СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 56, номер 5, 2022

Хроматографический метод определения концентрации хлорорганических соединений в сырой нефти и продуктах ее переработки	
В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, И. В. Якименко, О. А. Канищев, А. И. Шинкевич	505
Сравнение мольных объемов некоторых электролитов	
А. В. Очкин, Н. Н. Кулов	512
Texнологическая схема переработки литий-марганцевого элемента питания с использованием HDES Aliquat 336/ментол	
А. В. Кожевникова, Н. А. Милевский, И. В. Зиновьева, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин	518
Метод случайных блужданий применительно к описанию структуры потоков в насадочно-каталитических колоннах	
А. Н. Букин, А. А. Романенко, В. С. Мосеева, С. А. Марунич, Ю. С. Пак, М. Б. Розенкевич	524
Неоднородное течение Нуссельта–Куэтта–Пуазейля	
Н. В. Бурмашева, Е. Ю. Просвиряков	532
Нестационарный массоперенос питательной среды для микроорганизмов в смесевых гелях	
Д. П. Храмцов, О. А. Сулягина, Б. Г. Покусаев, А. В. Вязьмин, Д. А. Некрасов, А. А. Мошин	539
Обзор и анализ современных методов вспенивания стекла и силикатного сырья	
Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко	549
Перспективы развития процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов	
Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, А. В. Смирнов, В. Н. Писаренко, А. А. Шевченко	559
Применение статистического анализа к расчетам по топохимической кинетике фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ	
А. А. Пушкин, В. С. Римкевич, И. В. Гиренко	596
Неадиабатические схемы экстрактивной ректификации смеси ацетон—хлороформ—н-бутанол	
Д. Г. Рудаков, П. С. Клаузнер, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко	607
Характерные масштабы процесса сверхкритической флюидной экстракции	
А. А. Саламатин, А. Г. Егоров, А. С. Халиуллина	615
Создание наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами дисперсной структуры, их классификация и свойства	
И. Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова, А. А. Пыхтин	627
Синтез и уплотнение нитрида циркония, используя оксид циркония и подачу воздуха	
А. А. Марков	633
Тепломассоперенос при сушке цилиндрического тела в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты	
С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов, Г. А. Зуева	648
Академик Саркисов Павел Джибраелович (1932–2012)	658

УДК 665.6/.7

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

© 2022 г. В. П. Мешалкин^{*a*}, В. И. Бобков^{*b*, *}, И. В. Якименко^{*b*}, О. А. Канищев^{*c*}, А. И. Шинкевич^{*d*}

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия ^bНациональный исследовательский университет "МЭИ", Смоленск, Россия ^cФГУП "СПО "Аналитприбор", Смоленск, Россия

^{*d}Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*</sup>

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2021 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Разработан хроматографический метод определения массовой доли хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки, отличающийся тем, что через емкость, заполненную анализируемой жидкостью, барботируется инертный газ; поток инертного газа, содержащей пары хлорорганических соединений, разделяется в хроматографе на два параллельных потока и хроматографическое разделение одного из двух потоков происходит при помощи капиллярной хроматографической колонки, а второго — при помощи поликапиллярной хроматографической колонки, находящихся при постоянной температуре, детектирование хлорорганических соединений происходит на единственном электронозахватном детекторе, подключение которого к каждому из двух потоков происходит в соответствии с временем выхода определенного хлорорганического соединения. Разработанный метод позволяет автоматизировать измерения массовой доли хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки при помощи потоковых газовых хроматографов во взрывозащищенном исполнении, сократить время анализа, уменьшить потери нефтеперерабатывающих и нефтетранспортных предприятий по причине загрязнения сырья хлорорганическими соединениями.

Ключевые слова: хлорорганические соединения, нефть, хроматографический метод, поликапиллярная колонка, барботирование, электронозахватный детектор **DOI:** 10.31857/S0040357122050128

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие химических соединений хлора в нефти и продуктах ее переработки может приводить к проблемам при ее транспортировке и переработке. Химические соединения хлора, которые могут присутствовать в нефти, подразделяются на неорганические хлориды щелочных и щелочноземельных металлов (хлористые соли), на природные хлорорганические соединения (**ХОС**) и ХОС, являющиеся химическими реагентами.

Присутствие хлористых солей в нефти вызывает медленную коррозию стенок труб, приводит к образованию твёрдых отложений, при их гидролизе в присутствии водорода и воды образуется хлористый водород (соляная кислота), способствующей коррозии оборудования. Природные ХОС встречаются во всех, за редким исключением, нефтях [1, 2]. Для некоторых нефтей содержание природных ХОС более чем на порядок превышает содержание хлористых солей, остающихся в нефти после обессоливания.

ХОС, являющиеся химическими реагентами, – CHCl₃, CCl₄, C₂H₄Cl₂, C₂H₃Cl₃ и им подобные – технологические добавки, используемые для повышения нефтеотдачи пластов и для удаления парафиновых отложений.

ХОС не обладают самостоятельной коррозионной активностью; при перегонке нефти в присутствии незначительного количества воды они могут частично разлагаться с выделением хлористого водорода и частично крекинговаться, превращаясь в ХОС с меньшей молекулярной массой [3–5]. При гидроочистке фракций нефти или в процессе реформинга большая часть ХОС превращается в хлористый водород, что может привести разрушению оборудования [6, 7]. При реакции выделившегося хлористого водорода с нейтрализаторами образуются соли, закупоривающие трубопроводную арматуру [8–10].

Для уменьшения потерь нефтеперерабатывающих и нефтетранспортных предприятий по причине загрязнения сырья, методы контроля должны обеспечивать выдачу данных по содержанию ХОС за минимально возможное время, допускать возможность их технической реализации при помощи автоматических, взрывозащищенных приборов, размещаемых в непосредственной близости от мест отбора пробы.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХОС В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Современные аналитические методы позволяют определять содержание неорганических соединений хлора и ХОС в нефти и нефтепродуктах [11–14]. Большинство этих методов относятся к лабораторным методам с продолжительным временем для подготовки пробы и проведения анализа.

К отдельному классу методов относятся не вошедшие в актуальные редакции стандартов [13, 14] хроматографические методы (**XM**), позволяющие определять как суммарное содержание ХОС, так и содержание отдельных ХОС в нефти и нефтепродуктах, что позволяет установить, в том числе, являются ли обнаруженные ХОС природными или их появление — результат нарушения технологического процесса.

Общими особенностями известных XM определения содержания летучих XOC в сложных смесях [15–19] являются использование метода программирования температуры термостата хроматографа и отсутствие цикла обратной продувки.

Использование программирования температуры термостата хроматографа приводит к необходимости после каждого цикла измерений охлаждать термостат до начальной температуры, что усложняет конструкцию хроматографа и увеличивает время, необходимое для подготовки анализа.

Хроматографическое определение без использования обратной продувки может приводить к накоплению в хроматографической колонке веществ, не успевающих покинуть ее за время проведения анализа, что приводит к необходимости периодически проводить сложную процедуру очистки (кондиционирования) колонки или ее замену.

Отдельные XM используют пламенно-ионизационный [16] или масс-спектрометрометрический [17] детекторы, которые для своей работы требуют вспомогательных газов и отличаются сложным техническим обслуживанием, что может служить ограничением для применения этих методов в целях автоматического контроля XOC.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХОС В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Метод основан на хроматографическом анализе равновесной паровой фазы, получаемой путем насыщения парами ХОС газа-носителя, барботируемого через емкость, заполненную определяемой жидкостью. Хроматографический анализ осуществляется методом капиллярной газовой хроматографии в изотермическом режиме с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ). Отбор и дозирование равновесной паровой фазы осуществляется с использованием автоматического дозатора паровой фазы с использованием двух диафрагменных кранов и двух дозирующих петель [19].

Определению не мешают сопутствующие низкомолекулярные спирты, ацетон, насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, чувствительность ДЭЗ к которым практически отсутствует.

Схема подачи паровой фазы на хроматограф приведена на рис. 1.

Емкость (поз. 1, рис. 1) периодически заполняется анализируемой жидкостью (поз. 2, см. рис. 1), размещается в термостате (поз. 3, рис. 1); через емкость барботируется инертный газ, объемная скорость потока которого поддерживается постоянной при помощи стабилизатора расхода газа (поз. 4, рис. 1); для исключения конденсации углеводородов, инертный газ, насыщенный парами XOC (далее – проба), подается для анализа на газовый хроматограф (поз. 5, рис. 1) при помощи обогреваемой линии подачи пробы (поз. 6, рис. 1). Метод предусматривает заполнение емкости в ручном режиме и в автоматическом режиме с использованием системы автоматизированной подачи пробы (поз. 8, рис. 1).

