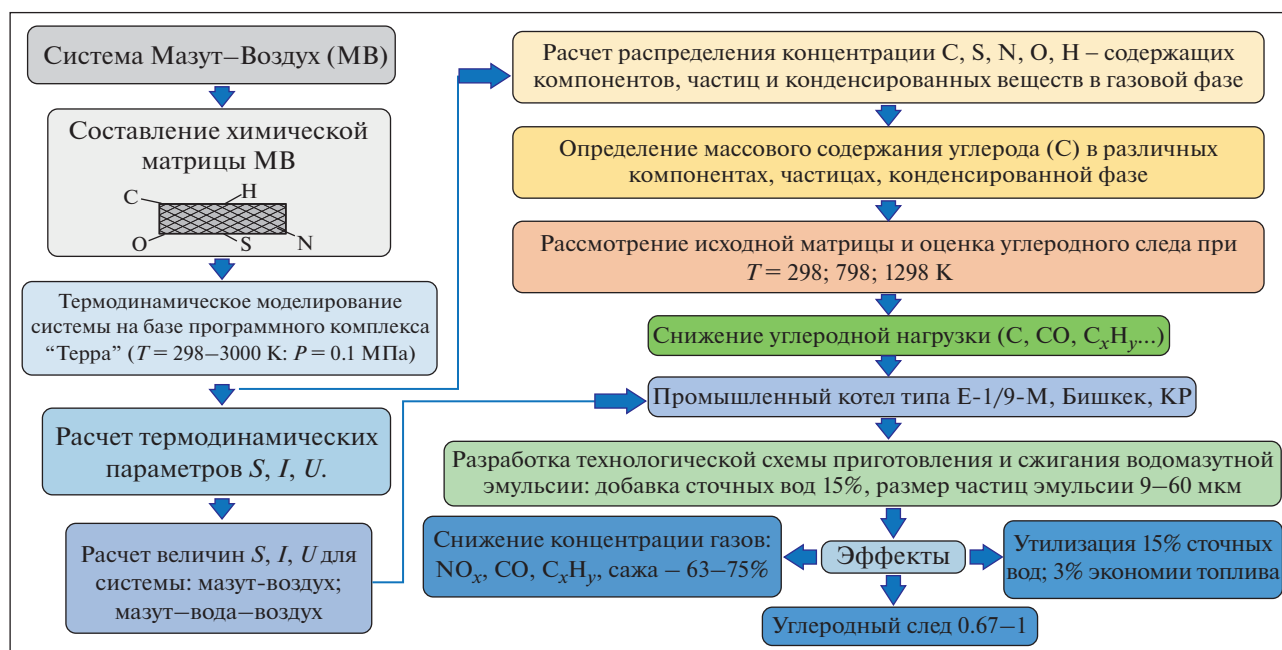


Рис. 1. Схема расчета углеродного следа для системы мазут–воздух.

вого объема прямых выбросов при производстве продукции (тCO₂экв); годового объема производства продукции (тонн); число и вида использованного топлива; фактического годового потребления каждого вида топлива в условных единицах при производстве продукции (т. усл. т); коэффициентов выбросов (CO₂, CH₄, N₂O) при сжигании каждого вида топлива; множителей потенциалов глобального потепления парниковых газов. Здесь возможны два основных способа оценки углеродного следа: прямой расчет углеродного следа продукции; расчет по бенчмаркам (эталонным значениям) [5–13]. Соответственно, требуется строгие методы осуществления химической диагностики и анализа концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии [14, 15].

Исходя из изложенных выше положений, в настоящей работе осуществлено термодинамическое моделирование системы [16–21]: жидкое топливо–воздух при избытке окислителя (альфа-фактор 1.3) в широких пределах изменения температуры ($T = 298–3000$ К, $P = 0.1$ МПа) с целью прямого расчета углеродного следа на основе концентрационного распределения: конденсированных веществ; C, S, N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрена система по схеме (рис. 1): жидкое топливо–воздух при среднем химическом

составе топочного мазута (%): C(83–87), H(10–12), S(1–3.5), N + O(0.2–0.9) с избыточным количеством воздуха (альфа-фактор 1.3); общая химическая матрица расчетной модели включила (%): (C – 84.8) + (H – 11.2) + (S – 2.0) + (N – 0.5) + (O – 1.5) + (O – 3.3) + (N – 12.43); (моль/кг) C – 61.006, H – 96.018, S – 0.539, N – 7.977, O – 2.592.

В расчетных экспериментах использовано термодинамическое моделирование процесса окисления топочного мазута при максимуме энтропии системы на основе программного комплекса “Терра” в широких пределах изменения температуры ($T = 298–3000$ К, $P = 0.1$ МПа) [22, 23].

Модифицирование топочного мазута в виде водомазутных эмульсий в промышленных котлоагрегатах типа Е-1/9М с целью снижения концентрации вредных веществ осуществлено составлением принципиальной технологической схемы (рис. 3) приготовления обратных эмульсий с оптимальным количеством воды в мазуте (15%), которое не приводит к его обводнению [16, 21]. Размеры частиц водомазутной эмульсии (9–60 мкм) найдены методом седиментационного анализа с использованием торзионного веса модификации ВТ-500. Отбор пробы из дымовой трубы осуществлен газоуловителем типа Vortex Ultra Flow, мультифункциональным газоанализатором Visit 01-L/LR, а также переносным газоанализатором типа УГ-2. Пробы анализируются по стандартной методике 5506 и 5515 “NIOSH Manual of Analytical Methods” с последующим использованием

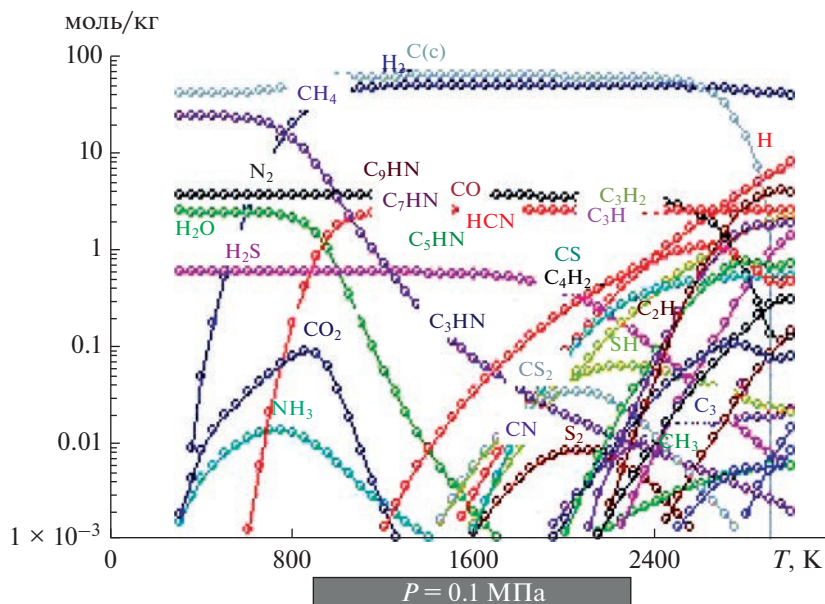


Рис. 2. Концентрационное распределение C, S, O, H, N – содержащих частиц, молекул и конденсированной фазы (моль/кг) в газовой фазе в зависимости от температуры окисления системы: мазут–воздух, $T = 298\text{--}3000\text{ K}$, $P = 0.1\text{ МПа}$.

гравиметрических методов для определения содержания сажи в дымовых газах котлоагрегатов типа Е-1/9М [16].

На основе определения суммарного концентрационного распределения C, S, N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц в газовой фазе рассчитано весовое содержание углерода. С учетом химической матрицы системы мазут–воздух и весового содержания углерода осуществлена оценка величины углеродного следа в газовой фазе при температурах (К): 298, 798 и 1298.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления мазута в воздухе ($T = 298\text{--}3000\text{ K}$, $P = 0.1\text{ МПа}$) образуются углеродсодержащие конденсированные фазы, простые и сложные компоненты и активные частицы (табл. 1). Кривые их распределения (рис. 2) позволили оценить равновесные данные молекул и частиц, на основе которых были рассчитаны общие весовые содержания углерода в газовой фазе по схеме: например, CS ($M = 44\text{ г-моль}$) в кг газовой фазе: из табл. 1 видно, что $CS = 1.93 \times 10^{-22}$ моль, или 8.5×10^{-21} г. При этом количество углерода в CS равно: $8.5 \times 10^{-21} \times 12/44 = 2.3 \times 10^{-21}$ г. Аналогичным образом рассчитаны содержание углерода во всех компонентах и частицах, содержащихся в газовой фазе ($P = 0.1\text{ МПа}$, $T = 298, 798, 1298\text{ K}$, табл. 2): CS, CS₂, COS, CO, CS₂, CO₂, C₂O, C₃O₂, C(c), C, C₂, C₃, C₄, C₅, CH, CH, CH₃, CH₄, C₂H,

C₂H₃, C₂H, C₂H₅, C₂H₆, C₃H, C₃, C₃H₆, C₃H₈, C₄H, C₄H₂, C₄H₄, C₄H₆, C₄H₁₀, C₅H₆, C₆H₆, CHO, CHO, C₃HN, C₅HN, C₇HN, C₉HN, N₂C, C⁺, C₂⁺, C₂⁻, CO⁺, CH⁺, CHO⁺, CN⁻.

Из табл. 2 видно, что общее содержание углерода (C) в дымовом газе составляет: $T = 298\text{ K}$, 489.62 г; $T = 798\text{ K}$, 590.33 г; $T = 1298\text{ K}$, 732.01 г. Исходный элементный химический состав мазута представлен в виде (%): C (83–87), H (10–12), S (1–3.5), N + O (0.2–0.9). Химическая матрица системы мазут–воздух (альфа-фактор = 1.3): (C – 84.8) + (H – 11.2) + (S – 2.0) + (N – 0.5) + (O – 1.5) + (O – 3.3) + (N – 12.43); в моль/кг: C – 61.006, H – 96.018, S – 0.539, N – 7.977, O – 2.592.

С учетом содержание углерода в исходном мазуте: C – 61.006 моль/кг, или 732 г C найдена расчетная величина углеродного следа (техногенная нагрузка) в газовой фазе при различных температурах: $T = 298\text{ K}$, $489.62/732 = 0.67$; $T = 798\text{ K}$, $590.33/732 = 0.8$; $T = 1298\text{ K}$, $732.01/732 = 1$. Таким образом, величина углеродного следа изменяется от 0.67 до 1. Здесь следует заметить, что при высоких температурах, практически равной теоретической температуре горения топлива, углеродная техногенная нагрузка максимальная, т.е. равна единице.

С целью снижения техногенной нагрузки вредных веществ, в том числе сажи и оксидов углерода (CO, CO₂) в газовой фазе изучены процессы приготовления и сжигания водомазутной

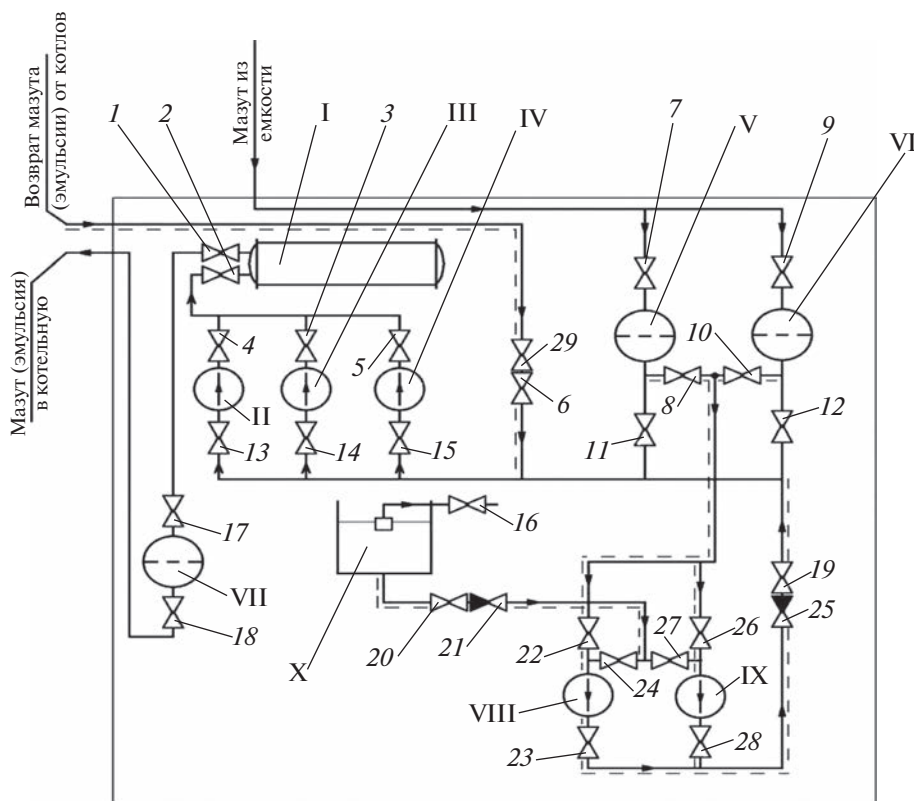


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема приготовления и сжигания водомазутной эмульсии в котлоагрегатах типа Е-1/9-М: I – подогреватель мазута; II, III, IV – фильтры грубой очистки; V, VI, VII – фильтры тонкой очистки; VIII, IX – роторно-пульсационные аппараты; X – бак для воды; 1–20, 22–24, 26–29 – вентили; 21, 25 – обратные клапаны.

эмульсии, и полученные расчетные результаты апробированы согласно разработанной принципиальной технологической схеме в котлоагрегатах типа Е-1/9М Мостостроительного отряда Кыргызской железной дороги, г. Бишкек (рис. 3, табл. 3–5). По схеме (рис. 3) мазут после прохождения подогревателя мазута, фильтров грубой и тонкой очистки, насосами подаются роторно-пульсационные аппараты (РПА) [15, 20]. Вода из бака поступает в РПА и на основе смеси, состоящей из 85% мазута и 15% воды образуются полидисперсные водомазутные эмульсии и они направляются в зону горения. Управление расхода потоков на трубопроводах осуществляется вентилями и обратными клапанами. Технические характеристики установки: электродвигатель, кВт (об/мин) – 4.0 (1500); расход мазута, 0.1–0.15 м³/ч; расход воды, 0.01–0.015 м³/ч; температура воды и ВМЭ, 40–45°С (прерывистая линия (рис. 3) – путь водомазутной эмульсии) [16, 21].

Измерения и расчет концентраций загрязняющих веществ в дымовых газах проводили в процессах сжигания мазута (табл. 3) и водомазутных эмульсий (табл. 4) с учетом параметров дымовой

трубы: $H = 18$ м, $D = 0.5$ м, объема газовой смеси $V_{g.m.} = 0.889$ м³/с, температуры дымовых газов $t_{f.g.} = 220^{\circ}\text{C}$, скорости осаждения частиц $F = 1$, скорости ветра $v = 5.0$ м/с [16].

Процессы приготовления и сжигания водомазутной эмульсии, апробированные на промышленных котлоагрегатах типа Е-1/9-1М показали снижения концентраций оксидов азота, углерода, углеводородов нефти и сажи при сжигании водомазутной эмульсии в среднем на 63–75%, а диоксида серы незначительно (4.06%). Результаты проведенных исследований показывают, что в эмульсиях обратного типа (вода в мазуте), когда вода в виде мельчайших капелек диаметром 9–60 мкм равномерно распределена по всей массе мазута, способствует более эффективному процессу сгорания жидкого топлива, снижению сажеобразования и уменьшению содержания в выбросах С, S, O, H, N – содержащих вредных веществ (табл. 3–5) [16].

Сравнение термодинамических параметров системы: мазут–воздух и мазут–вода–воздух показали высоких значений энтропии в обратной эмульсии (табл. 6), обусловленные более хаотичным движением взаимодействующих частиц [16].