В термостате колонок (поз. 7, рис. 1) газового хроматографа смонтирована схема анализа (рис. 2), в которой предусмотрено разделение потока пробы на два параллельных. В одном из потоков при помощи капиллярной хроматографической ко-



Рис. 1. Схема подачи паровой фазы на хроматограф (*1* – емкость с анализируемой жидкостью, *2* – анализируемая жидкость, 3 – термостат, *4* – регулятор расхода газа-носителя, *5* – газовый хроматограф, *6* – обогреваемая линия подачи пробы, *7* – термостат газового хроматографа, *8* – система автоматизированной подачи пробы, *9* – сброс пробы в атмосферу) [19].



Рис. 2. Хроматографическая схема анализа (1 – 10 портовый ДК, 2 – 6 портовые ДК, 3 – насадочная ХК (предколонка), 4 – капиллярная ХК, 5 – поликапиллярная ХК, 6 – дозирующий объем ТХОС, 7 – дозирующий объем ЛХОС, 8 – вход газа-носителя, 9 – вход пробы, 10 – ДЭЗ, 11 – сброс пробы в атмосферу). Нумерация входов ДК и ХК показана для стадии анализа №1 [19].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022



Рис. 3. Положение ДО, ХК и ДЭЗ на различных стадиях анализа (*3* – насадочная ХК (предколонка), *4* – капиллярная ХК, *5* – поликапиллярная ХК, *6* – дозирующий объем ТХОС, *7* – дозирующий объем ЛХОС, *8* – вход газа-носителя, *9* – вход пробы, *10* – ДЭЗ, *11* – сброс пробы в атмосферу) [19].

лонки (XK) происходит хроматографическое разделение XOC с температурой кипения меньше 100°С – "легкие" XOC (**ЛХОС**), а в другом при помощи поликапиллярной [19–21] XK происходит хроматографическое разделение XOC с температурой кипения больше 100°С – "тяжелые" XOC (**ТХОС**).

Хроматографический анализ состоит из шести стадий:

Стадия 1. Продувка дозирующих объемов (ДО) (рис. 3).

На этой стадии проба, содержащая пары XOC, заполняет дозирующие объемы ДО1 и ДО2.

Стадия 2. Ввод пробы по каналу ЛХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК1 переключается на ввод пробы из ДО1 в последовательно соединенные капиллярную XK2 и предколонку XK1. В поликапиллярной XK3 начинается хроматографическое разделение TXOC.

Стадия 3. Обратная продувка по каналу ЛХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК1 переключается в положение аналогичное стадии 1. Предколонка XК1 устанавливается в положение обратной продувки. Задержанные в предколонке ТХОС детектируются ЭЗД в виде одного хроматографического пика как единый псевдокомпонент, после чего на



Рис. 4. Хроматограмма образца сырой нефти, содержащей ХОС ($1 - CHCl_3$; $2 - CCl_4$; $3 - C_2HCl_3$; $4 - C_2Cl_4$; $5 - C_2H_2Cl_4$; $6 - C_2HCl_5$; $7 - C_7H_7Cl$; $8 - C_2Cl_6$) [19].

ЭЗД детектируются ЛХОС в последовательности: хлороформ (CHCl₃), тетрахлорметан (CCl₄), трихлорэтилен (CHCl–CCl₂).

Стадия 4. Подключение к ЭЗД канала ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДКЗ переключается в положение, в котором к ЭЗД подключается ХКЗ.

Стадия 5. Ввод пробы по каналу ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК2 переключается на ввод пробы из ДО2 в поликапиллярную колонку.

Стадия 6. Анализ ТХОС (рис. 3).

На этой стадии ДК2 возвращается в положение аналогичное стадии 4. ЛХОС не разделяются в поликапиллярной ХК3 и детектируются ЭЗД в виде одного хроматографического пика как единый псевдокомпонент, после чего на ЭЗД детектируются ТХОС в последовательности: тетрахлорэтилен (C_2Cl_4), 1,1,2,2-тетрахлорэтан $(CHCl_2-CHCl_2)$, 1,1,1,2-тетрахлорэтан (CCl_3-CHCl_2) , пентахлорэтан (C_2HCl_5) , бензилхлорид (C_7H_7Cl) , гексахлорэтан (C_2Cl_6) .

После завершения стадии 6 ДК устанавливаются в положение, соответствующее стадии 1. Так разработанный метод не использует программирование температуры термостата, стадия охлаждения термостата до начальной температуры отсутствует и хроматограф готов к проведению очередного анализа сразу после окончания стадии 6.

Последовательные хроматограммы XOC, содержащихся в контрольном растворе, приготовленном на основе сырой нефти, приведены на рис. 4.

Результаты определения массового содержания ХОС в контрольном растворе, приготовленном на основе сырой нефти путем добавления контролируемого количества ХОС, полученные в

МЕШАЛКИН и др.

No	V	Параметрь			
№ ПП	Химическая формула ХОС	<i>h_{ch.p}</i> , мВ	<i>А_{сh.p}</i> , мВ с	<i>t_r</i> , мин	<i>С_i</i> , млн
1	CHCl ₃	61.13	922.06	3.742	1.0
2	CCl ₄	76.97	1549.60	4.476	1.0
3	C ₂ HCl ₃	64.61	1439.05	5.303	10
4	C ₂ Cl ₄	701.74	2702.09	7.426	1.0
5	$C_2H_2Cl_4$	437.87	2862.61	8.519	10
6	C ₂ HCl ₅	798.36	6177.03	9.836	10
7	C ₇ H ₇ Cl	103.42	1330.43	10.836	300
8	C ₂ Cl ₆	145.17	1858.01	13.125	10

Таблица 1. Результаты определения массового содержания ХОС в контрольном растворе [19]

результате разработанного метода хроматографического анализа, приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан хроматографический метод определения массовой доли ХОС в сырой нефти и продуктах ее переработки, использующий поликапиллярную и капиллярную колонку, что позволяет проводить качественный и количественный анализ ХОС с различными температурами кипения в изотермическом режиме термостата. Разработанный метод позволяет уменьшить время проведения хроматографического анализа за счет исключения стадии приведения температуры термостата колонок к начальному значению и может быть применен для автоматического определения ХОС в нефти с использованием потоковых газовых хроматографов. Приведены результаты хроматографического анализа контрольных образцов, приготовленных на основе сырой нефти.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Раздел статьи посвящённый разработке хроматографического метода определения концентрации природных хлорорганических соединений в сырой нефти и продуктах её переработки выполнен в части раздела работ на поликапиллярных колонках при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

Раздел по определению массовой доли хлорорганических соединений в нефтепродуктах выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_i	содержание ХОС в контрольном растворе,
	млн ⁻¹
h _{ch.p}	высота хроматографического пика, мВ

t_r время, мин

*U*_л сигнал ЭЗД, мВ

ИНДЕКСЫ

- *ch.p* хроматографический пик
- *i* порядковый номер ХОС в контрольном растворе
- *r* удерживание [хроматографического пика]
- д детектор [электронозахватный]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nosov V.V., Presnyakov A.Yu., Badamshin A.G., Neviadovskyi E.Yu., Voloshin A., Dokichev V.A. Organochlorine compounds in oil: problems and solutions // Oil Industry. 2021. № 4. P. 110.
- Badamshin A., Nosov V., Presniakov A., Voloshin A., Nevyadovskiy E., Dokichev V. Genesis of Organochlorine Compounds in Crude Oil and Petroleum Products (A Review) // Pet. Chem. 2021. V. 61. P. 1190.
- Xiaohui Li, Rui Ma, Liang Ding, Huiying Yuan, Bencheng Wu, Jianhua Zhu. Separation and Characterization of Organic Chlorides in a Chinese Crude Oil // Bull. Korean Chem. Soc. 2018. V. 39. Is. 4. P. 524.
- 4. Eremina O.E., Sidorov A.V., Veselova I.A., Lakeev V.G., Goodilin E.A., Surtaev V.N., Rudyak K.B. Express-analysis of chlorine-containing compounds in petroleum

products via Surface Enhanced Raman Scattering spectroscopy (Russian) // Oil Industry. 2016. № 1. P. 68.

- Samad Arjang, Kazem Motahari, Majid Saidi. Experimental and Modeling Study of Organic Chloride Compounds Removal from Naphtha Fraction of Contaminated Crude Oil Using Sintered γ-Al₂O₃ Nanoparticles: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Analysis // Energy & Fuels. 2018. V. 32. Is. 3. P. 4025.
- Xiaohui Li, Bencheng Wu, Jianhua Zhu. Hazards of Organic Chloride to Petroleum Processing in Chinese Refineries and Industrial Countermeasures // Progress in Petrochemical Science. 2018. V. 2 Is. 3. P. 204.
- Ravindranath K., Alazemi R. Failure of stainless steel 304L air cooler tubes due to stress corrosion cracking caused by organic chlorides // Eng. Fail. Anal. 2019. V. 102. P. 79.
- Rui Ma, Jianhua Zhu, Bencheng Wu, Jigen Hu, Xiaohui Li. Distribution and Qualitative and Quantitative Analyses of Chlorides in Distillates of Shengli Crude Oil // Energy & Fuels. 2017. V. 31. Is. 1. P. 374.
- Bencheng Wu, Yongfeng Li, Xiaohui Li, Jianhua Zhu. Distribution and Identification of Chlorides in Distillates from YS Crude Oil // Energy & Fuels. 2015. V. 29. Is. 3. P. 1391.
- Xiaohui Li, Bencheng Wu. Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. Is. 2. P. 119.
- Katona R., Krójer A., Locskai R., Bátor G., Kovács T. Comparison of analytical methods for measuring chloride content in crude oil // Appl. Radiat. Isot. 2021. V. 170. P. 109594.
- Новиков Е.А. Определение хлора в нефти. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. 2019. № 7. С. 39.

- ГОСТ 33342-2015. Нефть. Методы определения органического хлора.
- 14. ГОСТ Р 52247-2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.
- Гончаров И.В. Способ определения содержания летучих хлорорганических соединений в сложных смесях. Патент на изобретение RU 2219541. 2002.
- 16. Соболевская Л.А. Способ парофазного определения массовой концентрации четыреххлористого углерода, метиленхлорида, хлороформа, 1,2-дихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана в донных отложениях методом газовой хроматографии. Патент на изобретение RU2581745. 2014.
- Liu Qi, Li Jiyong, Zhang Yunzhi, Lai Minqi, Shen Xiang. Method for qualitatively and quantitatively determining organochlorine in oilfield chemical agent. Patent CN 108931588A. 2018.
- Методика измерений массовых концентраций одиннадцати летучих галогенорганических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. 2011.
- 19. Канищев О.А., Кириллова Е.В., Клочков Ю.Ф., Конделинская Т.И. Способ определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах хроматографическим методом. Патент на изобретение RU 2748390. 2021.
- 20. *Науменко И.И.* Поликапиллярные колонки для экспрессного газохроматографического анализа. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Новосибирск, 2001.
- Николаева О.А. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого хроматографического анализа. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Новосибирск, 2011.

УДК 544.35.032.72

СРАВНЕНИЕ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. А. В. Очкин^{а, *}, Н. Н. Кулов^{b, **}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: ochkinav@muctr.ru **e-mail: kulovnn@mail.ru Поступила в редакцию 21.03.2021 г. После доработки 26.05.2022 г. Принята к публикации 16.06.2022 г.

Разработанная ранее методика расчета мольных объемов электролитов V_{s0} была использована для сравнительного анализа. На основании литературных данных определены мольные объемы V_{s0} для 4 электролитов NH₄Cl, NaBr, KBr и KI, а также оценены погрешности этих величин. Проведено сравнение полученных величин V_{s0} и найденных ранее [1] аналогичных величин для различных катионов и анионов. Показано, что отсутствует корреляция между V_{s0} и значениями ионных радиусов.

Ключевые слова: плотность растворов, кажущийся мольный объем, сравнительный анализ электролитов **DOI:** 10.31857/S004035712205013X

введение

В технологии и лабораторной практике часто используются смешанные водные растворы электролитов. В качестве примера можно привести расчет равновесия при переработке отработавшего топлива ядерных реакторов. В этом случае в первом приближении водную фазу можно рассматривать как смесь азотной кислоты и нитрата уранила, содержащую также продукты деления и продукты коррозии. Описание этой системы дано в работе [1], а описание растворов азотной кислоты в [2] и смешанных растворов уранила нитрата и азотной кислоты в [3], где приведены плотности смешанных растворов. Моделирование этой системы рассматривается также в [4, 5]. Однако следует иметь в виду, что в образующейся водной фазе помимо нитрата уранила и азотной кислоты присутствуют продукты деления, а также продукты коррозии – трехвалентное железо. При расчете плотностей смешанных растворов концентрации указанных выше продуктов не учитывали, поскольку методика учета сопутствующих веществ при малой их концентрации пока ещё не разработана в должной мере.

Другой областью, где используются смешанные растворы является солеварение, а также выделение бромидов и иодидов калия [6, 7]. Для расчета равновесия в таких смешанных растворах Микулиным Г.И. [8] была разработана система расчета с использованием уравнений в моляльных концентрациях. Уравнения Г.И. Микулина применялись и при расчете в смесях уранила нитрата и азотной кислоты [5] с использованием плотностей смешанных растворов [3].

Ранее [9] было показано, что плотности некоторых растворов электролитов могут быть рассчитаны с использованием мольных объемов. При этом для некоторых электролитов наблюдается постоянство мольного объема V_{s0} до значительных концентраций. Данная закономерность может быть использована для расчета плотности смешанных растворов. Так с помощью данного метода были рассчитаны плотности морской воды [10]. Однако в этом случаи концентрации электролитов были невелики. Так как постоянство мольных объемов $V_{\rm s0}$ наблюдается до некоторой предельной концентрации, то сравнение суммы квадратов отклонений расчетных значений *d*_c от экспериментальных *d* позволяет решить три задачи: 1) рассчитать значение V_{s0} , 2) рассчитать погрешность этой величины и 3) оценить погрешность исходных экспериментальных данных.

Целью настоящей работы было сравнение различных электролитов с точки зрения зависимости мольного объема от концентрации для однозарядных электролитов различного состава. В качестве источника данных по растворимости при 20°С был использован справочник [11], в котором представлены зависимости плотности раствора d г/мл или кг/л от молярной концентрации c моль/л. Ранее были измерены мольные объемы NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃, SrCl₂ [9], а

	b	k
NH ₄ Cl	-0.03202	0.993
NaBr	-0.0353	1.036
KBr	-0.0324	1.008
KI	-0.0341	0.985
CoCl ₂	0.0313	1.945

Таблица 1. Параметры b и k в уравнении (5)

также $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $NaHCO_3$ [10]. Для того, чтобы учесть влияние катионов, натрия, калия и аммония, а также анионов нитрата, хлорида, бромида и иодида список солей будет дополнен хлоридом аммония, бромидами натрия и калия и иодидом калия. Сравнение мольных объемов этих электролитов позволяет оценить изменение мольных объемов при переходе от натрия к калию, а затем к аммонию, а также при переходе от нитрата к хлориду, а затем к бромиду и иодиду.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Процедура расчетов была следующей. Вначале определяли объем раствора *V*, включающего 1000 г воды и соответствующую моляльную концентрацию соли *m*

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

где M — молярная масса растворенного вещества, d — плотность раствора в г/см³.

Затем рассчитывали кажущийся объем соли V_s

$$V_{\rm s} = (V - V_0)/m$$
, (2)

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

$$V_{\rm s0} = V_{\rm s} a_{\rm w}.\tag{3}$$

Значение плотности $d_{\rm c}$ определяли по уравнению

$$d_{\rm c} = (1000 + mM) / [1001.8 + (V_{\rm s0}/a_{\rm w})m].$$
(4)

Значения активности воды в бинарных растворах электролитов при 25° С a_{w} приведены в [12]. При этом в первом приближении выполняется линейное уравнение

$$a_{\rm w} = 1 + bm^{\rm k},\tag{5}$$

а параметры b и k представлены в табл. 1. Различие в между 20 и 25° С приводит к изменению плотности воды примерно на 0.1%.

Сравнение экспериментальных значений плотности с расчетными величинами *d*_с позволя-

ет с помощью метода наименьших квадратов решить три задачи, отмеченные выше.

Результаты расчета представлены в табл. 2. Следует отметить, что значения величин в столбцах 1 и 2 совпадают с данными, приведенными в [11]. В столбце 3 приведены плотности растворов для исходной плотности воды 0.9982 кг/л (г/см³) при 20°С, тогда как в [11] они были приведены для исходной плотности воды 1.0000 кг/л. Однако основной задачей расчетов, приведенных в табл. 2, было сравнение значений d и величин, рассчитанных по уравнению (4) d_c. Для этой цели в столбцах 4, 5, 6 и 7 представлены, соответственно, молальность *m*, объем 1 кг раствора *V*, активность воды $a_{\rm w}$ и рассчитанная плотность $d_{\rm c}$, а в столбцах 8 и 9 приведены разности плотностей $d-d_c$ и квадратичные отклонения $(d-d_c)^2$. Минимум суммы $\Sigma (d-d_c)^2$, деленный на число опытов, позволяет оценить значение V_{s0} и пределы концентрации c, для которых кажущийся объем соли V_s остается постоянным. При больших значениях с, чем приведенные в таблице, сумма $\Sigma (d-d_c)^2$ начинает быстро увеличиваться.