Таблица 1. Концентрационное распределение углеродсодержащих частиц, молекул и конденсированной фазы (моль/кг) в газовой фазе в зависимости от температуры окисления системы: мазут–воздух, $T = 298\text{--}3000\text{ К}$, $P = 0.1\text{ МПа}$

Молекулы и частицы	Температура, К						
	298	798	1298	1798	2298	2798	2998
CS	1.9×10^{-22}	2.4×10^{-13}	6.3×10^{-6}	1.3×10^{-2}	2.9×10^{-1}	4.8×10^{-1}	4.9×10^{-1}
CS ₂	3.7×10^{-17}	7.3×10^{-8}	3.1×10^{-4}	1.8×10^{-2}	1.7×10^{-2}	9.0×10^{-4}	3.2×10^{-4}
COS	2.1×10^{-9}	2.7×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.0×10^{-3}	3.1×10^{-4}	3.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}
CO	7.5×10^{-12}	1.8×10^{-1}	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CO ₂	2.1×10^{-3}	9.2×10^{-2}	6.4×10^{-4}	9.3×10^{-6}	9.1×10^{-7}	2.1×10^{-7}	1.6×10^{-7}
C ₂ O	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	9.7×10^{-15}	3.3×10^{-10}	1.2×10^{-7}	5.6×10^{-6}	1.5×10^{-5}
C ₃ O ₂	1.9×10^{-22}	2.2×10^{-18}	4.5×10^{-13}	1.2×10^{-11}	8.0×10^{-11}	2.6×10^{-10}	3.1×10^{-10}
C _(с)	38.56	47.68	58.10	58.23	56.52	7.51	5.7×10^{-29}
C	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.1×10^{-19}	1.3×10^{-11}	4.4×10^{-7}	3.6×10^{-4}	2.4×10^{-3}
C ₂	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.3×10^{-22}	4.6×10^{-13}	7.5×10^{-8}	1.6×10^{-4}	1.2×10^{-3}
C ₃	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	3.1×10^{-21}	5.8×10^{-12}	8.8×10^{-7}	1.7×10^{-3}	1.0×10^{-2}
C ₄	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	7.6×10^{-17}	2.2×10^{-10}	3.1×10^{-6}	2.9×10^{-5}
C ₅	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.5×10^{-16}	1.0×10^{-9}	1.6×10^{-5}	1.3×10^{-4}
CH	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	3.3×10^{-17}	1.5×10^{-10}	8.4×10^{-7}	2.0×10^{-4}	8.9×10^{-4}
CH ₂	1.9×10^{-22}	4.5×10^{-22}	5.7×10^{-12}	1.0×10^{-7}	2.5×10^{-5}	7.5×10^{-4}	1.7×10^{-3}
CH ₃	1.9×10^{-22}	7.7×10^{-10}	7.7×10^{-6}	2.5×10^{-4}	1.7×10^{-3}	4.7×10^{-3}	5.0×10^{-3}
CH ₄	22	13	3.2×10^{-1}	3.2×10^{-2}	8.9×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.6×10^{-3}
C ₂ H	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.4×10^{-13}	1.2×10^{-7}	2.8×10^{-4}	3.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}
C ₂ H ₂	1.9×10^{-22}	2.5×10^{-11}	2.8×10^{-5}	8.7×10^{-3}	2.1×10^{-1}	1.4	1.7
C ₂ H ₃	1.9×10^{-22}	1.1×10^{-15}	6.9×10^{-9}	3.8×10^{-6}	1.2×10^{-4}	9.4×10^{-4}	1.1×10^{-3}
C ₂ H ₄	3.2×10^{-20}	1.7×10^{-6}	6.8×10^{-5}	1.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}
C ₂ H ₅	1.9×10^{-22}	3.3×10^{-12}	3.1×10^{-9}	2.8×10^{-8}	9.1×10^{-8}	1.3×10^{-7}	9.4×10^{-8}
C ₂ H ₆	4.1×10^{-7}	1.7×10^{-4}	3.0×10^{-6}	1.9×10^{-7}	4.0×10^{-8}	9.5×10^{-9}	3.7×10^{-9}
C ₃ H	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	6.4×10^{-13}	9.2×10^{-7}	2.5×10^{-3}	3.8×10^{-1}	1.0
C ₃ H ₄	1.9×10^{-22}	3.4×10^{-20}	7.1×10^{-13}	6.3×10^{-10}	2.7×10^{-8}	2.3×10^{-7}	2.4×10^{-7}
C ₃ H ₆	1.9×10^{-22}	2.3×10^{-13}	1.2×10^{-11}	3.0×10^{-11}	4.8×10^{-11}	4.3×10^{-11}	2.1×10^{-11}
C ₃ H ₈	4.2×10^{-13}	1.1×10^{-8}	8.2×10^{-11}	2.9×10^{-12}	4.0×10^{-13}	5.7×10^{-14}	1.5×10^{-14}
C ₄ H	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	4.3×10^{-20}	8.4×10^{-12}	3.7×10^{-7}	3.2×10^{-4}	1.2×10^{-3}
C ₄ H ₂	1.9×10^{-22}	1.3×10^{-20}	4.6×10^{-10}	1.3×10^{-5}	4.3×10^{-3}	1.4×10^{-1}	2.0×10^{-1}
C ₄ H ₄	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	4.3×10^{-17}	6.1×10^{-13}	1.2×10^{-10}	2.9×10^{-9}	3.4×10^{-9}
C ₄ H ₆	1.9×10^{-22}	3.9×10^{-19}	8.6×10^{-15}	2.9×10^{-13}	2.1×10^{-12}	5.0×10^{-12}	2.8×10^{-12}
C ₄ H ₁₀	8.5×10^{-19}	8.6×10^{-13}	2.6×10^{-15}	5.1×10^{-17}	5.0×10^{-18}	4.9×10^{-19}	9.1×10^{-20}
C ₅ H ₆	1.9×10^{-22}	4.7×10^{-17}	2.5×10^{-13}	4.6×10^{-12}	2.3×10^{-11}	4.3×10^{-11}	1.9×10^{-11}
C ₆ H ₆	1.9×10^{-22}	1.7×10^{-14}	5.2×10^{-12}	2.6×10^{-11}	6.2×10^{-11}	7.0×10^{-11}	2.2×10^{-11}
CHO	1.9×10^{-22}	9.5×10^{-14}	1.0×10^{-8}	5.0×10^{-7}	4.5×10^{-6}	1.7×10^{-5}	2.5×10^{-5}

Таблица 1. Окончание

Молекулы и частицы	Температура, К						
	298	798	1298	1798	2298	2798	2998
CHO ₂	1.9×10^{-22}	2×10^{-15}	8.1×10^{-13}	1.1×10^{-12}	1.4×10^{-12}	1.6×10^{-12}	2.0×10^{-12}
CH ₂ O	2.2×10^{-22}	6.0×10^{-8}	1.0×10^{-6}	9.5×10^{-7}	9.0×10^{-7}	7.6×10^{-7}	$6. \times 10^{-7}$
CH ₂ O ₂	1.8×10^{-15}	2.7×10^{-8}	6.3×10^{-10}	1.2×10^{-11}	1.5×10^{-12}	3.6×10^{-13}	2.6×10^{-13}
CH ₃ O	1.9×10^{-22}	6.4×10^{-19}	1.4×10^{-14}	2.7×10^{-13}	1.5×10^{-12}	3.6×10^{-12}	4.4×10^{-12}
C ₂ H ₄ O ₂	6.7×10^{-16}	1.0×10^{-10}	1.3×10^{-13}	$6. \times 10^{-16}$	3.0×10^{-17}	3.3×10^{-18}	$1. \times 10^{-18}$
C ₃ H ₆ O	1.9×10^{-22}	3.1×10^{-12}	1.6×10^{-13}	6.6×10^{-15}	1.1×10^{-15}	2.2×10^{-16}	8.5×10^{-17}
CN	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	5.6×10^{-12}	4.3×10^{-7}	2.3×10^{-4}	5.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}
CN ₂	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.5×10^{-14}	8.2×10^{-10}	2.7×10^{-7}	2.2×10^{-6}	3.7×10^{-6}
C ₂ N	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	4.8×10^{-17}	2.9×10^{-10}	1.8×10^{-6}	2.1×10^{-4}	6.7×10^{-4}
C ₂ N ₂	1.9×10^{-22}	3.6×10^{-18}	2.7×10^{-10}	8.6×10^{-7}	7.5×10^{-5}	2.5×10^{-4}	2.7×10^{-4}
NCO	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.3×10^{-15}	2.6×10^{-12}	1.9×10^{-10}	1.3×10^{-9}	2.4×10^{-9}
HCN	1.9×10^{-22}	1.2×10^{-6}	3.6×10^{-3}	1.0×10^{-1}	6.2×10^{-1}	8.2×10^{-1}	7.5×10^{-1}
HNC	1.9×10^{-22}	2.0×10^{-17}	1.1×10^{-9}	2.5×10^{-6}	1.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.6×10^{-3}
C ₂ HN	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.0×10^{-14}	3.0×10^{-9}	2.4×10^{-6}	7.1×10^{-5}	1.4×10^{-4}
C ₃ HN	1.9×10^{-22}	1.3×10^{-15}	9.6×10^{-8}	2.2×10^{-4}	1.6×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.1×10^{-1}
C ₅ HN	1.9×10^{-22}	5.2×10^{-21}	9.0×10^{-10}	6.8×10^{-5}	3.5×10^{-2}	7.9×10^{-1}	8.4×10^{-1}
C ₇ HN	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.5×10^{-12}	6.1×10^{-6}	2.2×10^{-2}	1.7	1.91
C ₉ HN	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	6.0×10^{-15}	4.6×10^{-7}	1.1×10^{-2}	3.1	3.50
N ₂ C	1.9×10^{-22}	3.5×10^{-18}	1.7×10^{-10}	4.9×10^{-7}	4.1×10^{-5}	1.3×10^{-4}	1.7×10^{-4}
C ⁺	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	7.1×10^{-18}	3.4×10^{-12}	1.4×10^{-10}
C ₂ ⁺	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.8×10^{-20}	8.2×10^{-14}	4.8×10^{-12}
C ₂ ⁻	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	7.5×10^{-20}	1.6×10^{-14}	6.2×10^{-11}	6.5×10^{-10}
CO ⁺	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.1×10^{-16}	7.7×10^{-13}	1.0×10^{-11}
CH ⁺	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.1×10^{-16}	9.1×10^{-12}	2.1×10^{-10}
CHO ⁺	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	2.3×10^{-24}	6.4×10^{-15}	1.0×10^{-10}	1.2×10^{-8}	4.7×10^{-8}
CN ⁻	1.9×10^{-22}	1.9×10^{-22}	1.7×10^{-20}	4.4×10^{-13}	2.2×10^{-10}	7.6×10^{-9}	2.2×10^{-8}

Величины энтальпии и внутренней энергии отрицательные в пределах температуры от 500 до 750 К для системы мазут–воздух, а для системы мазут–вода–воздух направление химических превращений соответствует к интервалу от 500 до 950 К. Число Прандтля для системы мазут–вода–воздух меняется от 0.69 до 0.47, и она более подвержена к разбавлению; доля конденсированной фазы (z) в указанных выше системах составляет 0.79/0.41 при 500 К и 0.78/0.54 при 950 К, соответственно образование конденсированного углерода (C_c) в два раза меньше в системе мазут–вода–воз-

дух. Таким образом, термодинамические параметры и величины число Прандтля тоже показали в эффективности использования системы мазут–вода–воздух в процессе снижения техногенных нагрузок газовых выбросов. Отмечено, что концентрация оксида углерода, углеводородов нефти и сажи при сжигании водомазутной эмульсии уменьшилась в среднем на 63–75%. Величины углеродного следа в газовой фазе составили от 0.6 до 1, что и полезна при оценке углеродной емкости на единицу продукции.

Таблица 2. Сжигание мазута в воздухе и содержание углерода (С, г) в различных компонентах и частицах при температурах: 298, 798 и 1298 К

Молекулы и частицы	Температура, К		
	298	798	1298
CS	2.3×10^{-21}	2.9×10^{-12}	7.65×10^{-5}
CS ₂	4.5×10^{-16}	8.7×10^{-7}	3.8×10^{-3}
COS	2.6×10^{-8}	3.32×10^{-3}	7.75×10^{-3}
CO	9.04×10^{-11}	2.22	30.84
CO ₂	0.026	0.22	7.75×10^{-3}
C ₂ O	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	1.17×10^{-14}
C ₃ O ₂	6.95×10^{-21}	8.2×10^{-17}	5.51×10^{-12}
C _(c)	462.72	572.16	697.2
C	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	1.43×10^{-18}
C ₂	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	2.87×10^{-21}
C ₃	6.95×10^{-21}	6.9×10^{-21}	1.12×10^{-19}
C ₄	9.3×10^{-21}	9.3×10^{-21}	9.3×10^{-21}
C ₅	1.16×10^{-20}	1.1×10^{-20}	1.16×10^{-20}
CH	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	4.04×10^{-16}
CH ₂	2×10^{-21}	5×10^{-21}	9×10^{-5}
CH ₃	2×10^{-21}	9×10^{-9}	6×10^{-11}
CH ₄	26.88	15.72	3.91
C ₂ H	4×10^{-21}	4×10^{-21}	3×10^{-12}
C ₂ H ₂	4×10^{-21}	6×10^{-10}	6×10^{-4}
C ₂ H ₃	4×10^{-21}	2×10^{-14}	1×10^{-7}
C ₂ H ₄	7×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-3}
C ₂ H ₅	4×10^{-21}	8×10^{-11}	7×10^{-8}
C ₂ H ₆	1×10^{-5}	4×10^{-3}	7×10^{-5}
C ₃ H	6×10^{-21}	6×10^{-21}	2×10^{-11}
C ₃ H ₄	6×10^{-21}	1×10^{-18}	2×10^{-11}
C ₃ H ₆	6×10^{-21}	8×10^{-12}	4×10^{-10}
C ₃ H ₈	1×10^{-11}	3×10^{-7}	2×10^{-9}
C ₄ H	9×10^{-21}	9×10^{-21}	2×10^{-18}
C ₄ H ₂	9×10^{-21}	6×10^{-19}	2×10^{-8}
C ₄ H ₄	9×10^{-21}	9×10^{-21}	2×10^{-15}
C ₄ H ₆	9×10^{-21}	1×10^{-17}	4×10^{-13}
C ₄ H ₁₀	5×10^{-17}	4×10^{-11}	1×10^{-13}
C ₅ H ₆	1×10^{-20}	2×10^{-15}	1×10^{-11}
C ₆ H ₆	1×10^{-20}	1×10^{-12}	3×10^{-10}
CHO	2.32×10^{-21}	1.1×10^{-12}	1.3×10^{-6}
CHO ₂	2.32×10^{-21}	3.4×10^{-14}	9.83×10^{-11}
CH ₂ O	2.65×10^{-21}	7.24×10^{-7}	1.28×10^{-4}
CH ₂ O ₂	2.22×10^{-14}	3.36×10^{-7}	7.6×10^{-9}

Таблица 2. Окончание

Молекулы и частицы	Температура, К		
	298	798	1298
CH ₃ O	2.32×10^{-21}	7.7×10^{-18}	1.73×10^{-13}
C ₂ H ₄ O ₂	1.62×10^{-14}	2.52×10^{-9}	3.2×10^{-12}
C ₃ H ₆ O	6.95×10^{-21}	1.1×10^{-10}	5.6×10^{-12}
CN	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	6.83×10^{-11}
CN ₂	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	3.1×10^{-13}
C ₂ N	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	1.16×10^{-15}
C ₂ N ₂	4.63×10^{-21}	8.8×10^{-17}	6.7×10^{-9}
NCO	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	1.7×10^{-14}
N ₂ C	2.32×10^{-21}	4.3×10^{-17}	2.15×10^{-9}
HCN	2.32×10^{-21}	1.46×10^{-5}	4.43×10^{-2}
HNC	2.32×10^{-21}	2.4×10^{-16}	1.37×10^{-8}
C ₂ HN	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	7.84×10^{-13}
C ₃ HN	6.95×10^{-21}	5×10^{-14}	3.47×10^{-13}
C ₅ HN	1.16×10^{-20}	3.1×10^{-19}	5.4×10^{-8}
C ₇ HN	1.62×10^{-20}	1.6×10^{-20}	2.13×10^{-10}
C ₉ HN	1.85×10^{-20}	1.8×10^{-20}	5.85×10^{-13}
C ⁺	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	2.32×10^{-21}
C ₂ ⁺	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	4.63×10^{-21}
C ₂ ⁻	4.63×10^{-21}	4.6×10^{-21}	4.63×10^{-21}
CO ⁺	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	2.3×10^{-21}
CH ⁺	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	2.32×10^{-21}
CHO ⁺	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	2.8×10^{-23}
CN ⁻	2.32×10^{-21}	2.3×10^{-21}	2.1×10^{-19}
Количество в граммах	489.62	590.33	732.01

Таблица 3. Сжигание мазута и расчет концентраций вредных веществ в газовой фазе

Компоненты газовых выбросов	ПДК, мг/м ³	Количество веществ, выбрасываемых в атмосферу		Сумма максимальных приземных концентраций (доли ПДК), создаваемых выбросами источника
		макс., г/с	сум., т/год	
CO	3.0	0.071	2.242	0.00356
NO _x	0.085	0.069	2.186	0.12205
SO ₂	0.5	0.444	14.016	0.13351
C _x H _y	1.5	1.067	33.638	0.10695
Сажа	0.15	0.046	1.458	0.04611