Представляло интерес также сравнение величин V_{s0} для различных электролитов, а также с их ионными радиусами по шкале Гольдшмидта, приведенными в [11] на с. F152. Результаты сравнения представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, для хлоридов калия и натрия суммы радиусы отличаются на 12.5%, отнесенных к хлориду натрия, а мольные объемы V_{s0} отличаются на 58% (10.04/17.42). Похожие результаты получаются и при сравнении хлорида и бромида калия. Для суммы радиусов ионов (0.133 + 0.196)/(0.133 + 0.181) = 1.048, а разность V_{s0} приводит к величине 33.97/27.46 = 1.237. Причина различия в диссоциации солей и их гидратации. Косвенно точность данных может быть оценена по различию величин V_{s0} : для ионов калия и натрия, а также нитрата и хлорида она меньше 0.1%, а для бромида и хлорида около 1%.

вес. %, [2]	с, моль/л [2]	<i>d</i> , г/см ³	т, моль/кг	<i>V</i> , мл	a _w	<i>d</i> _c , г/см ³	d-d _c	$(d-d_{\rm c})^2$
	NH ₄ Cl		M = 5	53.491	$V_{\rm s0} = 3$	5.16 мл		
0	0	0.9982	0.0000	1001.8	1.000	0.9982		
0.5	0.093	0.9998	0.0935	1005.2	0.997	0.9999	-0.00005	2.897×10^{-9}
1	0.187	1.0013	0.1886	1008.8	0.994	1.0015	-0.00020	4.072×10^{-8}
1.5	0.281	1.0028	0.2845	1012.4	0.991	1.0031	-0.00033	1.083×10^{-7}
2	0.376	1.0045	0.3820	1015.9	0.988	1.0047	-0.00025	6.315×10^{-8}
2.5	0.470	1.0060	0.4792	1019.5	0.985	1.0063	-0.00034	1.124×10^{-7}
3	0.565	1.0076	0.5781	1023.2	0.981	1.0079	-0.00031	9.789×10^{-8}
3.5	0.660	1.0091	0.6778	1026.9	0.978	1.0094	-0.00037	1.354×10^{-7}
4	0.756	1.0107	0.7792	1030.7	0.975	1.0110	-0.00031	9.884×10^{-8}
4.5	0.851	1.0122	0.8804	1034.5	0.972	1.0125	-0.00032	1.030×10^{-7}
5	0.947	1.0137	0.9834	1038.4	0.969	1.0140	-0.00032	1.013×10^{-7}
5.5	1.044	1.0152	1.0883	1042.4	0.965	1.0155	-0.00031	9.303×10^{-8}
6	1.140	1.0168	1.1927	1046.3	0.962	1.0169	-0.00015	2.183×10^{-8}
6.5	1.237	1.0183	1.2992	1050.3	0.958	1.0183	-0.00008	6.294×10^{-9}
7	1.334	1.0198	1.4066	1054.4	0.955	1.0197	0.00002	3.152×10^{-10}
7.5	1.432	1.0213	1.5159	1058.6	0.952	1.0211	0.00013	1.689×10^{-8}
8	1.529	1.0227	1.6251	1062.8	0.948	1.0225	0.00019	3.424×10^{-8}
8.5	1.627	1.0242	1.7362	1067.1	0.945	1.0238	0.00036	1.290×10^{-7}
9	1.725	1.0257	1.8481	1071.4	0.941	1.0251	0.00057	3.201×10^{-7}
					δ	0.03%	$\sum (n=18)$	1.486×10^{-6}
	NaBr		M = 1	02.894	$V_{s0} = 2$	3.71 мл		
0.5	0.049	1.0021	0.0491	1003.0	0.998	1.0021	0.00001	9.000×10^{-11}
1	0.098	1.0060	0.0984	1004.1	0.997	1.0060	0.00003	6.841×10^{-10}
1.5	0.147	1.0099	0.1478	1005.3	0.995	1.0098	0.00005	2.205×10^{-9}
2	0.197	1.0138	0.1983	1006.5	0.993	1.0138	-0.00001	6.537×10^{-11}
2.5	0.247	1.0178	0.2489	1007.7	0.992	1.0177	0.00004	1.815×10^{-9}
3	0.298	1.0218	0.3007	1009.0	0.990	1.0217	0.00002	3.094×10^{-10}
3.5	0.349	1.0258	0.3526	1010.3	0.988	1.0258	0.00000	8.155×10^{-12}
4	0.400	1.0297	0.4046	1011.5	0.986	1.0298	-0.00002	3.462×10^{-10}
4.5	0.452	1.0338	0.4578	1012.8	0.984	1.0338	-0.00001	5.486×10^{-11}
5	0.504	1.0379	0.5111	1014.1	0.982	1.0379	0.00001	8.307×10^{-11}
5.5	0.557	1.0420	0.5656	1015.5	0.980	1.0421	-0.00005	2.558×10^{-9}
6	0.610	1.0462	0.6203	1016.8	0.978	1.0462	0.00000	2.623×10^{-13}
6.5	0.663	1.0503	0.6751	1018.2	0.977	1.0504	-0.00005	2.432×10^{-9}
7	0.717	1.0546	0.7310	1019.6	0.974	1.0546	0.00004	$1.284 \times 1^{0-9}$
7.5	0.772	1.0588	0.7883	1021.1	0.972	1.0589	-0.00006	3.662×10^{-9}
8	0.826	1.0630	0.8446	1022.5	0.970	1.0631	-0.00007	4.679×10^{-9}
8.5	0.882	1.0673	0.9032	1024.0	0.968	1.0674	-0.00013	1.668×10^{-8}

Таблица 2. Расчет плотностей водных растворов при 20°С

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

Таблица 2. Продолжение

вес. %, [2]	с, моль/л [2]	<i>d</i> , г/см ³	т, моль/кг	<i>V</i> , мл	$a_{ m w}$	$d_{\rm c}$, г/см ³	d-d _c	$(d - d_{\rm c})^2$
9	0.937	1.0716	0.9609	1025.5	0.966	1.0717	-0.00010	1.006×10^{-8}
9.5	0.993	1.0760	1.0197	1026.9	0.964	1.0760	-0.00004	1.613×10^{-9}
10	1.050	1.0804	1.0799	1028.5	0.962	1.0804	-0.00006	3.119×10^{-9}
11	1.164	1.0891	1.2008	1031.6	0.957	1.0892	-0.00006	4.164×10^{-9}
12	1.280	1.0981	1.3245	1034.8	0.953	1.0981	0.00001	8.233×10^{-11}
13	1.399	1.1071	1.4525	1038.3	0.948	1.1072	-0.00014	1.850×10^{-8}
14	1.519	1.1164	1.5821	1041.6	0.943	1.1164	0.00000	8.405×10^{-12}
15	1.641	1.1257	1.7151	1045.1	0.938	1.1257	0.00001	1.597×10^{-10}
16	1.765	1.1352	1.8510	1048.7	0.933	1.1350	0.00012	1.432×10^{-8}
17	1.891	1.1447	1.9902	1052.5	0.928	1.1445	0.00022	4.657×10^{-8}
					δ	0.007%	$\sum (n = 27)$	1.760×10^{-7}
	KBr		M = 1	19.002	$V_{\rm s0} = 3$	3.97 мл		
0.5	0.042	1.0018	0.0421	1003.2	0.999	1.0018	0.00002	3.364×10^{-10}
1	0.084	1.0054	0.0844	1004.6	0.997	1.0053	0.00004	1.932×10^{-9}
1.5	0.127	1.0090	0.1278	1006.2	0.996	1.0090	-0.00001	1.442×10^{-10}
2	0.170	1.0127	0.1713	1007.6	0.995	1.0126	0.00004	1.376×10^{-9}
2.5	0.214	1.0164	0.2160	1009.2	0.993	1.0164	0.00000	2.196×10^{-11}
3	0.257	1.0200	0.2598	1010.7	0.992	1.0200	-0.00004	1.525×10^{-9}
3.5	0.301	1.0238	0.3047	1012.2	0.990	1.0237	0.00004	1.556×10^{-9}
4	0.345	1.0274	0.3498	1013.8	0.989	1.0274	0.00002	4.189×10^{-10}
4.5	0.390	1.0311	0.3960	1015.5	0.987	1.0312	-0.00008	6.543×10^{-9}
5	0.435	1.0349	0.4424	1017.1	0.986	1.0350	-0.00007	5.548×10^{-9}
5.5	0.480	1.0387	0.4890	1018.7	0.984	1.0388	-0.00006	3.960×10^{-9}
6	0.526	1.0425	0.5368	1020.5	0.983	1.0427	-0.00013	1.788×10^{-8}
6.5	0.572	1.0464	0.5847	1022.1	0.981	1.0465	-0.00009	9.005×10^{-9}
7	0.618	1.0503	0.6327	1023.8	0.980	1.0504	-0.00005	2.525×10^{-9}
7.5	0.664	1.0542	0.6809	1025.4	0.978	1.0542	0.00000	1.282×10^{-13}
8	0.711	1.0581	0.7304	1027.2	0.976	1.0581	-0.00003	9.803×10^{-10}
8.5	0.759	1.0620	0.7811	1029.2	0.975	1.0621	-0.00015	2.123×10^{-08}
9	0.806	1.0660	0.8309	1030.9	0.973	1.0660	-0.00006	3.512×10^{-09}
9.5	0.854	1.0700	0.8819	1032.7	0.971	1.0700	-0.00005	3.011×10^{-09}
10	0.902	1.0740	0.9331	1034.5	0.970	1.0740	-0.00004	1.923×10^{-09}
11	1.000	1.0820	1.0384	1038.4	0.966	1.0821	-0.00007	5.209×10^{-09}
12	1.099	1.0902	1.1454	1042.3	0.963	1.0903	-0.00005	2.804×10^{-09}
13	1.200	1.0985	1.2556	1046.3	0.959	1.0986	-0.00007	5.427×10^{-09}
14	1.302	1.1070	1.3676	1050.4	0.956	1.1069	0.00007	4.683×10^{-09}
15	1.406	1.1155	1.4829	1054.7	0.952	1.1154	0.00007	4.289×10^{-09}
16	1.511	1.1242	1.6000	1058.9	0.948	1.1239	0.00023	5.407×10^{-08}
					δ	0.008%	$\sum (n=26)$	1.599×10^{-07}

вес. %, [2]	с, моль/л [2]	<i>d</i> , г/см ³	<i>т</i> , моль/кг	<i>V</i> , мл	a_{w}	<i>d</i> _c , г/см ³	$d-d_{\rm c}$	$(d - d_{\rm c})^2$
	KI		M = 10	M = 166.003		V _{s0} = 44.83 мл		
0.5	0.030	1.0018	0.0301	1003.2	0.999	1.0018	1.0018	1.0018
1	0.061	1.0055	0.0613	1004.7	0.998	1.0056	1.0056	1.0056
1.5	0.091	1.0092	0.0915	1006.0	0.997	1.0092	1.0092	1.0092
2	0.122	1.0130	0.1229	1007.3	0.996	1.0130	1.0130	1.0130
2.5	0.153	1.0167	0.1543	1008.8	0.995	1.0167	1.0167	1.0167
3	0.184	1.0205	0.1859	1010.2	0.993	1.0205	1.0205	1.0205
3.5	0.216	1.0243	0.2185	1011.7	0.992	1.0243	1.0243	1.0243
4	0.248	1.0280	0.2513	1013.3	0.991	1.0282	1.0282	1.0282
4.5	0.280	1.0319	0.2841	1014.8	0.990	1.0320	1.0320	1.0320
5	0.312	1.0358	0.3171	1016.2	0.989	1.0359	1.0359	1.0359
5.5	0.344	1.0397	0.3501	1017.7	0.988	1.0397	1.0397	1.0397
6	0.377	1.0436	0.3843	1019.3	0.987	1.0437	1.0437	1.0437
6.5	0.410	1.0476	0.4186	1020.9	0.986	1.0476	1.0476	1.0476
7	0.443	1.0516	0.4529	1022.4	0.984	1.0516	1.0516	1.0516
7.5	0.477	1.0556	0.4885	1024.2	0.983	1.0557	1.0557	1.0557
8	0.511	1.0596	0.5242	1025.9	0.982	1.0598	1.0598	1.0598
8.5	0.545	1.0637	0.5600	1027.5	0.981	1.0638	1.0638	1.0638
9	0.579	1.0678	0.5959	1029.2	0.980	1.0679	1.0679	1.0679
9.5	0.613	1.0720	0.6318	1030.7	0.978	1.0719	1.0719	1.0719
10	0.648	1.0761	0.6691	1032.5	0.977	1.0761	1.0761	1.0761
11	0.719	1.0844	0.7450	1036.2	0.974	1.0846	1.0846	1.0846
12	0.790	1.0930	0.8213	1039.6	0.972	1.0930	1.0930	1.0930
13	0.863	1.1016	0.9005	1043.5	0.969	1.1016	1.1016	1.1016
14	0.936	1.1104	0.9801	1047.1	0.967	1.1102	1.1102	1.1102
15	1.011	1.1193	1.0626	1051.0	0.964	1.1191	1.1191	1.1191
					δ	0.009%	$\Sigma(n=25)$	2.126×10^{-07}

Таблица 2. Окончание

Таблица 3. Сравнение величин V_{s0} мл для различных электролитов

		NO_3^-	Cl-	$\Delta(NO_3^Cl^-)$	Br ⁻	$\Delta(Br^Cl^-)$	I-	$\Delta(I^Cl^-)$
Радиусы ионо	ов, нм [2]	_	0.181	—	0.196	0.015	0.220	0.039
Na ⁺	0.098	28.87	17.42	11.45	23.71	6.29	_	_
K^+	0.133	38.94	27.46	11.48	33.97	6.51	44.83	17.37
$\Delta (K^+-Na^+)$		10.07	10.04	—	10.26	_	—	_
NH_4^+	0.143	_	34.16	_	_	_	_	_

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании литературных данных определены мольные объемы V_{s0} для 4 электролитов NH₄Cl, NaBr, KBr и KI, и оценены погрешности этих величин. Проведено сравнение полученных величин V_{s0} и найденных ранее [1] аналогичных величин для различных катионов и анионов. Показано, что различие величин Δ (K⁺–Na⁺) и Δ (NO₃⁻–Cl⁻)

порядка 0.1%, а для бромидов несколько больше. Также показано, что отсутствует корреляция между V_{s0} и значениями ионных радиусов.

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- а термодинамическая активность
- b коэффициент в уравнении (5)
- с молярная концентрация, моль/л
- *d* плотность органической фазы, г/см³
- М мольная масса
- *m* моляльная концентрация, моль/кг
- *n* число экспериментальных точек
- *V* объем раствора, мл
- δ среднее квадратичное относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных
- Σ показатель суммы при расчетах

ИНДЕКСЫ

- 0 нулевое значение параметра
- с расчетные значения
- k показатель степени в уравнении (5)
- s соль (электролит)
- w вода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И., Сажнов В.К., Уфимцев В.П., Брошевицкий В.С., Лаптев Г.А., Основин В.И., Захаркин Б.С., Смелов В.С., Никипелов Б.В. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1 // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 2. С. 3.

- Davis W., Bruin H.J. New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid // J. Inorg. Nucl.Chem. 1964. V. 26. P. 1069.
- 3. *Davis W., Lawson P.S., deBruin H.J., Mrochek J.* Activities of three components in the system water nitric acid uranyl nitrate hexahydrate at 25° // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1904.
- Yang-XinYu Yu, Qing-Yin Zhang, Guang-Hua Gao. Thermodynamics of the system HNO₃−UO₂(NO₃)₂−H₂O at 298.15 K // J. Radioanal. Nuclear Chem. 2000. V. 245. N

 N 9. 581.
- Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Гладилов Д.Ю. Моделирование активностей нитрата уранила и азотной кислоты в смешанных растворах // Радиохимия. 2018. Т. 60. С. 459.
- 6. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Щлеймович Р.Э. Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1953.
- Здановский А.Б. Закономерности в изменениях свойств смешаых растворов // Труды соляной лаборатории АН СССР. Вып. 6. М.: АН СССР, 1936.
- Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. 1. Растворы двух солей с общим ионом // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 304.
- 9. *Кулов Н.Н., Очкин А.В.* Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 714.
- Очкин А.В., Кулов Н.Н. Расчет плотности морской воды // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 55. В печати.
- CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. Ed. D.R. Lide. 2005.
- Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25°С / В кн. "Вопросы физической химии растворов электролитов". Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 361.