Таблица 4. Сжигание водомазутных эмульсий и расчет концентраций вредных веществ в газовой фазе

Компоненты газовых выбросов	ПДК, мг/м³	Количество веществ, выбрасываемых в атмосферу		Сумма максимальных приземных концентраций (доли ПДК), создаваемых выбросами источника
		макс., г/с	сум., т/год	
CO	3.0	0.021	0.673	0.00145
NO _x	0.085	0.023	0.729	0.04953
SO ₂	0.5	0.427	13.455	0.12299
C _x H _y	1.5	0.391	12.334	0.04901
Сажа	0.15	0.012	0.364	0.02005

Таблица 5. Снижение концентраций вредных веществ в дымовых газах котлоагрегатов типа Е-1/9М на основе сжигания водомазутных эмульсий

Компоненты газовых выбросов	количество вредных веществ						
	мазут			водомазутная эмульсия			снижение газовых выбросов, %
	мг/м³	г/с	т/год	мг/м³	г/с	т/год	
SO ₂	500	0.444	14.016	480	0.427	13.455	4.06
NO _x	78	0.069	2.186	26	0.023	0.729	66.67
CO	80	0.071	2.242	24	0.021	0.673	70.00
C _x H _y	1200	1.067	33.638	440	0.391	12.334	63.33
Сажа	52	0.046	1.458	13	0.012	0.364	75.00

Таблица 6. Сравнительные характеристики термодинамических параметров системы: мазут—воздух и мазут—вода—воздух

Термодинамические и физические параметры	Системы	
	мазут—воздух	мазут—вода—воздух
	Т, К	
	500—750	500—950
Энтродия <i>S</i> , кДж/(кг К)	2.49—3.28	7.44—11.49
Энтальпия <i>I</i> , кДж/кг	(−498)−(−94.7)	(−3252)−(−162)
Внутренняя энергия <i>U</i> , Дж/кг	(−510)−(−125)	(−3307)−(−452)
Число Прандтля ($Pr = \gamma/D$)	0.68—0.59	0.69—0.47
Доля конденсированной фазы (<i>z</i>)	0.79—0.78	0.41—0.54

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена система мазут—воздух при избытке окислителя (альфа-фактор 1.3) при широких пределах изменения температуры ($T = 298\text{--}3000\text{ К}$, $P = 0.1\text{ МПа}$). Рассчитаны равновесные параметры и определены концентрационные распределения C, S, N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц в газовой фазе. На основе суммарного концентрационного распределения C, S,

N, O, H – содержащих компонентов и активных частиц рассчитаны весовое содержание углерода в газовой фазе. С учетом химической матрицы системы мазут—воздух и весового содержания углерода найдена техногенная нагрузка углерода в газовой фазе. Рассчитаны величины углеродного следа (0.6–1) в газовой фазе и отмечено снижение концентрации оксида углерода, углеводородов нефти и сажи при сжигании водомазутной эмульсии в среднем на 63–75%.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

I	энтальпия, Дж/кг
P	давление, Па
S	энтропия, Дж/К
T	температура, К
U	внутренняя энергия, Дж
V	объем, м ³
ρ	плотность, кг/м ³
Pr	число Прандтля

ИНДЕКСЫ

c	конденсированный
g.m.	газовоздушная смесь
f.g.	дымовые газы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baranov E., Kim I., Staritsyna E. Estimation of Russian constant-price input-output accounts according to NACE/CRA // Higher School of Economics Research Paper. 2011. 7.
2. Порфирьев Б.Н., Широков А.А., Колпаков А.Ю., Единак Е.А. Возможности и риски политики климатического регулирования в России // Вопр. экон. 2022. № 1. С. 72
3. Durojaye O., Laseinde T., Oluwafemi I. A descriptive review of carbon footprint // Proceeding of 2nd International Conference on Human Systems Engineering and Design (IHSED2019). Munich.: Springer Int. Publishing, 2020. p. 960
4. ISO 14067: (2018) "Greenhouse gases – Carbon footprint of products – Requirements and guidelines for quantification"
5. Magacho G., Espagne E., Godin A. Impacts of the CBAM on EU trade partners: consequences for developing countries // Climate Policy. 2023. P. 1
6. Lazaryan S., Sudakov S. Impact of EU's CBAM on EAEU Countries: The Case of Russia // Global Challenges of Climate Change. V. 2: Risk Assessment, Political and Social Dimension of the Green Energy Transition. – Cham: Springer International Publishing. 2022. P. 157.
7. Eicke L., Weko S., Apergi M., Marian A. Pulling up the carbon ladder? Decarbonization, dependence, and third-country risks from the European carbon border adjustment mechanism // Energy Research & Social Science. 2021. 80. 102240.
8. Böhringer C., Fischer C., Rosendahl K.E., Rutherford T.F. Potential impacts and challenges of border carbon adjustments // Nature Climate Change. 2022. 12(1). P. 22.
9. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. 2006. Kanagawa, Japan.
10. Davis S., Peters G., Almeida K. The Supply Chain of CO₂ Emissions // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2011. V. 108. №. 45. P. 18554.
11. Boitier B. CO₂ emissions production-based accounting vs consumption // Insights from the WIOD databases. Proceeding of WIOD Conference. Brussels. 2012
12. Пискулова Н.А., Костюнина Г.М., Абрамова А.В. Климатическая политика основных торговых партнеров России и ее влияние на экспорт ряда российских регионов // Всемирный фонд дикой природы (WWF). М.: 2013
13. "Газы парниковые (2014). Определение количества выбросов парниковых газов в организациях и отчетность. Руководство по применению стандарта ИСО 14064-1".
14. Meshalkin V.P. Current Theoretical and Applied Research on Energy- and Resource-Saving Highly Reliable Chemical Process Systems Engineering // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 4. P. 563. [Мешалкин В.П. Актуальные теоретические и прикладные исследования по инжинирингу энергоресурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем // Теор. осн. хим. технол. 2021. Т. 55. № 4. С. 399]
15. Maimakov Z.K., Sambaeva D.A., Izakov J.B., Shaikieva N.T., Dolaz M., Kobya M. Concentration distribution of molecules and molecules and other species in the model system Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O at various temperatures of the electrocoagulation process // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 2. P. 205. [Маймекоев З.К., Самбаева Д.А., Изаков Ж.Б., Шайкиева Н.Т., Долаз М., Кобыя М. Концентрационное распределение молекул и частиц в модельной системе: Fe–NaCl–Na₂S–H₂SO₄–H₂O при различных температурах процесса электрокоагуляции // Теор. осн. хим. технол. 2023. Т. 57. № 2. С. 218]
16. Sambaeva D.A., Moldobaev M.B., Kemelov K.A., Maimakov Z.K. Water is an effective additive to fuel oil to reduce the concentration of soot in the gas phase // Manas J. Eng. 2022. V. 10. № 2. P. 145
17. Кемелов К.А., Молдобаев М.Б., Самбаева Д.А., Маймекоев З.К. Влияние воды в водотопливных эмульсиях на процессы снижения концентрации сажи в газовой фазе // Проблемы региональной экологии. 2016. № 4. С. 30.
18. Молдобаев М.Б., Самбаева Д.А., Маймекоев З.К. Снижение концентрации сажи в газовой фазе на основе использования водотопливных эмульсий в катлоагрегатах типа КЕВ-4-14 // Инженер. 2015. № 9. С. 354
19. Маймекоев З.К., Самбаева Д.А., Молдобаев М.Б., Кемелов К.А. Влияние воды в топливных эмульсиях на процессы образования и уменьшения концентрации сажи в газовой фазе // Изв. вузов. 2014. № 5. С. 8
20. Самбаева Д.А., Молдобаев М.Б. Модифицирование топлива в виде водотопливных эмульсий с целью снижения концентрации сажи в газовой фазе // Изв. КГТУ им. И. Раззакова. 2014. № 33. С. 399
21. Маймекоев З.К. Научные основы оптимизации процессов сжигания жидкого топлива и рекарбонизации водно-солевых систем. Бишкек, 2015.
22. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Мусеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
23. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013.

УДК 544.431.8

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

© 2023 г. А. Я. Наимов^{а, *}, С. Л. Назанский^а, В. И. Быков^б

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^бИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

*e-mail: alexandermitht@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 11.06.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

В ряде случаев колебательный режим позволяет провести реакцию с большей селективностью по целевому продукту. Для организации производства в данном режиме необходимо определить условия, при которых возникают колебания, а также рассмотреть сам характер колебаний. В работе проведен параметрический анализ базовой кинетической модели колебательной реакции без автокатализа. Определены границы параметров, при которых система имеет колебательный характер. Построены фазовые портреты системы, бифуркационные кривые. Проведен анализ стационарных состояний системы. Определены тип и количество стационарных состояний. Показано, что система при определенных параметрах имеет три стационарных состояния: два неустойчивых узла и седло. Параметрический анализ базовых моделей позволит подобрать начальные приближения для расчетов более сложных моделей реальных реакций.

Ключевые слова: параметрический анализ, колебательная реакция, фазовый портрет, кинетическая модель, бифуркационные кривые, предельный цикл

DOI: 10.31857/S0040357123050160, **EDN:** MGGZKB

ВВЕДЕНИЕ

Исследования колебательных процессов в химии показали, что для наличия колебаний в системе необходимо соблюдение некоторых условий:

1. реакция имеет хотя бы два различных пути и может переключаться между ними;
2. существует некий промежуточный продукт, количество которого направляет реакции по одному из путей;
3. в ходе реакции количество этого продукта будет расходоваться до определенной поры, после чего характер реакции меняется и интермедиат уже начинает накапливаться в системе, и так происходит переключение с одного пути на другой.

Сложные механизмы, описывающие колебательные реакции, содержат большое количество параметров. Математическая модель для данного механизма будет выглядеть как система дифференциальных уравнений высоких порядков. Решение подобных систем напрямую невозможно из-за их сложности. Однако существует метод параметрического анализа нелинейных систем, который позволяет от простого к сложному решать подобные задачи и предполагать механизм колебательных реакций [1].

Все дискуссии, которые велись до сих пор, не касались экспериментальной практики, за исключением упоминаний об открытых и закрытых системах. Колебания концентрации и цвета могут возникать в обычных реакторах идеального смешения или периодического действия, и эти конфигурации обычно сочетаются с механизмом смешивания, чтобы избежать неоднородностей. Введение диффузионных явлений переноса вещества в сочетании с петлей обратной связи реакции и возмущением приводит к морфогенезу в форме волн и пространственных структур [2].

Химические осцилляторы предлагают множество вариантов с точки зрения состава и поведения, но можно ли сконструировать такую систему в соответствии с определенными потребностями? В 80-х годах по этому поводу были проведены некоторые исследования. Разработка генераторов, использующих большое количество соединений со схожими свойствами, помогла бы достичь более конкретных целей [3].

В настоящее время активно изучаются колебательные реакции окислительного карбонилирования [4, 5]. Селективность образования продукта в реакции окислительного карбонилирования

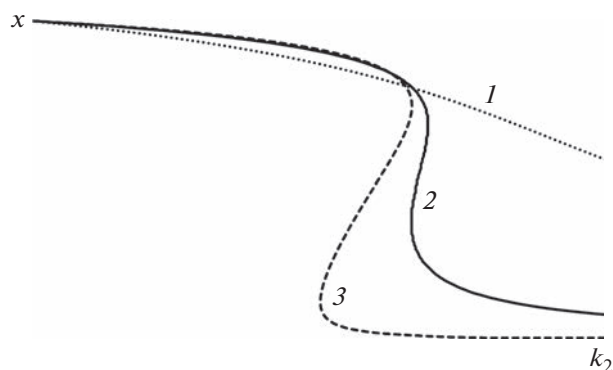


Рис. 1. Параметрические зависимости $x(k_2)$ при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0.1$, $k_{-2} = 0.05$, $k_4 = 0.0032$, $k_{-4} = 0.002$: 1 – $k_3 = 1$; 2 – $k_3 = 10$; 3 – $k_3 = 100$.

фенилацетилена, катализируемой палладием, при прочих равных условиях в колебательном режиме выше. Было установлено, что возникновение колебаний pH совпадает с увеличением скорости потребления фенилацетилена и образования сопутствующих продуктов.

Таким образом, изучение механизмов колебательных реакций позволяет выявить режимы, при которых обеспечивается максимальная селективность. В связи с этим является актуальной задача определения областей рабочих параметров реактора, при которых возникают колебания. Знание данных областей позволит провести оптимизацию реактора по какому-либо технологическому или экономическому критерию.

Экспериментатор в ходе работы неизбежно сталкивается с тем, что все измерения производятся с некоторой погрешностью. Это может быть следствием случайных ошибок или же того, что сам прибор не может быть идеально точным. В результате измерений получаются кривые, характеризующиеся случайными колебаниями измеряемых концентраций. Наличие данных колебаний (шумов) затрудняет создание математической модели системы и ее анализ.

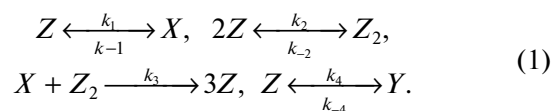
Помимо этого для системы, которая находится в критическом состоянии, малые флуктуации могут приводить к резкому изменению ее характера. Поэтому необходимо рассмотреть влияние колебаний самих параметров на характер поведения всей системы.

Цель настоящей работы: проведение параметрического анализа базовой кинетической модели химической реакции, определение значений параметров, при которых система проявляет колебательный характер, исследование поведения системы при изменении данных параметров.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Настоящая статья посвящена параметрическому анализу каталитического осциллятора.

Рассмотрим механизм реакции, содержащий четыре стадии:



Следуя закону действующих масс, схеме отвечает кинетическая модель:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 z - k_{-1} x - k_3 x z_2, & \frac{dz}{dt} &= -k_1 z + k_{-1} x - \\ & - 2k_2 z^2 + 2k_{-2} z_2 + 3k_3 x z_2 - k_4 z + k_{-4} y, & (2) \\ \frac{dy}{dt} &= k_4 z - k_{-4} y, & z_2 &= \frac{1 - x - y - z}{2}. \end{aligned}$$

Константы скоростей химических реакций k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 , k_4 , k_{-4} выступают в качестве параметров модели (2). После приравнивая к нулю правых частей системы (2) получим уравнение стационарности относительно одной переменной x :

$$\begin{aligned} (k_{-2} + k_3 x)(2k_1 + k_3 \alpha x)((1 - x)(2k_1 + k_3 \alpha x) - \\ - \alpha(2k_{-1} x + k_3 x(1 - x)) - \\ - 2k_2(2k_{-1} x + k_3(1 - x))^2 = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\alpha = \left(1 + \frac{k_4}{k_{-4}}\right).$$

Также при приравнивании к нулю правых частей системы уравнений (2) были найдены зависимости $z(x)$, $z_2(x)$, $y(x)$:

$$\begin{aligned} z(x) &= \frac{2k_{-1} x + k_3 x(1 - x)}{2k_1 + k_3 \alpha x}, & z_2(x) &= \frac{1 - x - \alpha z(x)}{2}, \\ y &= \frac{k_4}{k_{-4}} z(x). \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнения стационарности (3) выделим два параметра k_2 , k_{-2} .

Данное уравнение $F(x, k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_{-4}) = 0$ линейно относительно указанных параметров. Поэтому из него можно получить параметрические зависимости $k_2(x)$ и $k_{-2}(x)$.

$$k_2 = \frac{k_3 x z_2(x) + k_{-2} z_2(x)}{z^2(x)} = \frac{k_3 x + k_{-2}}{z^2(x)} z_2(x), \quad (5)$$

$$k_{-2} = \frac{k_2 z^2(x) - k_3 x z_2(x)}{z_2(x)} = k_2 \frac{z^2(x)}{z_2(x)} - k_3 x. \quad (6)$$

Пример построения параметрических зависимостей $k_2(x)$ приведен на рис. 1.

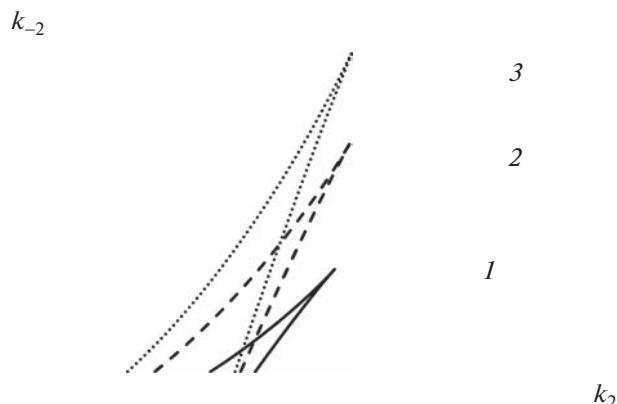


Рис. 2. Кривая кратности $L_{\Delta}(k_2, k_{-2})$ при $k_1 = 1.1, k_{-1} = 0.12, k_4 = 0.05, k_{-4} = 0.0145$: 1 – $k_3 = 50$; 2 – $k_3 = 78$; 3 – $k_3 = 100$.