УДК 561.42

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОГО ЭЛЕМЕНТА ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ HDES ALIQUAT 336/МЕНТОЛ

© 2022 г. А. В. Кожевникова^{*a*}, Н. А. Милевский^{*a*}, И. В. Зиновьева^{*a*}, Ю. А. Заходяева^{*a*}, *, А. А. Вошкин^{*a*}

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

*e-mail: yz@igic.ras.ru Поступила в редакцию 10.06.2022 г. После доработки 11.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Впервые предложен гидрометаллургический метод выделения и разделения Li(I), Mn(II), Al(III) и Fe(III) из катодного материала литий-марганцевого элемента питания, основанный на сочетании процессов выщелачивания и жидкостной экстракции с использованием глубокого эвтектического растворителя. Экстракционная система на основе глубокого эвтектического растворителя Aliquat 336/ментол (1:1) была использована в процессе извлечения ионов металлов из солянокислого раствора выщелачивания катодного материала. Предложенная технологическая схема переработки литий-марганцевого элемента питания представляет возможность достаточно полного разделения Li, Mn, Al и Fe.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, ионы металлов, выщелачивание, жидкостная экстракция, схема разделения

DOI: 10.31857/S0040357122050086

введение

Запасы мирового литийсодержащего сырья, пригодного для переработки, сконцентрированы в нескольких месторождениях, что осложняет логистику поставок и возможности увеличения объемов производства [1]. Данная проблема находит различные пути решения. Одновременно с развитием технологий переработки природного сырья важным направлением является разработка технологий замкнутого цикла, предполагающая переработку отработанного сырья [2] с целью возврата ресурсов в цикл производства. В случае литийсодержащего вторсырья одной из основных групп отходов, подлежащих переработке, являются литийсодержащие химические источники тока, на производство которых поступает около 40% всего оборота лития [3]. При этом, переработка такого типа отходов важна не только по причине возобновления ценного сырья, но и для минимизации образования самих отходов, разгрузке мусорных полигонов.

Литийсодержащие химические источники тока представлены в широком диапазоне составов катодов и анодов, что увеличивает требования к сортировке отходов [4]. В случае литий-ионных батарей уже имеются успехи в создании схем экстракционного разделения растворов выщелачивания, содержащих практически все возможные элементы из состава катодов (Li, Co, Mn, Fe, Ni) [5, 6]. В том числе ранее для осуществления одной из таких схем разделения нашей группой был применен гидрофобный глубокий эвтектический растворитель (HDES) на основе Aliquat 336/ментол [7]. Однако существуют другие типы литийсодержащих батарей, в состав которых входит металлический литий. К таким батареям относятся неперезаряжаемые литиевые элементы питания. Среди литиевых элементов питания наиболее распространены литий-марганцевые батареи по причине их отличных эксплуатационных свойств [8]. После отработки такие батареи не могут быть перезаряжены и использованы повторно, что обуславливает необходимость их переработки.

Экстракция уже успешно применяется в области разделения растворов выщелачивания литийионных аккумуляторов различных составов [9]. Обширные исследования в области глубоких эвтектических растворителей позволяют использовать данный тип систем не только для выщелачивания твердых отходов [10–12], но и применять в

Таблица 1. Состав поверхности катодного порошка и сетки, определенный рентгенофлуоресцентным анализом

Элемент	Порошок, мас.%	Сетка, мас.%
Mn	91.42	2.85
Al	5.80	91.53
Fe	_	1.53
Si	0.25	2.32
Κ	_	0.65
Cu	_	0.02
Cl	2.25	0.85
S	0.28	0.31
Р	—	0.29

качестве экстрагентов их гидрофобный подкласс [13]. Ранее предложенный нами HDES на основе Aliquat 336/ментол отвечает всем требованиям промышленного экстрагента, и имеет ряд конкретных преимуществ, одним из которых является отсутствие летучего органического растворителя, что дополнительно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду и повышает безопасность на производстве.

Таким образом, целью данной работы является разработка и реализация технологической схемы переработки литий-марганцевого элемента питания с последующим выделением элементов состава в индивидуальном виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катода, используемые в данном исследовании, были взяты из отработанной неперезаряжаемой литиевой батареи CR123A торговой марки WINPOWA (Китай). Перед началом работы батарея была разряжена, затем разобрана на составляющие: катод, сепаратор и металлический корпус.

В данном типе батарей катод состоит из порошка и сетки, которые были механически отделены друг от друга. Их состав был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью вакуумного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕК-ТРОСКАН-МАКС GVM (Спектрон, Россия).

Для проведения экспериментов по выщелачиванию катод был измельчен и растворен при 80° С в соляной кислоте (Aldosa, "х. ч.") с концентрацией 2 и 6 моль/л при массовом соотношении твердое : жидкость = 1 : 25 в течение 1 и 6 ч.

В качестве экстрагента для разделения ионов металлов в выщелачивающем растворе был использован HDES на основе Aliquat 336 (Acros Organics, чистота 99%) и *L*-ментола квалификации "х. ч." в мольном соотношении 1 : 1. Взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. Для образования глубокого эвтектического растворителя пробирки помещали в термостатированный шейкер Enviro-Genie SI-1202 (США) при температуре 70°С и перемешивали при 35 об/мин в течение 30 мин до образования жидкой смеси.

Все эксперименты по изучению экстракции проводили при 25°С в градуированных центрифужных пробирках в термостатируемом шейкере Scientific Industries Enviro-Genie при скорости вращения 35 об/мин до достижения термодинамического равновесия (30 мин). Объемное соотношение водной фазы и фазы HDES составило 5 : 1, соответственно. Для приготовления модельного раствора хлорида алюминия(III) (чистота >99%) его точную навеску растворяли в дистиллированной воде.

После перемешивания образцы центрифугировали при 2500 об/мин в течение 10 мин до полного разделения фаз на центрифуге SIA ELMI CM-6MT (Латвия). Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию ионов металлов в растворе выщелачивания до и после экстракции определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (США). Концентрации ионов металлов в фазе HDES были рассчитаны по математическому балансу.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризация катодного материала отработанной литиевой батареи

В качестве катодного материала в литиевых элементах питания наиболее распространенным является MnO_2 , однако, могут быть использованы FeS₂, CuS, (CF)_n, FeF₃ и др. В качестве анода в данном типе батарей содержится металлический литий, который при разрядке полностью переходит в катод [14].

На рис. 1 показан внешний вид поверхности катодной сетки и катодного порошка.

Состав поверхности данных материалов определяли методом РФА (табл. 1). Данный метод не позволяет анализировать атомы лития и кислорода, поэтому массовые проценты в таблице указаны без их учета. Исходя из полученных результа-



Рис. 1. Внешний вид поверхности сетки и порошка катода литиевой батареи.

тов, можно сказать, что основными элементами, содержащимися в данных материалах, являются Li, Mn, Al и Fe, а также следовые количества Si, K и Cu. Их содержание крайне мало, поэтому их извлечение нецелесообразно и в дальнейшем рассматриваться не будет.

Выщелачивание металлов из катода литиевой батареи и состав растворов выщелачивания

Выщелачивание металлов из катода раствором соляной кислоты проводили при условиях, представленных в табл. 2. В табл. 2 также приведены концентрации металлов и соляной кислоты в растворах выщелачивания.

Как показано в табл. 2, влияние времени и концентрации соляной кислоты на выщелачивание Li, Mn, Al и Fe оказалось незначительным.

Следует отметить, что во всех случаях сетка растворялась полностью. Неоднозначное поведение металлов при выщелачивании, а именно некоторое различие их концентраций в растворах, вероятно, связано с неоднородностью распределения элементов в образцах твердой фазы. Целесообразно использовать менее концентрированную соляную кислоту, при этом увеличение времени выщелачивания до 6 ч не является необходимым. Таким образом, наиболее благоприятными условиями выщелачивания являются: C(HCl) = 2 моль/л; T == 80°С; твердое : жидкость = 1 : 25, 1 ч (табл. 2). Дальнейшие исследования по разделению ионов Li(I), Mn(II), Al(III) и Fe(III) проводили из pacтвора выщелачивания, содержащего (моль/л): Li(I) 0.2835; Mn(II) 0.2093; Al(III) 0.1436; Fe(III) 0.0002; HCl 1.25.

Таблица 2. Условия выщелачивания и состав растворов после растворения катода литиевой батареи в соляной кислоте

		С, моль/л					
эсловия в	условия выщелачивания		Al	Mn	Fe	HCl	
1ч	2 моль/л HCl	0.2835	0.1436	0.2093	0.0002	1.25	
	6 моль/л HCl	0.2918	0.1323	0.2924	0.0002	5.00	
6 ч	2 моль/л HCl	0.2565	0.1194	0.2752	0.0003	1.25	
	6 моль/л HCl	0.2802	0.1245	0.2391	0.0002	5.00	



Рис. 2. Зависимость степени извлечения Al(III) от исходной концентрации HCl в водной фазе.