Начальным приближением для подбора параметров $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_{-4}$ служили параметры автокаталитической кинетической модели [9]. Также условились, что константа скорости нелинейной стадии k_3 превышает значения остальных параметров; константы скоростей прямой и обратной реакции для буферной стадии k_4, k_{-4} имеют наименьшие значения; константы скорости k_1, k_{-1} взяты в отношении 10 : 1, как и в автокаталитической модели; константы скорости $k_2 : k_{-2} = 100 : 1$, что предполагает практическую необратимость реакции образования Z_2 .

Так как фазовое пространство системы имеет размерность три, то процедура анализа устойчивости стационарных состояний (ст. с.) и их бифуркаций становится более трудоемкой по сравнению с предыдущей моделью [9].

Для проверки устойчивости ст. с. воспользуемся первым методом Ляпунова. Необходимо составить матрицу Якоби для системы дифференциальных уравнений и определить корни характеристического уравнения [10].

Элементы матрицы Якоби a_{ij} для (2) имеют вид:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -2k_{-1} - 2k_3z_2(x) + k_3x, \\ a_{21} &= 2k_3z_2(x) - k_3x - k_{-2}, \\ a_{31} &= 0, \\ a_{12} &= 2k_1 + k_3x, \\ a_{22} &= -k_3x - 4k_2z(x) - k_{-2}, \\ a_{32} &= k_4, \\ a_{13} &= k_3x, \\ a_{23} &= -k_3x - k_{-2}, \\ a_{33} &= -k_{-4}. \end{aligned}$$

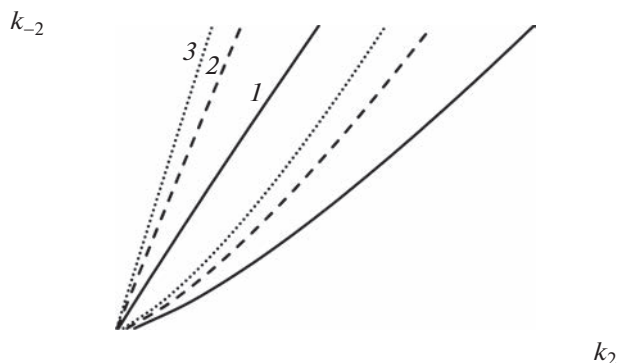


Рис. 3. Кривая нейтральности $L_{\sigma}(k_2, k_{-2})$ при $k_1 = 1.1, k_{-1} = 0.12, k_4 = 0.05, k_{-4} = 0.0145$: 1 – $k_3 = 50$; 2 – $k_3 = 78$; 3 – $k_3 = 100$.

Характеристическое уравнение при анализе устойчивости ст. с. является кубическим:

$$\lambda^3 + \sigma\lambda^2 + \theta\lambda + \Delta = 0,$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &= -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ \theta &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \\ \Delta &= - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \\ \sigma\theta - \Delta &= \xi. \end{aligned}$$

Необходимое и достаточное условие того, что все характеристические корни имеют отрицательные действительные части, состоит в выполнении условий Рауса–Гурвица σ, ξ, Δ [11]. Так как всегда $\sigma > 0$, то бифуркации числа и устойчивости ст. с. определяются из равенства нулю величин Δ и ξ . Зная параметрические зависимости, можно численно построить соответствующие бифуркационные кривые L_{Δ}, L_{σ} (рис. 2 и рис. 3 соответственно).

Стоит заметить, что при увеличении значения параметра k_3 , отвечающего за нелинейную стадию, область множественности стационарных состояний смещается в сторону увеличения соотношения параметров $k_2 : k_{-2}$, что говорит о преобладании скорости прямой реакции над обратной.

Параметрический портрет представлен на рис. 4. В данном случае кривая нейтральности L_{σ} и кривая кратности L_{Δ} расположены таким образом, что делят пространство на характерные области. При этом, варьируя значения параметров k_2, k_{-2} и оставляя значения остальных параметров неизменными, можно переводить ход реакции в осциллирующий режим. Либо, обладая этими зна-

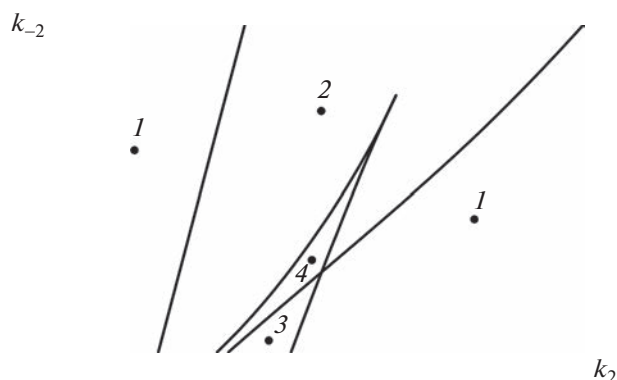


Рис. 4. Параметрический портрет на плоскости (k_2, k_{-2}) при $k_1 = 1.1$, $k_{-1} = 0.12$, $k_3 = 78$, $k_4 = 0.05$, $k_{-4} = 0.0145$: 1 – область с единственным устойчивым ст. с.; 2 – область с единственным неустойчивым ст. с.; 3, 4 – области с тремя ст. с.

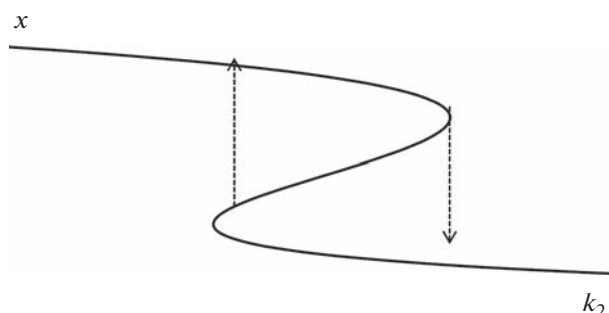


Рис. 5. Параметрическая зависимость $x(k_2)$ при $k_1 = 1.1$, $k_{-1} = 0.12$, $k_{-2} = 0.4$, $k_3 = 78$, $k_4 = 0.05$, $k_{-4} = 0.0145$.

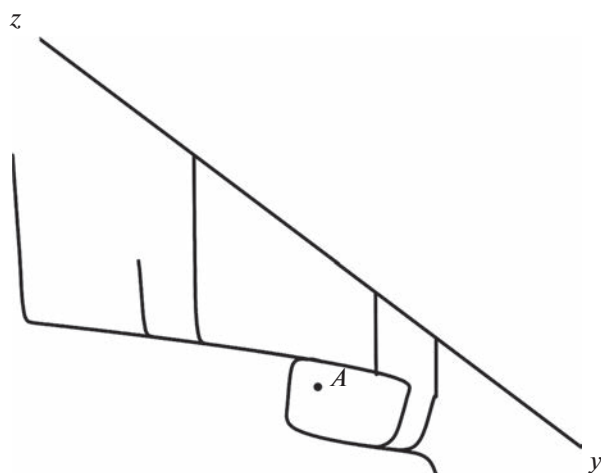


Рис. 6. Проекция фазового портрета для системы (1) при $k_1 = 1.1$, $k_{-1} = 0.12$, $k_2 = 6$, $k_{-2} = 1$, $k_3 = 78$, $k_4 = 0.05$, $k_{-4} = 0.0145$: A – стационарное состояние системы.

Таблица 1. Стационарные состояния системы.

Стационарное состояние	X	$Z(x)$	$Z_2(x)$	Y
N_2	0.116096	0.189072	0.021429	0.651974
C_1	0.206717	0.173699	0.010312	0.598961
N_1	0.392562	0.135066	0.003314	0.465745

ниями, можно кратчайшим путем вывести систему из колебательного режима.

Область с тремя ст. с. можно наблюдать и на параметрической зависимости концентрации компонента X от варьируемого параметра k_2 . При этом данная область совпадает с областью значений k_2 на плоскости $(k_2; k_{-2})$, что еще раз подтверждает адекватность построения областей множественности ст. с. Для значения $k_{-2} = 0.4$ построена кривая $x(k_2)$ на рис. 5.

Фазовые траектории системы для случая единственного неустойчивого ст. с. (существует предельный цикл) представлены на рис. 6. С любых начальных данных фазовые траектории стремятся к устойчивому предельному циклу. Траектории наматываются на цикл по часовой стрелке.

Из уравнения ст. с. (3) при заданных значениях параметров была рассчитана концентрация компонента X . Значения Z , Z_2 , Y были найдены из уравнений их зависимости (4) от переменной X . Ст. с. отмечено на проекции фазового портрета и имеет следующие значения по каждой из переменных: $X = 0.436106$; $Z = 0.125632$; $Z_2 = 0.002524$; $Y = 0.433213$.

Для области параметров с тремя ст. с. фазовый портрет представляет собой предельный цикл с тремя особыми точками, две из которых являются неустойчивыми узлами и одна точка седловидного типа (рис. 7).

Координаты особых точек в фазовом пространстве были рассчитаны так же, как и для случая с единственным неустойчивым ст. с. При подборе решения выбирались различные начальные значения переменной X . Результаты подсчетов приведены в таблице.

На рис. 8 видно, как фазовые траектории выходят из окрестности ст. с. и стремятся к предельному циклу. Траектория движения проходит таким образом, что наматывание на предельный цикл проходит по часовой стрелке (как и в случае, когда фазовые траектории выходят из точек концентрационного пространства вне предельного цикла).

Временные зависимости лучше всего демонстрируют колебательный характер системы. Общая

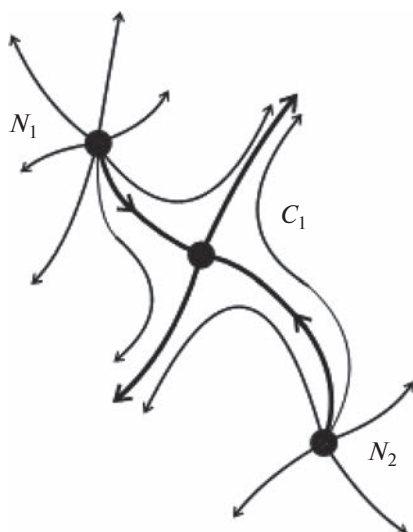


Рис. 7. Характер особых точек системы в случае с тремя ст. с.

площадь под кривой характеризует количество образовавшегося продукта, поэтому от характера колебаний зависит селективность реакции по данному компоненту. Для случая единственного неустойчивого ст. с. представлены на рис. 9. Колебания устойчивые и незатухающие, амплитуда колебаний заметна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе параметрического анализа были установлены области изменения констант скорости, при которых исследуемая система

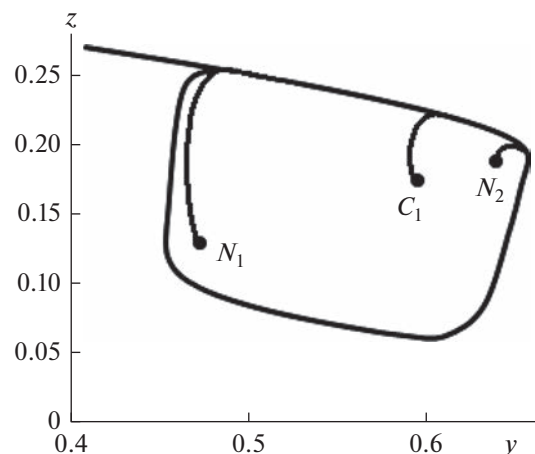


Рис. 8. Фазовый портрет системы с тремя ст. с.

реализует одно, два и три стационарных состояния. Полученные состояния отличаются составом реакционной смеси, и, как следствие технологическими показателями. Определены тип и количество стационарных состояний.

Для систем, характер поведения которых сильно зависит от внешних факторов, необходимо исследование их влияния на нее. Колебания устойчивы лишь при некотором наборе и соотношении констант скоростей. В данной работе показано, что их изменение может вывести систему из колебательного режима. Работа в данном направлении позволит в будущем рассмотреть влияние шума на характер колебаний. А что более важно, отделить шумы и составить адекватную кинетическую модель.

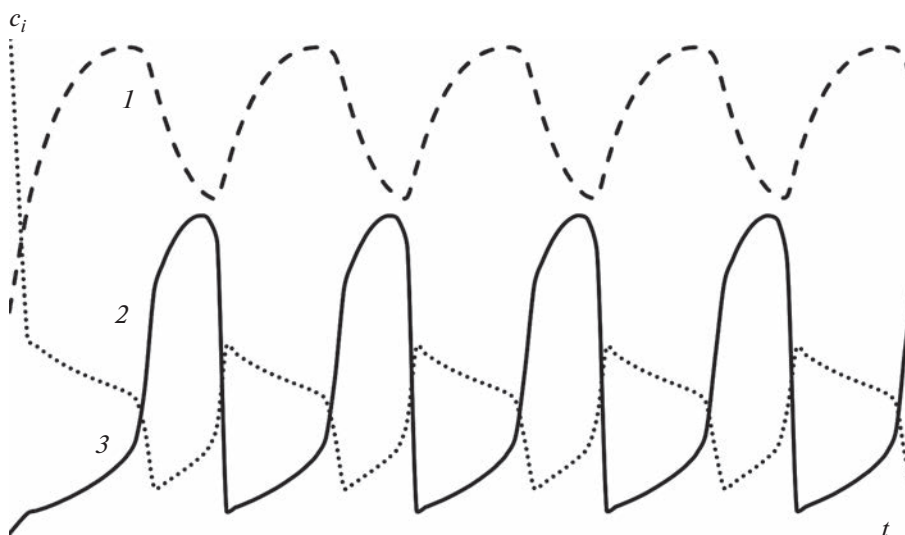


Рис. 9. Временные зависимости $z(t)$, $z_2(t)$, $x(t)$, $y(t)$ при $k_1 = 1.1$; $k_{-1} = 0.12$; $k_2 = 6$; $k_{-2} = 1$; $k_3 = 78$; $k_4 = 0.05$; $k_{-4} = 0.0145$: 1 – компонент Y; 2 – компонент Z; 3 – компонент X.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

x, y, z, z_2	концентрации соответствующих компонентов, моль/л.
X, Y, Z, Z_2	компоненты системы
k	параметр, являющийся функцией константы скорости
t	время, с.
c	концентрация, моль/л

ИНДЕКСЫ

i	компонент системы
-----	-------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bykov V., Tsybenova S., Yablonsky G.* Chemical Complexity via Simple Models. De Gruyter Graduate, 2018
2. *Gray C.*, An analysis of the Belousov-Zhabotinskii reaction // *Rose-Hulman Undergrad. Math.* 2002. V. 3. P. 1.
3. *Kurin-Csörgei K., Epstein I.R., Orbán M. et al.* Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria // *Nature*. 2005. V. 433. P. 139.
4. *Novakovic K., Bruk L., Temkin O.* History, versatility and future prospects of oscillatory carbonylation reactions of alkynes // *RSC Advances*. 2021. V. 11(39). P. 24336.
5. *Parker J., Novakovic K.* The Effect of Temperature on Selectivity in the Oscillatory Mode of the Phenylacetylene Oxidative Carbonylation Reaction // *ChemPhys-Chem*. 2017. V. 18(15). 1981–1986 (2017)
6. *Наимов А.Я., Быков В.И.* Параметрический анализ базовой кинетической модели, содержащей автокатализ // *Эл. сб. тр. Первая научно-техническая конференция Московского технологического университета*. М., 2016. С. 682
7. *Вольтер Б.В., Сальников И.Е.* Устойчивость режимов работы химических реакторов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1981.
8. *Слинько М.Г.* Некоторые пути развития методов моделирования химических процессов и реакторов // *Теорет. основы хим. технологии*. 1976. Т. 10. № 2. С. 171.

УДК 66.087

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРО-МАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА СУБСТАНЦИИ

© 2023 г. Л. В. Равичев^а *, С. И. Ильина^а, В. Я. Логинов^а, В. И. Быков^а, А. А. Титов^а

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

*e-mail: ravichevly@list.ru

Поступила в редакцию 02.07.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

При изучении процессов электродиализного разделения при пульсирующем токе была выявлена проблема отсутствия математического описания электро-массообменных процессов, учитывающего нестационарные токовые режимы. Основной проблемой описания электро-массообменных процессов является наличие двух движущих сил — градиента электрического потенциала и градиента концентраций. Целью настоящей работы является создание критериального уравнения переноса заряда, полученного по аналогии с выводами уравнений переноса субстанции. В результате было получено уравнение конвективной электропроводности, выражающее в общем виде распределение плотности заряда в движущемся потоке. Полученное уравнение позволило вывести критерии электрического подобия — электрические числа Пекле и Прандтля. Приведено сопоставление размерностей полученных электрических чисел и классических. С помощью полученных чисел выведено число Нуссельта для электро-массообменных процессов, которое учитывает перенос вещества как за счет градиента концентрации так за счет разности потенциалов, а также влияние на процесс электродиализного разделения рабочей и предельной плотности тока и геометрических параметров аппарата.

Ключевые слова: электро-массообменные процессы, электродиализ, математическое описание, уравнение переноса субстанции

DOI: 10.31857/S0040357123050196, **EDN:** MIBTJO

ВВЕДЕНИЕ

Химическая промышленность — одна из важнейших отраслей народного хозяйства, позволяющая решать проблемы во всех сферах экономики, например, производство удобрений для сельского хозяйства, красок и лаков для легкой промышленности, разработка новых материалов и покрытий для автомобильной промышленности и космических проектов.

К основным недостаткам химической промышленности можно отнести загрязнение химическими предприятиями окружающей среды отходами производства, энергоемкость и существенные затраты на подготовку пресной воды.

В связи с этим развитие химической промышленности связано с внедрением технологий, уменьшающих или исключающих вредные факторы химического производства.

Одним из главных этапов синтеза химико-технологических систем является расчет и подбор аппаратов, в которых протекают определенные процессы. Помимо химических реакций процессы химической технологии принято делить на:

- механические;
- гидромеханические;
- теплообменные;
- массообменные.

Необходимо отметить:

1. Большинство рассматриваемых процессов являются сопряженными так, например, на протекание теплообменных и массообменных процессов существенно влияет гидродинамика потоков.

2. В приведенном выше перечне не выделены процессы, протекающие под действием разности электрических потенциалов, однако, такие процессы (или сопряженные с ними) также нашли свое применение в химической промышленности.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время существует множество различных методов расчетов протекания химико-технологических процессов.

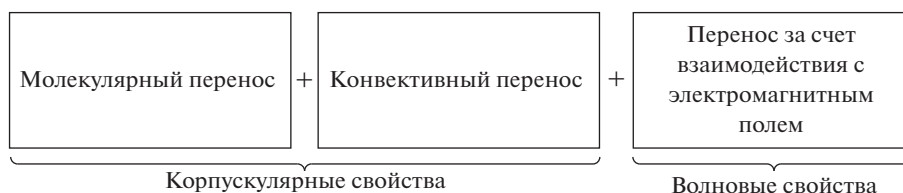


Рис. 1. Составляющие переноса субстанции.

Развитие компьютерной техники позволяет быстро решать сложные задачи моделирования. Однако в основе построения математических моделей используются те же принципы, что и несколько десятилетий назад. К таким методам относится и использование теории подобия. На основании базовых уравнений выделяются критерии подобия, определяющие протекание процесса и далее составляются уравнения, устанавливающие соотношения между рассматриваемыми критериями. В данном методе выделяются следующие этапы:

1. Нахождение базового уравнения для выделения безразмерных критериев.
2. Установление зависимости между критериями.
3. Определение граничных условий адекватности критериальных уравнений.

Критериальные уравнения широко используются для расчетов гидромеханических, тепловых и массообменных процессов. Критерии, используемые в этих случаях, получают путем преобразований балансовых уравнений или базовых уравнений переноса — уравнений Навье—Стокса, Фурье—Кирхгофа, уравнений конвективной диффузии, а также последующей их модификации (например, перемножением или делением известных критериев и т.д.)

Анализ вышеупомянутых уравнений переноса показал, что все они могут быть получены из уравнения переноса субстанции

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \bar{q} + \gamma. \quad (1)$$

Плотность притока может быть обусловлена, например, влиянием поля или образованием продуктов химической реакции [1, 2].

Дальнейшие выводы сводятся к определению вида переноса субстанции (материи), где плотность потока $\bar{q}$ складывается из переноса на молекулярном и конвективном уровне, а также при выводе уравнения Навье—Стокса учитывается поле сил тяжести (учет этот происходит за счет составляющей внешних сил — плотность притока γ). Необходимо отметить, что при выводе уравнения Фурье—Кирхгофа, поток тепла за счет теплового излучения не учитывается, а при выводе уравнений конвективной диффузии величина γ принимается равной 0. В то же время основные постула-

ты гласят о корпускулярно-волновом характере материи, из чего следует, что в целом перенос субстанции должен иметь обязательно три составляющие, а именно: перенос на молекулярном уровне, перенос на конвективном уровне и влияние поля.

Итак, если схематично изобразить виды переноса субстанции, то получится следующая картина (рис. 1):

Теперь рассмотрим известные уравнения переноса субстанции.

Перенос импульса — уравнение Навье—Стокса отражает все составляющие. Поле обусловлено силой тяжести — гравитационное поле.

Перенос тепла — уравнение Фурье—Кирхгофа объединяет молекулярный и конвективный перенос, но математически не затрагивает описание поля. Тепловое излучение обусловлено электромагнитными волнами.

Перенос массы — уравнение конвективной диффузии так же рассматривает молекулярный и конвективный перенос. Очевидно, что, как и в случае с переносом импульса, процессы протекают в поле сил тяжести. Необходимо отметить, что этот очевидный факт не нашел явного математического отражения.

Однако субстанция (или материя) помимо массы и энергии имеет и другие виды — одним из которых является электрический заряд.

Так как заряд является видом материи, то, с учетом того, что потенциалом переноса является плотность заряда, для его переноса уравнение (1) может быть преобразовано в

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \bar{J}_q + \gamma_q. \quad (2)$$

Перенос заряда — на молекулярном уровне перенос заряда описывается законом Ома и имеет вид, аналогичный законам Ньютона, Фурье, Фика. Влияние электромагнитного поля описывается уравнениями Максвелла. Математическое описание конвективного переноса заряда в отечественной и зарубежной литературе представлено фрагментарно. Однако очевидно, что явление конвективного переноса заряда необходимо учитывать при описании процессов электромассо- и электротеплообмена.

Исходя из утверждения о единстве подходов к описанию переноса всех видов субстанции, можно получить уравнение конвективной электропроводности по аналогии с уравнениями конвективной теплопроводности и конвективной диффузии.

Итак, выразим вышеизложенное в виде соответствующих уравнений:

$$\vec{J}_q = \vec{J}_{qm} + \vec{J}_{qk}. \quad (3)$$

На молекулярном уровне плотность потока заряда описывается уравнением электропроводности:

$$\vec{J}_{qm} = -\sigma \frac{\partial U}{\partial n}. \quad (4)$$

На конвективном уровне плотность заряда описывается следующим уравнением:

$$\vec{J}_{qk} = \vec{\omega} \cdot \rho_v \quad (5)$$

$$\vec{J}_{qk} \text{ имеет размерность } \left[\frac{\text{м Кл}}{\text{с м}^3} \right] = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{с м}^2} \right].$$

Принимая $\gamma_q = 0$ уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} = -\text{div} \left(-\sigma \frac{\partial U}{\partial n} + \vec{\omega} \rho_v \right). \quad (6)$$

Такой же подход был использован в работах [1–4], однако, уравнения конвективной электропроводности в работах этих авторов не приводятся, и необходимые математические модели строятся на основании критериев электрического подобия, полученных методом аналогии с критериями гидродинамического и теплового подобия [3–5]. Этот подход, несомненно, имеет право на существование, однако, не дает логической завершенности в математическом описании переноса заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было проведено преобразование уравнения (6) по аналогии с уравнением Фурье–Кирхгофа.

С учетом того, что отношение заряда к напряжению – есть емкость системы:

$$C = \frac{q}{U}. \quad (7)$$

Напряжение можно выразить через плотность заряда:

$$U = \frac{\rho_v V}{C} = \frac{\rho_v m}{C \rho} = \frac{\rho_v}{C_m \rho}. \quad (8)$$

Далее, подставляя полученное уравнение (8) в уравнение электропроводности (4), получаем уравнение плотности потока заряда на молекулярном уровне

$$\vec{J}_{qm} = -\sigma \text{grad}(\rho_v / C_m \rho) = -\frac{\sigma}{C_m \rho} \text{grad} \rho_v. \quad (9)$$

Тогда запишем

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \text{div} \vec{\omega} \rho_v = b \text{div} \text{grad} \rho_v, \quad (10)$$

а с учетом математических преобразований

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \rho_v \text{div} \vec{\omega} + \vec{\omega} \text{grad} \rho_v = b \nabla^2 \rho_v. \quad (11)$$

Полученное уравнение учитывает перенос заряда в различных средах (как в неразрывных, так и при наличии кавитации).

Если поток неразрывен ($\text{div} \vec{\omega} = 0$), уравнение (11) имеет вид

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} + \omega_x \frac{\partial \rho_v}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial \rho_v}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial \rho_v}{\partial z} = \frac{\sigma}{C_m \rho} \nabla^2 \rho_v, \quad (12)$$

или

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau} = b \nabla^2 \rho_v, \quad (12a)$$

где, обозначив $\frac{\sigma}{C_m \rho} = b$, можно определить b как “коэффициент зарядопроводности”, названный по аналогии с коэффициентом температуропроводности,

$$\left[\frac{\text{См/м}}{\frac{\text{Кл}}{\text{В кг}} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} \right] = \left[\frac{\frac{\text{Кл}}{\text{с}}}{\frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}} \right] = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right].$$

Полученное уравнение (12) является уравнением конвективной электропроводности, которое выражает в общем виде распределение плотности заряда в движущемся потоке. Нетрудно заметить, что вид уравнения (12) аналогичен уравнению конвективной теплопроводности Фурье–Кирхгофа и уравнению конвективной диффузии, что соответствует приведенной схеме (рис. 1) и еще раз подтверждает единство явлений переноса субстанций различного вида. Это подтверждается также тем, что коэффициент зарядопроводности b имеет ту же размерность, что и коэффициенты диффузии и кинематической вязкости.

Как и другие дифференциальные уравнения (Навье–Стокса, Фурье–Кирхгофа, конвективной диффузии) уравнение (12) может быть решено численными методами или использовано как основное для получения математических моделей. На практике для описания процессов переноса заряда чаще используют напряжение. Так как плотность тока ρ_v зависит от напряжения U , то можно сделать вывод, что слагаемое $\frac{\partial \rho_v}{\partial \tau}$, включающее частную производную напряжения по

Таблица 1. Сопоставление размерностей классического и электрического критерия Прандтля

Классический критерий Прандтля $Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}$		$\leftrightarrow$	Электрический критерий Прандтля $Pr_q = \frac{C_m \mu}{\sigma}$	
обозначение	размерность		обозначение	размерность
C_p	$\frac{\text{Дж}}{\text{кг К}} \rightarrow \frac{\text{Вт с}}{\text{кг К}}$	$\leftrightarrow$	C_m	$\frac{\Phi}{\text{кг}} \rightarrow \frac{\text{Кл}}{\text{В кг}}$
λ	$\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$	$\leftrightarrow$	σ	$\frac{1}{\text{Ом м}} \rightarrow \frac{\text{Кл}}{\text{В с м}}$
μ	$\text{Па с} \rightarrow \frac{\text{кг}}{\text{м с}}$	$\leftrightarrow$	μ	$\text{Па с} \rightarrow \frac{\text{кг}}{\text{м с}}$

времени $\frac{\partial U}{\partial \tau}$, так как $\frac{\partial p_v}{\partial \tau} = C_m \rho \frac{\partial U}{\partial \tau}$, характеризует параметры переменного тока.

Из уравнения (12) можно получить числа Пекле и Фурье. Электрическое число Пекле можно выразить как

$$\frac{b p_v}{l^2} \sim \frac{\omega p_v}{l} \Rightarrow \frac{\omega p_v l^2}{l b p_v} = \frac{\omega l}{b} = Re_q. \quad (13)$$

Электрическое число Фурье соответственно будет иметь вид

$$\frac{b p_v}{l^2} \sim \frac{\rho_v}{\tau} \Rightarrow \frac{b p_v \tau}{l^2 \rho_v} = \frac{b \tau}{l^2} = Fo_q. \quad (14)$$

На практике широко используемым критерием является число Прандтля, которое рассчитывается как отношение числа Пекле к числу Рейнольдса

$$Pr_q = Re_q / Re = \frac{\omega l}{b} \frac{\mu}{\omega \rho} = \frac{\mu}{b \rho} = \frac{\mu C_m \rho}{\sigma \rho} = \frac{\mu C_m}{\sigma}. \quad (15)$$

Анализируя размерности (табл. 1), можно заметить сопоставимость размерностей переменных, входящих в критерий Прандтля.

Таким образом, выражения для расчета электрических чисел, полученные из уравнения конвективной электропроводности, совпадают с выражениями, полученными методом аналогий и применяемыми при составлении математических описаний [3–5]. Кроме того, в этом случае более ясен физический смысл получаемых критериев. Электрическое число Прандтля (Pr_q) характеризует проводящие свойства материала, а электрическое число Фурье характеризует влияние переменного тока на процесс переноса заряда.

Полученные критерии электрического подобия могут быть использованы как для описания процессов переноса заряда, так и для сопряженных процессов, таких как электромассообменных или электротеплообменных. Например, для электромассообменных процессов можно записать

$$Nu_D = Sh = f(Fo, Fo_q, Fo_D, Re, Pr, Pr_q, Pr_D, i/i_{lim}, l/d, \dots). \quad (16)$$

Также, в зависимости от режима течения жидкости, в уравнении (16) может быть включено число Фруда (Fr).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что, так как материя может переноситься на молекулярном и макроуровнях, а также полем, уравнение переноса субстанции может быть преобразовано в аналогичные уравнения переноса импульса (Навье–Стокса), тепла (Фурье–Кирхгофа), массы и заряда. Так как базовые постулаты справедливы для всех явлений переноса, а, следовательно, и для конвективной электропроводности, то уравнение (12) может являться базовым для получения критериев электрического подобия, а для определения вида критериальных уравнений, включающих электрические числа подобия, необходимо четко и однозначно установить начальные и граничные условия протекания процесса.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	емкость, Φ
C_m	удельная емкость, $\Phi/\text{кг}$
C_p	удельная теплоемкость, $\text{Дж}/\text{кг К}$
$\overline{J_q}$	поток заряда, $\text{Кл}/\text{м}^3 \text{ с}$
U	напряжение, В
b	коэффициент зарядопроводности, м/с
d	диаметр, м
i	плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$
l	линейный размер, м
m	масса, кг
q	заряд, Кл

$\bar{q}$	плотность потока
γ	плотность притока
γ_q	плотность притока заряда, Кл/м ³ с
μ	вязкость, Па с
ρ	плотность, кг/м ³
ρ_v	плотность заряда, Кл/м ³
σ	удельная электропроводность, См/м
τ	время, с
φ	потенциал переноса
$\tilde{\omega}$	скорость, м/с
Fo	число Фурье
Nu	число Нуссельта
Pr	число Прандтля
Re	число Рейнольдса
Sh	число Шервуда

ИНДЕКСЫ

D	диффузионное число
K	конвективный уровень

M	молекулярный уровень
q	электрическое число
lim	предельное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жакин А.И.* Электрогидродинамика // Успехи физических наук, 2012. Т. 182. № 5. С. 495–520. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205b.0495>
2. *Саранин В.А.* Электрогидродинамика: Равновесия, зарядка и конвекция жидких масс в электрических полях: дис. Док. Тех. Наук: 01.02.05 // Саранин Владимир Александрович. – Глазов, 1999.
3. *Ильин В.А., Пономарева Л.А.* Электроконвекция слабопроводящей жидкости в высокочастотном электрическом поле // Вестник пермского университета. 2013. № 3(25). С. 28–36.
4. *Ильин В.А., Куршина Е.В.* Исследование модели электроконвекции идеального диэлектрика в конденсаторе с твердыми границами // Вестник пермского университета. 2009. № 1(27). С. 3–6.
5. *Гросу Ф.П., Болога М.К., Болога А.М.* Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 41–55.