Экстракция Li(I), Mn(II), Al(III) и Fe(III) в системе с HDES Aliquat 336/ментол

Одним из основных параметров, влияющих на эффективность экстракции ионов металлов, является концентрация HCl. Ранее в работе [7] была представлена зависимость степени извлечения индивидуальных ионов металлов от концентрации соляной кислоты в диапазоне от 0.01 до 6 моль/л. Как было показано, степень извлечения железа не зависит от концентрации соляной кислоты и составляет 99% во всем исследованном диапазоне, поэтому выделение ионов Fe(III) из раствора выщелачивания проводили без введения в смесь дополнительных компонентов. Степень извлечения Fe(III) составила 97.92%, при этом остальные металлы не извлекаются в фазу HDES при заданных условиях.

Увеличение эффективности извлечения ионов Mn(II) происходит при повышении концентрации кислоты до 3 моль/л и снижении исходной концентрации металла до 0.01 моль/л [7]. На второй стадии экстракции концентрация соляной кислоты в растворе выщелачивания была доведена до 3 моль/л. Степень извлечения ионов Mn(II) составила 27.04%, остальные металлы при этом не извлекаются в фазу HDES. Остаточная концентрация соляной кислоты составляет 2.4760 моль/л.

После селективного извлечения ионов Mn(II) в растворе выщелачивания содержатся ионы Li(I) и Al(III). Ранее было установлено, что ионы Li(I) не экстрагируются в фазу HDES даже при увеличении концентрации соляной кислоты до 6 моль/л. Для того, чтобы установить поведение ионов Al(III) в зависимости от концентрации HCl, нами была проведена серия экспериментов на модельных растворах, содержащих 0.005 моль/л ионов Al(III) (рис. 2).

Согласно рисунку 2, видно, что увеличение содержания HCl приводит к увеличению степени извлечения ионов Al(III). Таким образом, для эффективного выделения ионов Al(III) необходимо повышение концентрации соляной кислоты до 5 моль/л. При проведении экстракции на реальном растворе выщелачивания степень извлечения алюминия составила 88.53%. При этом остаточная концентрация HCl составила 3.1 моль/л.

На основании вышеприведенных данных может быть предложена схема переработки литиевых батарей, содержащих ионы Li(I), Mn(II), Al(III) и Fe(III) (рис. 3). Катод растворяли в 2 М растворе HCl при 80°C в течение 1 ч. Экстракционное разделение металлов осуществляли с использованием HDES Aliquat 336/ментол. Процесс реализован в экстракционном каскаде смесителей-отстойников в противоточном режиме.

Раствор выщелачивания подается на первую ступень каскада, состоящую из 2 экстракторов. После экстракции фаза HDES содержит Fe(III) чистотой 99.9%, водная фаза — ионы Li(I), Mn(II), Al(III). Извлечение ионов Fe(III) из органической фазы может быть достигнуто за одну стадию реэкстракции в условиях: 1 моль/л NaH₂PO₄ и 0.5 моль/л H₃PO₄, O/B = 1, $T = 25^{\circ}$ C, время контакта фаз = 30 мин. После очистки HDES может быть повторно использован в качестве экстрагента, а железо может быть повторно использовано после регенерации путем осаждения [15] или электролиза [16].

Концентрацию HCl в рафинате после первой ступени экстракции увеличивают до 3 М. Раствор подается на разделение во вторую часть каскада, состоящую из 10 ступеней, что приводит к выделению марганца в фазу HDES с чистотой 99.9%. После экстракции полученный рафинат содержит ионы Li(I) и Al(III). Далее концентрацию HCl в водной фазе увеличивают до 5 М добавлением концентрированной HCl и подают на третью часть каскада, состоящую из 4 ступеней. После экстракции водная фаза содержит только ионы Li(I), при этом фаза HDES насыщена ионами Al(III) с чистотой 99.9%. Извлечение марганца и алюминия из органической фазы можно провести в одну стадию реэкстракции 0.01 М раствором HCl с эффективностью примерно 99%. В дальнейшем металлы могут быть выделены простым осаждением, а регенерированные фазы повторно направлены в экстракционный каскад.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности достаточного полного



Рис. 3. Схема переработки литий-марганцевых элементов питания, содержащих ионы Li(I), Mn(II), Al(III) и Fe(III) на каскаде смесителей-отстойников в режиме противоточной экстракции.

разделения Li, Mn, Al и Fe гидрометаллургическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен гидрометаллургический метод на основе выщелачивания и жидкостной экстракции для разделения ионов Li, Mn, Al и Fe. Выбраны оптимальные условия выщелачивания катодного материала: C(HCl) = $= 2 \text{ моль/л}; T = 80^{\circ}\text{C};$ твердое : жидкость = 1 : 25, 1 ч. Применение глубокого эвтектического растворителя на основе Aliquat 336 и ментола позволило достаточно полно разделить основные ионы металлов из солянокислого раствора выщелачивания без введения дополнительных реагентов.

Таким образом, предложенный гидрометаллургический метод переработки катодного материала потенциально может быть использован не только для решения проблем утилизации литийсодержащих отходов, но и для возврата в производственный цикл основных компонентов катодов элементов питания. Предложенная схема позволяет выделить все металлы с высокой чистотой на каскаде смесителей-отстойников, работающем в режиме противоточной экстракции. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tarascon J.-M. Is lithium the new gold? // Nature Chemistry. 2010. V. 2(6). P. 510–510. https://doi.org/10.1038/nchem.680
- Yelatontsev D., Mukhachev A. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review // Hydrometallurgy. 2021. V. 201. P. 105578. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578
- Gil-Alana L.A., Monge M. Lithium: Production and estimated consumption. Evidence of persistence // Resources Policy. 2019. V. 60. P. 198–202. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.01.006
- Jung J.C.-Y., Sui P.-C., Zhang J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments // J. Energy Storage. 2021. V. 35. P. 102217. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217
- Chen X., Xu B., Zhou T., Liu D., Hu H., Fan S. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries // Separation and Purification Technology. 2015. V. 144. P. 197–205.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006

 Shen X., Li B., Hu X., Sun C.-F., Hu Y.-S., Yang C., Liu H., Zhao J. Recycling Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries Based on the Selective Extraction of Lithium // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2021. V. 9(30). P. 10196–10204.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02493

- Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // Hydrometallurgy. 2022. V. 207. P. 105777. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105777
- 8. *Park M.S., Yoon W.Y.* Characteristics of a Li/MnO₂ battery using a lithium powder anode at high-rate discharge //

J. Power Sources. 2003. V. 114(2). P. 237–243. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00581-5

- Jung J.C.-Y., Sui P.-C., Zhang, J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments // J. Energy Storage. 2021. V. 35. P. 102217. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217
- 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. V. 55(4). P. 663–670. https://doi.org/10.1134/S0040579521040370
- Peeters N., Binnemans K., Riaño S. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents // Green Chemistry. 2020. V. 22(13). P. 4210–4221. https://doi.org/10.1039/D0GC00940G
- Schiavi P.G., Altimari P., Branchi M., Zanoni R., Simonetti G., Navarra M.A., Pagnanelli F. Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent // Chemical Engineering J. 2021. V. 417. P. 129249. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129249
- Dwamena A. Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction // Separations. 2019. V. 6(1), P. 9.
 - https://doi.org/10.3390/separations6010009
- Wang L., Wu Z., Zou J., Gao P., Niu X., Li H., Chen L. Li-free Cathode Materials for High Energy Density Lithium Batteries // J. 2019. V. 3. P. 2086–2102. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.011
- Fernandes A., Afonso J.C., Dutra A.J.B. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. P. 37–43. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017
- Lupi C., Pasquali M. Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries // Minerals Engineering. 2003. V. 16(6). P. 537–542. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00080-3

УДК 532.517.2

МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В НАСАДОЧНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛОННАХ

© 2022 г. А. Н. Букин^{а, *}, А. А. Романенко^{а, b}, В. С. Мосеева^а, С. А. Марунич^а,

Ю. С. Пак^а, М. Б. Розенкевич^а

^аРХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия ^bНИУ ВШЭ, Москва, Россия *e-mail: aleks.bukin88@gmail.com Поступила в редакцию 29.11.2021 г. После доработки 10.06.2022 г. Принята к публикации 11.06.2022 г.

В рамках настоящей работы предпринята попытка описания движения потока воды через смешанный слой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки по методу случайных блужданий. С использованием разработанной программы "Column" теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что для поддержания "пленочного" режима течения воды через смешанный слой предельное содержание гидрофобного катализатора в нем не должно превышать 20–25 об. %.