УДК 66.011

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В РАСПЫЛИТЕЛЬНОМ АППАРАТЕ ДЛЯ РЕЖИМОВ ПРЯМО- И ПРОТИВОТОКА ФАЗ С УЧЕТОМ КРИЗИСОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕПЛОМАССООТДАЧИ

© 2023 г. Н. Н. Симаков*

Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны, Ярославль, Россия

*e-mail: nik_simakov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

В статье представлены новые детали алгоритма и сравнение результатов расчета тепломассообмена воды и воздуха в распылительном аппарате в режимах прямо- и противотока фаз с учетом раннего кризиса сопротивления капель и сопутствующего ему кризиса тепло- и массообмена. Основу использованной математической модели составляют нестационарные дифференциальные уравнения течения сжимаемой среды, дополненные уравнениями тепло- и массопередачи от капель к газу. В разностных аналогах уравнений неразрывности и движения фаз использована известная явная схема Лакса–Вендроффа. Представлены распределения скоростей, температур фаз, плотностей водяного пара в воздухе и насыщенного пара над поверхностью капель в двухфазном потоке, рассчитанные для сравнения режимов прямо- и противотока фаз через цилиндрический аппарат. В расчетах, в частности, установлены зависимости средних температур газа и жидкости по выходному для каждой фазы сечению аппарата от расхода газа через него.

Ключевые слова: форсунка, распыливание жидкости, ранний кризис сопротивления капель, межфазный тепломассообмен, моделирование и расчет

DOI: 10.31857/S0040357123050202, **EDN:** LYZQXK

ВВЕДЕНИЕ. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ В ДВУХФАЗНОМ ПОТОКЕ ФАКЕЛА РАСПЫЛА ФОРСУНКИ

Распыливание жидкости в газе, например, с помощью форсунок часто используется в химических технологиях, энергетике, мероприятиях по экологической защите окружающей среды для интенсификации процессов тепло- и/или массообмена путем увеличения межфазной поверхности, например, при сжигании или пиролизе жидких углеводородов, сушке и гранулировании полимеров, мокрой очистке воздуха от пыли и вредных газовых примесей.

Основой методов расчета таких процессов служат представления о гидродинамике образующегося двухфазного потока, который называют факелом распыла, силовом взаимодействии капель и газа, об элементарных актах тепло- и/или массообмена между газом и отдельной каплей [1, 2].

Методы расчета гидродинамики факела распыла и межфазного тепломассообмена в нем до настоящего времени еще недостаточно разработаны, чем обусловлена актуальность данной ра-

боты, продолжающей исследования, описанные в работах [1–3].

Процессы межфазного тепло- и массообмена часто протекают одновременно и параллельно, чем усложняется моделирование и расчет этих совмещенных процессов переноса.

В работах [3, Chapter 7] и [4] было выполнено и описано моделирование и расчет более простого процесса – межфазного массообмена без теплообмена на примере процесса мокрой очистки воздуха от вредных газовых примесей, например, от оксида серы SO_2 .

В работе [5] выполнены расчеты сложного процесса, включающего испарение и охлаждение капель воды, распыленной в воздухе, с учетом кризисов сопротивления капель и межфазного тепломассообмена.

Целью данной работы было продолжение описанных в работах [4, 5] исследований с устранением некоторых недостатков.

В математическом моделировании двухфазных потоков используются два основных подхода: метод взаимопроникающих континуумов [6] и

теория турбулентных струй [7]. В первом каждая из фаз рассматривается как непрерывно распределенная по пространству сплошная среда с переменной плотностью, усредненной по малому объему, а скорости фаз полагают различными. Во втором предполагается, что концентрация дисперсной фазы мала, скорости фаз примерно одинаковы, но при этом учитывается турбулентность газовой фазы.

Одномерная модель гидродинамики факела распыла форсунки [1] — это пример одного из первых применений континуального подхода к расчету двухфазного газокапельного потока. Эта модель впоследствии многократно использовалась в качестве основы для моделирования ряда тепло- и массообменных процессов химической технологии с распыливанием жидкости, в частности, процесса испарения жидкого углеводородного сырья в процессе получения технического углерода [2]. Развитием такого подхода стало создание двумерной модели осесимметричного факела распыла [3, Chapter 7], в которой было учтено несколько его важных особенностей, заключающихся в следующем.

Как было установлено в эксперименте [3, Chapters 2, 3], в факеле распыла течение газа представляет собой турбулентную струю, возникающую из-за взаимодействия фаз у корня факела, которая на достаточном удалении от форсунки развивается автономно от потока капель и отличается структурой и характером турбулентного трения от однофазной газовой струи. В частности, оказалось, что безразмерные профили аксиальной скорости газа более пологие, чем в однофазной струе. А также было установлено заметное различие скоростей фаз в каждой точке потока и наличие перепадов давления газа порядка 1–10 Па по радиусу и оси факела распыла.

Таким образом, оказалось необходимым и целесообразным в двумерной модели факела распыла использовать сочетание континуального подхода [6] с учетом турбулентности струйного газового потока [7].

В эксперименте также была обнаружена очень важная особенность взаимодействия фаз в факеле распыла, которую назвали ранним кризисом сопротивления [3, Chapters 3]. При расчете факела распыла необходимо учитывать и эту особенность, заключающуюся в следующем.

Классически известный кризис сопротивления шара, обтекаемого вязкой средой, заключается в том, что сила и коэффициент сопротивления шара при числе Рейнольдса $Re = Re_{cr} \approx (2-3) \times 10^5$ уменьшаются примерно в 4–5 раз [8, 9]. Это объясняется переходом ламинарного пограничного слоя у поверхности шара в турбулентный, смещением вниз по течению линии отрыва потока и улучше-

нием обтекания тела с уменьшением его сопротивления [10, 11].

Значение критического числа Рейнольдса Re_{cr} определяется степенью турбулентности вязкой среды, обтекающей шар, уменьшаясь с ее увеличением. В работе [12] описаны случаи возникновения кризиса сопротивления шара уже при $Re_{cr} \approx 400-2200$, и сказано, что при меньших значениях Re возникновение кризиса уже невозможно.

При распыливании жидкости форсункой образуются капли со средним объемно-поверхностным (заутеровским) диаметром d_{32} порядка 10^{-4} м. С учетом этих размеров и значительного различия динамических коэффициентов вязкости жидкости капле и обтекающего их газа (для воды и воздуха, примерно, в 60 раз) допустимо пренебречь деформацией капле и внутренним течением жидкости в них, рассматривая их как твердые шарики.

Обычно силу гидродинамического сопротивления обтекаемой газом капли рассчитывают по формуле

$$F = C_d s \rho V^2 / 2. \quad (1)$$

При обтекании шара ламинарным потоком при малых числах Рейнольдса $Re = Vd\rho/\mu \ll 1$ используется зависимость Стокса $C_d = 24/Re$, а при обтекании в переходном диапазоне $2 < Re < 700$ — формула Клячко

$$C_d = 24/Re + 4/Re^{1/3}, \quad (2)$$

хорошо аппроксимирующая экспериментальные данные, обобщенные стандартной кривой Рэлея [8, 9].

В работе [3, Chapters 2–3] показано экспериментально, что в развитом турбулентном потоке факела распыла форсунки при $Re = Re_{cr} \approx 100$ величина C_d для капель уменьшалась в 4–7 раз по сравнению со значениями, определяемыми формулой (2) Клячко. Это и есть самый ранний кризис сопротивления.

В частности, для движущихся по оси факела капель хорошим приближением при $40 < Re < 110$ служит предложенная автором формула

$$C_d = 2000/Re^2. \quad (3)$$

Последующим анализом экспериментальных данных было показано, что формула (3) верна для всей совокупности капель в объеме факела при $z > 0.1$ м, а не только для капель на оси факела распыла [5].

При обтекании одиночного твердого шарика газовой струей в конфузоре наблюдался такой же ранний кризис сопротивления [3, Chapter 5].

В качестве одной из возможных причин возникновения раннего кризиса сопротивления рас-

смаивалась гипотеза о влиянии сильной турбулентности газового потока, которую по сравнению со свободной струей еще больше усилил конфузур и сделал достаточной для возникновения раннего кризиса на одиночном твердом шарике [3, Sect. 5.1]. Это предположение подтвердилось численным моделированием обтекания шара как ламинарным, так и сильнотурбулентным потоком газа [3, Sect. 5.3].

Все вышесказанное привело к выводу, что при математическом и численном моделировании факела распыла как двухфазного потока с учетом всех его особенностей для описания движения обеих фаз единым образом целесообразно использовать сочетание метода взаимопроникающих континуумов [6] и теории турбулентных струй [7]. Это и было учтено в двумерной модели гидродинамики свободного факела распыла и двухфазного потока в цилиндрическом аппарате [3, Sect. 7.2].

Чтобы подробнее ознакомиться с рядом важных обстоятельств, относящихся к рассматриваемой проблеме, в том числе с учетом раннего кризиса сопротивления при взаимодействии фаз в факеле распыла, а также описанием основ математической модели, использованной автором в данной работе, читатель может обратиться к его работам [3–5].

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И АЛГОРИТМА РАСЧЕТА ТЕПЛОМАССООБМЕНА ФАЗ В РАСПЫЛИТЕЛЬНОМ АППАРАТЕ

В качестве основы рассматриваемой модели в данной работе (как и в работах [3–5]) для описания и расчета гидродинамики факела распыла использовалась система уравнений (4)–(14) из книги [3, Sect. 7.2].

Коэффициент сопротивления капель $C_d(\text{Re})$ рассчитывался только по вышеприведенной формуле (3), что явилось первым усовершенствованием модели по сравнению с работами [4] и [5], где использовались и другая аппроксимация $C_d(r, z)$ экспериментальных данных.

Для расчета межфазного тепло- и/или массообмена вышеуказанная система уравнений была дополнена другими соответствующими уравнениями (см. в работах [3, Sect. 7.3], [4] и [5]).

Немалую трудность для построения численной модели представляет проблема задания подходящих граничных условий, которые, во-первых, правильно отражали бы сущность моделируемого физического явления, во-вторых, сохраняли устойчивость разностной схемы при том, что в граничных узлах сетки разностная схема имеет другой, нежели во внутренних точках вид.

Некоторые граничные условия для рассчитываемых величин очевидны и понятны. Например, на оси симметрии двухфазного потока (при $r = i$, $\Delta r = 0$) радиальные скорости фаз $w_r = u_r = 0$. Здесь также могут обращаться в нуль производные по r от некоторых переменных: аксиальных компонент u_z и w_z скоростей фаз, их температур t_g и t_l , плотностей воздуха ρ и водяного пара ρ_v .

Граничные условия можно условно поделить на “жесткие” и “мягкие”. В первом случае значения рассчитываемой величины в граничных узлах сетки могут быть вполне определены: 1) с учетом геометрии расчетной области, например, на оси симметрии факела распыла $w_r = u_r = 0$, или 2) с учетом физических свойств моделируемого объекта, например, обращения обеих компонент скорости газа w_r и w_z в ноль на боковой границе, совпадающей с внутренней поверхностью стенки цилиндрического аппарата, или 3) заданы из экспериментальных данных, например, для компонент скорости капель и газа на части верхней границы расчетной области внутри конуса распыления.

Во втором случае, мягких условий, в граничных узлах разностной сетки расчетные формулы мало отличаются от формул во внутренних точках, например, что пространственные производные в направлении перпендикулярном к границе расчетной области аппроксимируются одностронними, а не двухсторонними разностями. Мягкие граничные условия могут быть использованы на верхней и/или нижней границе расчетной области, являющейся для данной фазы выходным сечением аппарата, в частности, для компонент скорости газа w_r и w_z , его температуры t_g и плотности водяного пара ρ_v на выходной для газа границе: нижней при протокте или верхней при противотокте фаз.

Труднее всего задать граничные условия для величин, об изменении которых вблизи и на границе расчетной области мало что известно, и поэтому приходится делать недостаточно обоснованные предположения об их распределении, например, для скоростей фаз u и w , их температур t_l и t_g на всей верхней границе или на ее части за пределами конуса распыления. Мягкие граничные условия в этих случаях не всегда подходят.

Так, для компонент w_z и w_r скорости газа на всей верхней границе поначалу задавались мягкие условия в надежде на то, что в процессе расчета реальные значения автоматически установятся как стационарные. Однако, установление их постоянных значений, а также расхода V газа через аппарат достигалось слишком медленно (или совсем не достигалось?). Этим, в частности, можно объяснить не совсем монотонный характер изменения зависимостей расчетных величин

от перепада давления ΔP (или связанного с ним расхода газа V), высоты H и радиуса R аппарата в работах [4, 5]. С учетом этого обстоятельства в данной работе значения w_z и w_r на части верхней границы, находящейся внутри конуса распыления, задавали по данным эксперимента, а на остальной части, используя мягкие условия. Это было второе усовершенствование модели для расчета тепломассообмена фаз в факеле распыла форсунки.

В процессе отладки алгоритма описываемой модели в данной работе проводились расчеты для разных вариантов задания трудноопределимых граничных условий.

Во всех вариантах на части верхней границы расчетной области, находящейся внутри конуса распыления, значения компонент скорости обеих фаз, объемной доли жидкости α задавали по данным экспериментальных измерений в свободном факеле распыла на расстоянии $z = 100$ мм от форсунки, предполагая, что в верхнем сечении распылительного аппарата они останутся приблизительно такими же. На остальной части верхней границы значения каждой из компонент скорости жидкости, чтобы избежать разрыва, дополнили в виде функции, плавно спадающей по радиусу до нуля (см. рис. ниже), а для скорости газа использовали мягкие условия. На всей верхней границе безразмерную плотность газа $\rho = 1$, начальную температуру жидкости t_{l0} и плотность насыщенного пара ρ_{sv} вблизи поверхности капель задавали постоянными, полагая, что это является наименьшим произволом при неизвестности действительных распределений этих величин.

Так, в одном из вариантов расчета температуру $t_l(i, 0)$ жидкости (и зависящую от нее известным образом величину ρ_{sv}) на верхней границе между конусом распыла и стенкой аппарата задавали функцией, плавно спадающей от t_{l0} до $(t_{l0} + t_{g0})/2$ и более близкой, как казалось, к реальному распределению. Однако, важные результаты расчета при этом более сложном граничном условии практически не отличались от полученных с более простым условием $t_l(i, 0) = \text{const} = t_{l0}$ на всей верхней границе при i от 0 до n .

Поэтому в окончательном варианте на верхней границе в режиме прямого тока начальные значения температуры газа t_{g0} и плотности пара ρ_{v0} в воздухе задавали постоянными, близкими к их значениям снаружи, вдали от аппарата. В режиме противотока таким же образом задавали эти величины на нижней, входной для газа, границе, а на верхней, выходной для газа, границе температуру газа t_g и плотность пара ρ_v в воздухе определяли, используя мягкие условия.

На боковой границе, совпадающей с цилиндрической внутренней поверхностью стенки ап-

парата, для компонент скорости жидкости u_z, u_r , ее температуры t_l и объемной доли α применялись мягкие условия, выражающие, как бы, беспрепятственное проникание жидкости через границу. Для компонент скорости газа использовались “условия прилипания”: $w_r = w_z = 0$. С учетом этих условий и того, что по части стенки аппарата, смачиваемой жидкостью, она стекает в виде пленки, в работе [4] на этой части боковой границы применялись условия равенства температур фаз $t_g = t_l$ и плотностей $\rho_v = \rho_{sv}$ пара в воздухе и насыщенного пара ρ_{sv} над поверхностью жидкости при ее температуре t_l в данной точке. На верхней, не смачиваемой жидкостью части стенки, для ρ_v принимались мягкие условия. Заметим, что из тех же соображений в работе [5] для концентрации c газовой примеси, хорошо поглощаемой жидкостью, на смачиваемой части стенки принималось условие $c = 0$, а на другой части боковой границы — мягкие условия. В данной работе от недостаточно обоснованных условий $\rho_v = \rho_{sv}$ и $t_g = t_l$ отказались, предпочтя определять ρ_v и t_g из мягких граничных условий. Это было третьим усовершенствованием алгоритма.

На всей нижней границе расчетной области безразмерную плотность газа задавали постоянной $\rho = 1 + \Delta\rho$, где приращение $\Delta\rho$ связано с задаваемым перепадом давления газа на аппарате. Для остальных расчетных величин в случае прямого режима фаз применялись мягкие граничные условия. Как отмечалось выше, в противоточном режиме на нижней границе, входной для газа, начальные значения температуры газа t_{g0} и плотности пара ρ_{v0} в воздухе задавали постоянными и близкими к их значениям снаружи, вдали от аппарата.

О других особенностях деталей граничных условий, при которых были получены приведенные в данной работе результаты будет сказано ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛОМАССООБМЕНА В РЕЖИМАХ ПРЯМО- И ПРОТИВОТОКА ФАЗ ЧЕРЕЗ АППАРАТ

На рис. 1–12 представлены результаты новых расчетов межфазного тепло- и массообмена, полученные для режимов прямо- и противотока фаз в цилиндрическом распылительном аппарате с радиусом $R = 160$ мм и высотой $H = 900$ мм, вертикальной осью и одной центробежно-струйной форсункой, расположенной соосно в верхней части аппарата. В расчете предполагалось, что из выходного отверстия форсунки, имеющего диаметр $d_h = 2$ мм, струя жидкости (воды) под избыточным давлением $P_1 = 0.5$ МПа вытекала в воздух вертикально вниз. Исходные числовые данные расчета: начальные размеры и скорость капель,

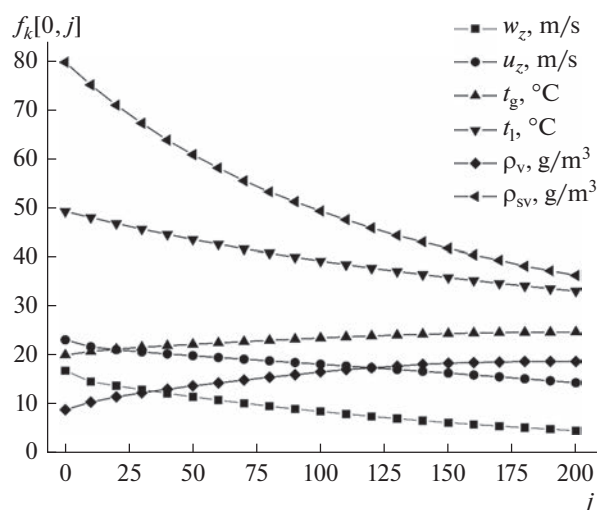


Рис. 1. Аксиальные профили скорости газа w_z и жидкости u_z , их температур t_g и t_l , плотности пара в воздухе ρ_v и насыщенного пара ρ_{sv} вблизи поверхности капель на оси распылительного аппарата, рассчитанные для режима прямотока фаз.

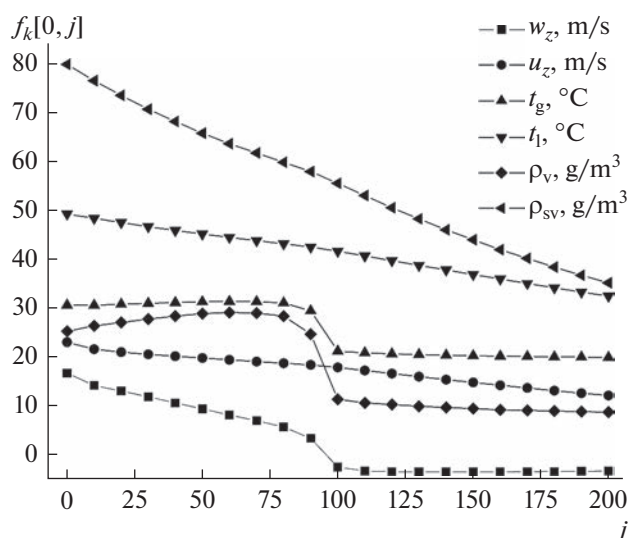


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для противотока фаз.

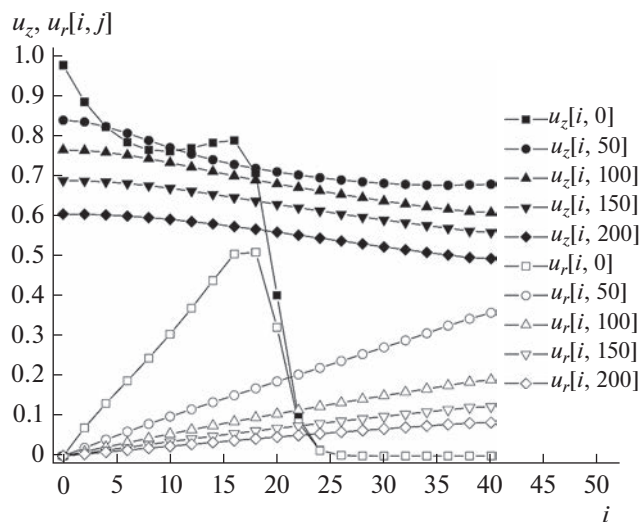


Рис. 3. Радиальные профили аксиальной и радиальной проекций безразмерной скорости капель на различных расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки для случая прямотока фаз.

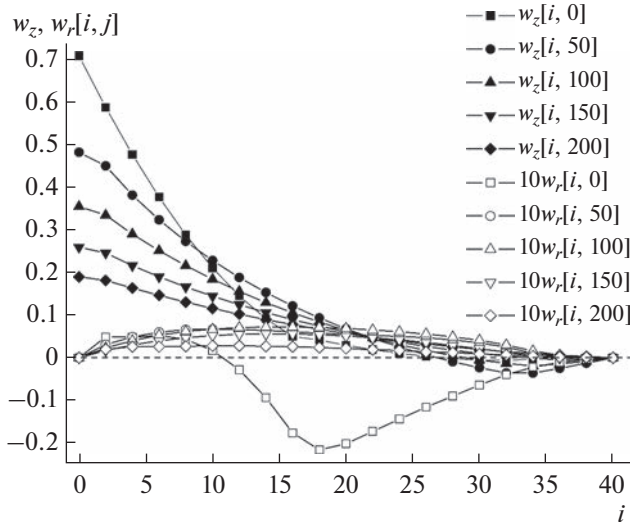


Рис. 4. Радиальные профили аксиальной и радиальной проекций безразмерной скорости газа на различных расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки для прямотока фаз.

температуры фаз, шаг прямоугольной пространственной сетки и т.д. приняты такими же как в работе [4].

На рис. 1 и 2 показаны с соответствующими обозначениями и индексами аксиальные профили скоростей фаз, температур газа (g) и капель (l), плотности пара (v) в воздухе и насыщенного пара (sv) над поверхностью капель на оси распылительного аппарата, рассчитанные с учетом кризи-

сов сопротивления капель и межфазного тепло-массообмена для режимов прямо- и противотока, соответственно.

На рис. 2 очевидно, что в режиме противотока фаз, примерно, на середине высоты аппарата имеется излом в графиках зависимостей аксиальной скорости и температуры газа, а также плотности пара в воздухе. Чего нет на рис. 1 в случае прямотока фаз.

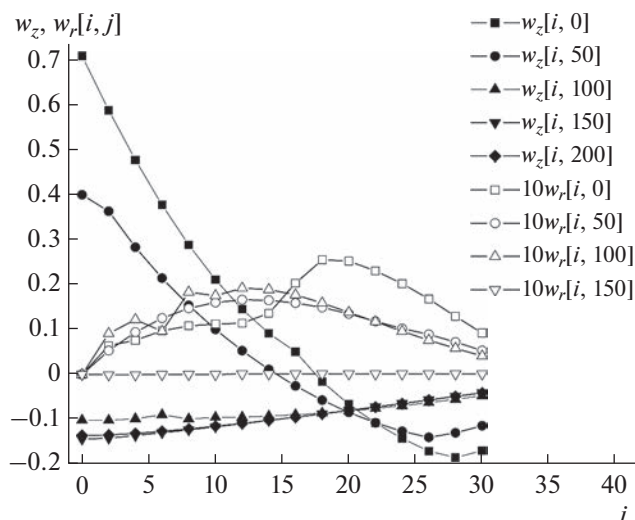


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для противотока фаз.

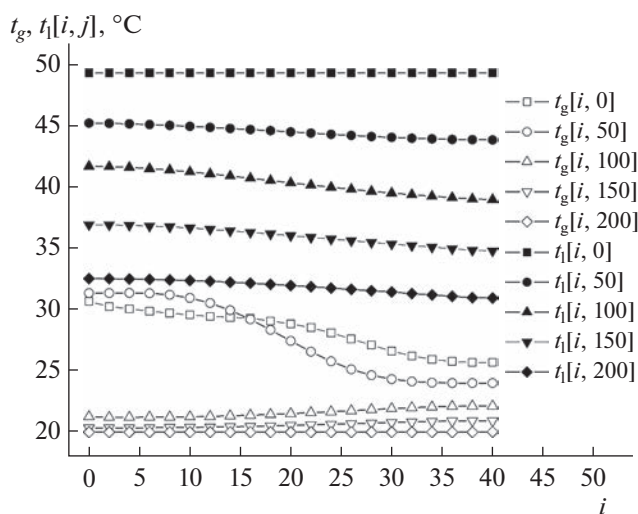


Рис. 7. То же, что на рис. 6, для противотока фаз.

На рис. 3 для случая прямого тока фаз представлены на различных расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки радиальные профили аксиальной и радиальной проекций безразмерной скорости капель, полученной делением истинной скорости на $u_{z0} = 23.7$ м/с — скорость истечения жидкости из форсунки.

На рис. 3 при $j = 0$ (на верхней границе) очевиден вышеупомянутый искусственный спад значений скорости за пределами ($i > 16$) конуса распыла. В случае противотока радиальные профили скоростей капель аналогичны тем, что на рис. 3, отличаются не более чем на 15%, и поэтому здесь не приведены.

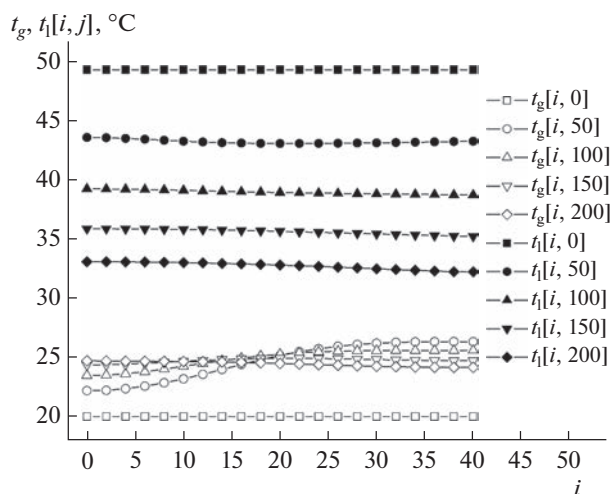


Рис. 6. Радиальные профили температур газа t_g и жидкости t_l на разных от форсунки расстояниях $z = 100 + 4j$ мм для прямого тока.

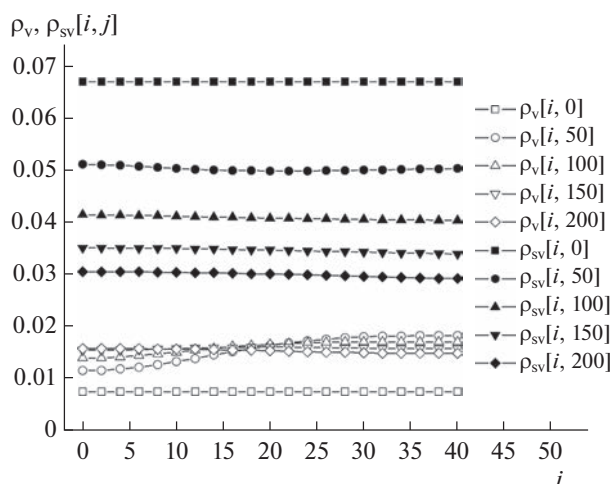


Рис. 8. Радиальные профили безразмерных плотностей водяного пара в воздухе ρ_v и насыщенного пара ρ_{sv} над поверхностью капель в случае прямого тока фаз.

На рис. 4 и 5 показаны радиальные профили аксиальной и радиальной проекций безразмерной скорости газа на расстояниях $z = 100 + 4j$ мм от форсунки для режимов прямо- и противотока, соответственно.

На рис. 5 при $j \geq 100$ очевидны характерные для противотока фаз отрицательные значения аксиальной скорости газа во всем сечении аппарата, при $i = 0-40$.

На рис. 6 и 7 показаны радиальные профили температур фаз (по шкале Цельсия) на разных от форсунки расстояниях $z = 100 + 4j$ мм для режимов прямо- и противотока, соответственно.

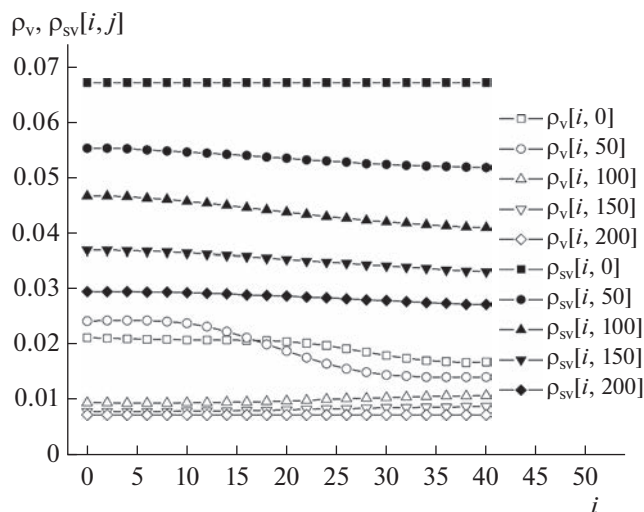


Рис. 9. То же, что на рис. 8, в случае противотока фаз.

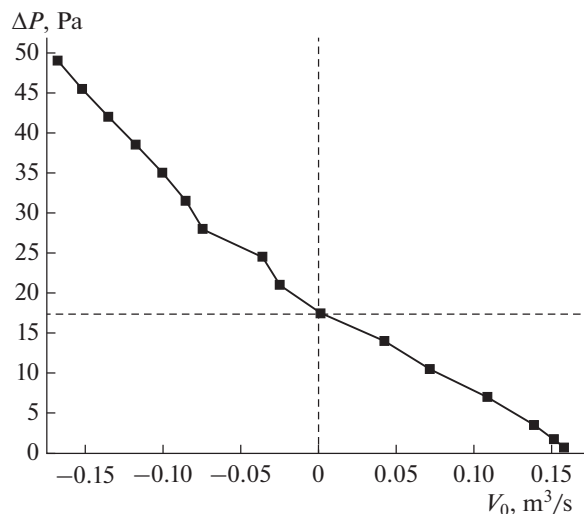


Рис. 10. График зависимости $\Delta P(V)$ между расходом газа и перепадом его давления в аппарате.

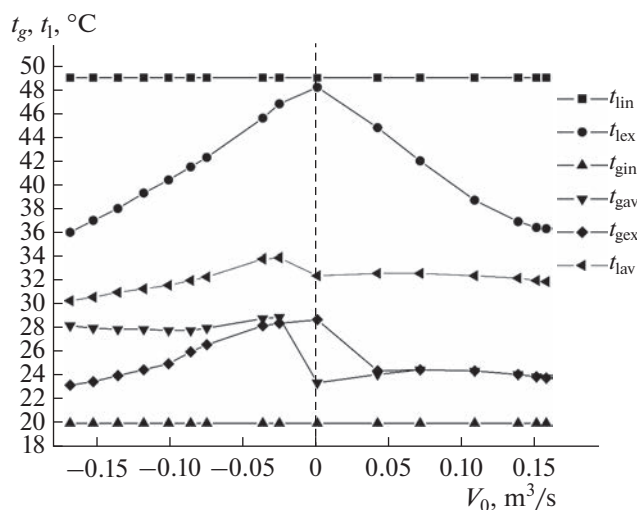


Рис. 11. Зависимости температур газа и воды на входе (дополнительный индекс in) в аппарат, на выходе (индекс ex) из него и для средних (индекс av) значений по выходному для данной фазы сечению аппарата от расхода газа.

Очевидно, по мере приближения к выходному сечению профили температуры газа в этих двух режимах изгибаются по-разному, средние температуры в выходном сечении также различны.

На рис. 8 и 9 для режимов прямо- и противотока, соответственно, представлены радиальные профили безразмерных (после деления на плотность воздуха $\rho = 1.19 \text{ кг/м}^3$) плотностей водяного пара (v) в воздухе и насыщенного пара (sv) над поверхностью капель.

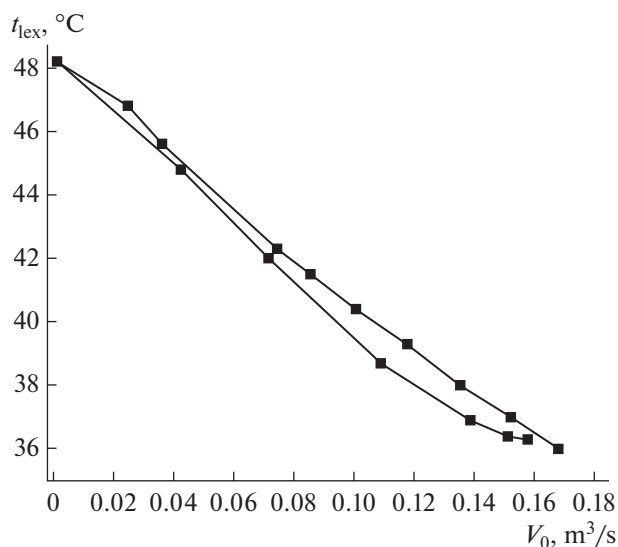


Рис. 12. Зависимости средних по расходу через выходное сечение аппарата значений температуры воды от модуля расхода газа для прямотока (нижняя кривая) и противотока фаз.

Очевидно, форма профилей плотности водяного пара в воздухе похожа на форму профилей температуры газа на рис. 6 и 7, как и должно быть.

На рис. 10 показан график расчетной зависимости $\Delta P(V)$ между расходом V газа и перепадом его давления ΔP в аппарате радиусом $R = 200 \text{ мм}$ и высотой $H = 900 \text{ мм}$ в режимах прямотока ($V > 0$) и противотока ($V < 0$).

На графике очевидно, что с ростом противодавления ΔP газа его расход V через аппарат

уменьшается, при $\Delta P \approx 17.5$ Па расход газа V изменяет знак, вместе с направлением интегрального течения, и затем растет по модулю вместе с ΔP . Очевидно, для каждого режима в отдельности зависимость $\Delta P(V)$ — почти линейная. Иногда ее называют гидравлической характеристикой аппарата.

На рис. 11 представлены зависимости от расхода V_0 газа температур t_g газа и воды t_l на входе (дополнительный индекс in) в аппарат, на выходе (ex) из него и для средних (av) значений по выходному для данной фазы сечению аппарата.

В соответствующем режиме работы аппарата входном сечении (при j равном 0 или n_z) для каждой из фаз ее температура задавалась жестко и равномерно. Средние значения температур фаз в выходном сечении (при j равном n_z или 0) определялись тремя способами: 1) как среднее арифметическое по радиусу аппарата $\sum_{i=0}^n t(i, j)/(n+1)$,

2) среднее значение по площади сечения $\iint t(r, z) ds / \iint ds$, 3) среднее значение по расходу фазы через сечение аппарата как частное от деления потока тепла фазы на поток ее массы и удельную теплоемкость $\iint t c_p v ds / (c \iint \rho v ds)$, здесь v — скорость фазы.

Различие значений, полученных для газа первыми двумя, а для жидкости всеми тремя способами, оказалось порядка 0.1°C , поэтому на рис. 11 при каждом расходе V_0 приведено только по одному из этих значений: для воды — как t_{lav} , для воздуха — как t_{gav} . Очевидно, что в прямотоке среднее значение температуры газа по третьему способу оказалось $t_{gex} \approx t_{gav}$, кроме случая минимального расхода $V_0 \approx 0$, когда ошибка третьего способа наибольшая, а в противотоке $t_{gex} < t_{gav}$, что можно объяснить более сложным распределением скорости и температуры газа по выходному (верхнему) сечению.

Заметим, что на рис. 11 среднее значение температуры воды t_{lav} соответствует только капельному потоку жидкости в полости аппарата и не учитывает температуру воды, стекающей в виде пленки по стенке аппарата в общий водосборник охлажденной воды.

Среднее значение температуры воды t_{lex} по ее полному расходу через нижнее сечение аппарата (включая стекающую по стенке пленку) определялось как разность ее начальной температуры $t_{lin} = 49.3^\circ\text{C}$ и убыли Δt_l , вычисляемой путем деления суммы $Q_1 = Q_g + Q_v$ — из отданного газу тепла Q_g и тепла Q_v , затраченного на испарение капель, — на теплоемкость воды и ее массовый расход через аппарат без учета массы (около 1%) испарившейся воды.

На рис. 12 очевидно, что при одинаковом по модулю расходе газа температура охлажденной воды в прямоточном режиме (нижняя кривая) немного ниже, чем в противоточном (верхняя кривая), например, разница температур t_{lex} в интервале расходов газа $|V_0| = 0.10\text{--}0.14$ м³/с составляет, примерно, 1°C .

Указанное обстоятельство приводит к выводу, что противоточный аппарат не имеет преимуществ перед прямоточным вопреки принятым представлениям, умозрительно обоснованным большей величиной относительной скорости фаз и, соответственно, коэффициентов тепломассообмена в противотоке.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛОМАССООБМЕНА В РАСПЫЛИТЕЛЬНОМ АППАРАТЕ В РЕЖИМАХ ПРЯМО- И ПРОТИВОТОКА ФАЗ

Используя полученные расчетные данные, оказалось возможным рассмотреть вопрос об эффективности процесса тепломассообмена в распылительных аппаратах при охлаждении теплой воды воздухом и сделать некоторые оценки.

В качестве меры эффективности процесса (и аппарата) можно принять известное понятие и величину холодильного коэффициента ϵ [13], обычно используемого для оценки эффективности холодильных машин и определяемого как отношение отбираемой у охлаждаемого тела теплоты Q (называемой холодопроизводительностью), к совершаемой при этом внешней работе A (или затраченной энергии)

$$\epsilon = Q/A. \quad (4)$$

В данном случае величина Q равна разности между начальной и конечной теплотой охлаждаемой воды

$$Q = c_l \rho_l V_l (t_{l1} - t_{l2}) = 313 \times \Delta t_l \text{ Вт}, \quad (5)$$

здесь учтено, что по расчетным данным при давлении воды в форсунке $P_1 = 0.5$ МПа ее объемный расход $V_1 = 74.5 \times 10^{-6}$ м³/с.

Внешняя работа тратится на создание двухфазного потока в аппарате. В прямоточном режиме она равна энергии струи жидкости, истекающей из сопла форсунки

$$A = P V_1 = 37.3 \text{ Вт}. \quad (6)$$

В противоточном режиме к ней нужно добавить работу на создание вентилятором встречной к жидкости воздушной струи

$$\Delta A = |V_0| \Delta P = 0.14 \times 42.5 = 6.0 \text{ Вт}, \quad (7)$$

(с учетом данных рис. 10), т.е. энергозатраты выше на 16%.

Согласно результатам расчетов, представленным на рис. 11 и 12, при расходе воздуха через аппарат $|V_0| = 0.14 \text{ м}^3/\text{с}$ в режимах прямо- и противотока вода охлаждается, соответственно, на 12 и 11°C. Из формул (4)–(7) следует, что в прямоточном режиме показатель эффективности $\epsilon = 313 \times 12/37.3 = 101$, а в противоточном $\epsilon = 313 \times 11/43.3 = 80$, т.е. меньше на 21%.

По данным рис. 10 и 12 в двух случаях: при максимальном для прямотока расходе воздуха $|V_0| = 0.16 \text{ м}^3/\text{с}$, а в противотоке при таком же расходе воздуха и перепаде его давления на аппарате $\Delta P = 47.5 \text{ Па}$, – вода охлаждается практически одинаково на 13°C. Тогда в прямоточном режиме $\epsilon = 313 \times 13/37.3 = 109$, а в противоточном $\epsilon = 313 \times 13/43.3 = 90$, т.е. на 16% меньше из-за больших энергозатрат.

Таким образом, из результатов расчетов следует, что в режиме противотока эффективность ϵ охлаждения воды воздухом в распылительном аппарате на 16–21% меньше, чем в режиме прямотока. Этот вывод качественно и количественно согласуется с выводом о массообмене фаз при газоочистке воздуха, полученным в работе [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе продолжены описанные в работах [3–5] предыдущие исследования с устранением некоторых недостатков в части аппроксимации коэффициента сопротивления капель и задания граничных условий для разностных уравнений при численном моделировании теплообмена теплой воды с более холодным воздухом в распылительном аппарате с учетом раннего кризиса сопротивления капель и межфазного теплообмена.

Новым в работе является также то, что проведено сравнение результатов расчета характеристик двухфазного потока, полученных для режимов как прямотока, так и противотока фаз в аппарате, включая показатели эффективности этих режимов.

В частности, вопреки существующим представлениям о преимуществах противоточного режима расчетами показано, что из-за больших энергозатрат его эффективность может быть на 16–21% меньше, чем у прямоточного. Это даже без учета дополнительных капитальных затрат на оборудование противоточного аппарата вентилятором.

Таким образом, можно также, как в работе [5], сделать вывод, что противоточный распылительный аппарат для процессов межфазного теплообмена не имеет конструктивных, эксплуатационных и, как следствие, экономических преимуществ перед прямоточным.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔA	внешняя работа, Дж
C_d	коэффициент гидродинамического сопротивления капли
c	удельная теплоемкость, Дж/(кг К)
$d = d_{32}$	средний объемно-поверхностный диаметр капель, м
d_h	диаметр выходного отверстия форсунки, мм
F	гидродинамическая сила сопротивления капли обтекающему ее газу
H	высота аппарата, мм
h	шаг расчетной сетки, мм
i, j	номера точек расчетной сетки по радиусу и по оси потока
n, n_z	максимальные значения величин i, j
m_1	поток массы капель жидкости через поперечное сечение аппарата, кг/с
P_1	избыточное давление воды в форсунке, МПа
P	давление газа, Па
Q	поток тепла от жидкости к газу, Вт
R	радиус аппарата, мм
r	радиальная координата точек в факеле распыла, м
S	площадь сечения аппарата, см ²
$s = \pi d^2/4$	площадь центрального сечения сферической капли, м ²
t_g, t_l	температуры газа, жидкости по шкале Цельсия, °С
u	скорость жидкости, м/с;
$\mathbf{V} = \mathbf{u} - \mathbf{w}$	относительная скорость капли в газе, м/с
V	объемный расход газа через аппарат, м ³ /с
Δx	изменение величины x
z	аксиальная координата точек в факеле распыла, м
w	скорость газа, м/с
α	объемная доля жидкости в данной точке факела распыла
ϵ	холодильный коэффициент
ρ	плотность, кг/м ³
μ	динамический коэффициент вязкости газа, Па с
$Re = V d \rho / \mu$	число Рейнольдса

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
1, 2	последовательные значения
av	среднее значение
cr	для критического числа
ex	в выходном для данной фазы сечении аппарата
g	для газа
in	во входном для данной фазы сечении аппарата
L	для жидкости
r	для компоненты вектора по радиусу
sv	для насыщенного пара
v	для пара
z	для компоненты вектора по оси потока

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельперин Н.И., Басаргин Б.Н., Звездин Ю.Г. О гидродинамике жидко-газовых инжекторов с диспергированием рабочей жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 1972. Т. 6. № 3. С. 434.
2. Звездин Ю.Г., Симаков Н.Н., Пластинин А.П., Басаргин Б.Н. Гидродинамика и теплообмен при распыливании жидкости в потоке высокотемпературного газа // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 3. С. 354.
3. Simakov N.N. Liquid Spray from Nozzles. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
4. Simakov N.N. Calculation of the Interphase Heat and Mass Transfer in a Nozzle Spray Cone Taking into Account the Drag Crisis and the Heat and Mass-Transfer Crisis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56. № 3. P. 339. [Симаков Н.Н. Расчет межфазного тепломассообмена в факеле распыла форсунки с учетом кризиса сопротивления и тепломассообмена // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 345.]
5. Simakov N.N. Comparison of Calculation Results for the Mass Transfer in Spray Apparatus for the Regimes of Cocurrent and Countercurrent of Phases // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. № 6. P. 1026. [Симаков Н.Н. Сравнение результатов расчета массообмена в распылительных аппаратах для режимов прямо- и противотока фаз // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 6. С. 735.]
6. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных систем. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
7. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984.
8. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя / Пер. с немецкого. М.: Наука, 1974.
9. Torobin L.B., Gauvin W.H. Fundamental Aspects of Solids-Gas Flow. Part 1: Introductory Concepts and Idealized Motion in Viscous Regime // Can. J. Chem. Eng. 1959. V. 37. № 4. P. 129–141.
10. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. IV. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
12. Torobin L.B., Gauvin W.H. Fundamental aspects of solids-gas flow. Part 5: The Effect of Fluid Turbulence on the Particle Drag Coefficient // Can. J. Chem. Eng. 1960. V. 38. № 6. P. 189–200.
13. Пигарев В.Е., Архипов П.Е. Холодильные машины и установки кондиционирования воздуха. М.: Маршрут, 2003.

К ЮБИЛЕЮ АНДРЕЯ ГЕОРГИЕВИЧА КАСАТКИНА

DOI: 10.31857/S0040357123050214, EDN: LJKXLY



Исполнилось 120 лет со дня рождения Андрея Георгиевича Касаткина, крупного ученого, замечательного педагога, государственного деятеля, организатора химической промышленности, незаурядного человека.

Родился Андрей Георгиевич 25 августа 1903 года, в деревне Камешково ныне Владимирской области. Трудиться начал там же на ткацко-прядильной фабрике в 12 лет. В октябрьские дни 1918 г. по рекомендации профсоюзных организаций был направлен на работу секретарем Ковровского уездного комиссариата труда. В 1920 г. — он слушатель педагогического техникума. С 1922 г. — студент МХТИ им. Д.И. Менделеева, который закончил в 1929 г. И как один из наиболее перспективных студентов был оставлен в аспирантуре при кафедре полупродуктов и красителей. По окончании аспирантуры был зачислен в штат сотрудников МХТИ.

Еще в 1929 г. в иностранной печати появляется один из первых научных трудов А.Г. Касаткина, посвященный механизму бисульфидных реакций в ряду производных нафтола. В этом, чисто хими-

ческом исследовании, внимание молодого ученого обращено не только на химическую сущность процесса, но также и на факторы, определяющие скорость течения процесса, производительность оборудования и возможность его интенсификации.

В 1935 г. ему было присвоено ученое звание доцента, в 1939 г. — профессора. Одновременно А.Г. Касаткин преподавал в Московском институте машиностроения и Московской промышленной академии им. И.В. Сталина.

А.Г. Касаткин занимал ряд руководящих должностей в промышленности: с 1933 по 1937 г. — главного технолога и главного инженера треста “Анилпроект”, с 1937 по 1941 г. — председателя Технического совета Народного комиссариата Химической промышленности, с 1942 по 1947 г. — заместителя народного комиссара, с 1947 по 1949 г. — члена бюро по металлургии и химии при Совете Министров СССР, заместителя председателя Государственного комитета Совета Министров СССР по новой технике. Находясь на этих постах, Касаткин внес большой вклад в развитие химической отрасли промышленности Советского Союза, был одним из организаторов Государственного комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР, первым заместителем председателя которого был с 1951 г. и до конца жизни.

В 1939 году за образцовую работу в оборонной промышленности Президиумом Верховного Совета А.Г. Касаткин награжден орденом “Знак Почета”. В 1943 году за организацию производства авиационной брони — орденом Ленина. В 1944 г. за обеспечение поставок боеприпасов — орденом Отечественной войны 1-й степени, в 1944 г. — медалью “За оборону Москвы”, в 1945 г. — медалью “За доблестный труд в Великой Отечественной войне”, в 1947 г. — медалью “В память 800-летия Москвы” В 1952 г. орденом Трудового Красного Знамени.

Наряду с руководящей работой Касаткин много сил и времени уделял научным исследованиям и преподаванию. В начале 1930-х годов им был создан первый в СССР курс “Технологические процессы и аппараты промышленности органического синтеза”, введенный в учебные планы всех химических вузов страны, а так же ряда механических вузов (имевших специализацию “химическое машиностроение”). В этой совершенно

оригинальной работе даны методы расчета реакционных аппаратов, предназначенных для проведения таких важных процессов как сульфирование, нитрование, хлорирование, гидрирование и т.д. Особенно ценными являются здесь не только расчеты по указанным процессам, но также и общая теория расчета реакционных аппаратов и особенно тепловых химических процессов.

В 1936 г. А.Г. Касаткиным была закончена работа по написанию книги “Основные процессы и аппараты химической технологии”, первая часть которой была издана в 1935 г., а вторая часть — в 1936 г.

А.Г. Касаткину удалось собрать, обобщить, классифицировать фактические материалы по химической технологии и подвести под них теоретические основы так, что курс “Процессы и аппараты химической технологии” превратился из комплекса практических сведений в строгую, стройную и теоретически обоснованную научную

дисциплину. А.Г. Касаткин сумел классифицировать все химико-технологические процессы, путем подразделения их на гидродинамические, тепловые, диффузионные и механические, установить их взаимосвязь, найти общность в закономерностях, лежащих в основе этих процессов. Книга Всесоюзным комитетом по делам высшей школы была рекомендована в качестве учебного пособия для высших учебных заведений, претерпела девять изданий (последнее 1973 г.) и стала настольной для многих химиков: научных работников, инженеров и технологов. Она была переведена на многие иностранные языки и удостоена Сталинской премии СССР (1951 г.).

За сухими, на первый взгляд, словами биографической хроники — судьба авторитетнейшего “процессчика”, государственного деятеля, замечательного, оригинального человека, память о котором живет в его делах, книгах и учениках.

Андрей Григорьевич Касаткин