Ключевые слова: гидрофобный катализатор, насыпная насадка, импульсный ввод трассера, гидродинамика, метод случайных блужданий

DOI: 10.31857/S0040357122050013

ВВЕДЕНИЕ

Основной сложностью моделирования и эксплуатации противоточных колонн с комбинированным слоем гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки является оценка влияния структуры потоков на массообменные характеристики. Чередование гидрофобных и гидрофильных участков по сечению и высоте колонны приводит к пульсациям потоков газа и жидкости. Работы по моделированию структуры потоков направлены на изучение распределения жидкости в объеме насадочно-каталитического слоя, влияния смачиваемости материалов и расчета гидравлического сопротивления. Для описания гидродинамики потоков в насыпных колоннах обычно применяются следующие модели: полуэмпирический анализ на основе критериального подобия лабораторных и промышленных установок, метод случайных блужданий [1–3], теория перколяции [4, 5], метод компьютерной вычислительной гидродинамики (CFD) [6, 7]. Развитие вычислительных мощностей компьютеров позволило заметно повысить точность расчета и предсказания гидродинамических параметров насадочных регулярных и нерегулярных слоев. Сложность применения готовых программных решений заключается в необходимости точного знания большого количества физически трудно измеряемых констант. На практике для повышения точности расчетных моделей в их алгоритмы закладывают критериальные выражения, полученные при исследовании процесса на лабораторных установках.

В рамках настоящей работы в качестве основного инструмента моделирования структуры потока жидкости в насыпных колоннах было предложено использовать метод случайных блужданий по трехмерной решетке, узлами которой являются насадочные элементы и частицы катализатора. Целью работы стал поиск максимально возможного количества катализатора в колонне, выше которого исчезает понятие пленочного движения жидкости. Добавление любого количества гидрофобного катализатора всегда приводит к разрыву пленки жидкости, образованной потоком на поверхности насадки, и переходу к частично струйному типу течения. При струйном течении жидкости снижается доля смоченной (активной) поверхности, что негативно сказывается на массообменных характеристиках. Граничным значением "пленочного" режима можно условно считать порог перколяции (проникновения жидкости) для неподвижной решетки. В условиях разделительной колонны полного прекращения движения жидкости достигнуть сложно: жидкость будет проникать и через колонну, заполненную только катализатором, деформируя каталитический слой и образуя в нем каналы для течения. Под порогом перколяции в таких условиях будет считать объемную долю катализатора, кото-



Рис. 1. Модель насадочно-каталитического слоя: а – внешний вид разделительной колонны со смешанной загрузкой; б – фото насыпного слоя на плоскости; в – модельное заполнение колонны.

рая оказывает существенное влияние на гидродинамические характеристики потока (коэффициент продольного перемешивания *D*_{ах}, критерий Боденштейна Во).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Описание математической модели. Для описания движения потока жидкости через насадочнокаталитический слой (рис. 1а) была разработана математическая модель процесса перколяции – "Column". Центральным элементом модели является трехмерная упрощенная (рис. 16 и 1в) структура насыпного слоя, которая представляет собой простую кубическую решетку со стороной a, равной эквивалентному диаметру насадочного элемента d_{eq} . Кубическая решетка вписана в цилиндрическую колонну, при этом диаметр D и высота H колонны кратны габариту a элементарной ячейки:

$$D = ma, \tag{1}$$

$$H = ka. \tag{2}$$

Ячейки, в которые попали гранулы гидрофобного катализатора, считаются заблокированными для потока жидкости, а ячейки с насадкой свободными.

При орошении колонны поток жидкости под действием сил гравитации движется сверху вниз по свободным ячейкам. С математической точки зрения данная задача сводится к разработке модели проникновения (перколяции) или модели направленного (ориентированного) случайного блуждания по регулярной объемной решетке. Перемещение жидкости возможно только между свободными соседними ячейками: случайным образом из вышележащей ячейки в любую нижележащую соседнюю ячейку. Соседними называем те ячейки, связь между которыми установлена по плоскостям, ребрам или вершинам (рис. 2). Максимальное количество соседних ячеек в нижележащем слое равняется 9 (см. рис. 2). В рамках программы "Column" введено ограничение для направлений движения жидкости: запрещено движение жидкости в слое вбок и вверх. Также разработанный алгоритм заполнения решетки катализатором исключает ситуации типа "пробка", когда движение жидкости невозможно.

Траектория движения потоков в объемной колонне представляет собой цепь Маркова, т.е. структура потока зависит от пространственных параметров каждой конкретной точки в насыпном слое и ее соседнего окружения. С увеличением расстояния между любыми двумя точками решетки резко снижается вероятность перехода элемента жидкости между ними, и в пределе этот параметр стремится к нулю [8]. Вероятность перехода потока жидкости между соседними насадочными элементами зависит от их расположения друг относительно друга, плотности упаковки разделительной колонны, а также наличия частиц гидрофобного катализатора. Для моделирования неравномерности орошения насадочного слоя или наличия застойных зон возможно отключение части узлов или связей между ними [9]. Физический смысл связи заключается в описании движения потока жидкости на микроуровне и может быть связан с шероховатостью материала насадки, его смачиваемостью или объемной долей катализатора. Например, в работе [10] показано, что по мере увеличения доли гидрофобного катализатора снижается вязкое сопротивление



Рис. 2. Модель движения потока жидкости по колонне.

потоку (статическая составляющая), а силы инерционного взаимодействия становятся преобладающими (динамическая составляющая).

Для построения траектории движения жидкости и расчета плотности ее распределения в рамках настоящей модели приравняем такие параметры, как вероятность перехода между соседними узлами решетки и поток орошения L_i . Т.е. при переходе с *i*-ого уровня на i + 1 уровень поток орошения равномерно распределяется между доступными для движения ячейками. Если же допустить, что перед началом эксперимента динамическая задержка по жидкой фазе ΔH_{dyn} равномерно распределена во всем объеме насадки, то получаем выражение для расчета времени пребывания потока (трассера) в *k*-ой ячейке:

$$t_k = \frac{\Delta H_{\text{dyn } k}}{L_k}.$$
(3)

При описании движения трассера через колонну следует учитывать, что трассер может покинуть ячейку с потоком динамической задержки или остаться в ячейке, перейдя в статическую задержку. Тогда вероятность покинуть ячейку (e) определяется отношением динамической задержки к статической (f) и рассчитывается по уравнению:

$$e = \frac{\Delta H_{\rm dyn}}{\Delta H_{\rm dyn} + \Delta H_{\rm stat}} = \frac{f}{f+1}.$$
 (4)

Величина f характеризует структуру потоков в слое катализатора и насадки и зависит от объемной доли катализатора. Согласно данным работы [11] наблюдается линейная зависимость критерия Bo от величины f до соотношения f > 8. По мере увеличения доли статической задержки увеличивается разброс по временам пребывания частиц потока в колонне, возрастает дисперсия и снижается величина критерия Боденштейна. Параметры f u e, входящие в настоящую модель, определяли на основании экспериментальных данных.

На основании принятых в рамках модели "Column" допущений можно предложить, что кривая отклика на импульсный ввод трассера в поток жидкости в колонне E(t) будет соответствовать функции распределения времени пребывания частиц трассера при его импульсном вводе в насыпную колонну:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_{0}^{\infty} c(t)dt}.$$
(5)

Подробное описание методики экспериментального исследования структуры потоков по ме-



Рис. 3. Результаты численного моделирования плотности распределения времени пребывания потока в колонне в зависимости от числа рассматриваемых траекторий *n*.

тоду импульсного ввода трассера представлено в работах [12–14] и частично изложено в методическом разделе настоящей статьи. Снижение статистической погрешности при построении функции распределения времени пребывания элементов жидкости в колонне в расчетной модели достигается за счет увеличения числа рассматриваемых траекторий движения n. Результаты численного моделирования на программе "Column" плотности распределения времени пребывания в зависимости от числа траекторий n представлены на рис. 3. При величине п равной 100000 погрешность в измерении коэффициента продольного перемешивания составила $\pm 5\%$.

Методика расчета. Верификация модели была выполнена в разделительной колонне (D = 46 мм. H = 150 мм), заполненной смесью гидрофильной спирально-призматической насадки (спн) $3 \times 3 \times 0.2$ мм, изготовленной из нержавеющей стали, и гидрофобного платинового катализатора с использованием носителя сополимера стирола и дивинилбензола (СДВБ, размер гранул 0.8–1.2 мм). Для экспериментального определения времени пребывания элементов потока жидкости в разделительной колонне использовали импульсный ввод трассера (0.5 мл 0.1 М раствора NaCl). Кривая отклика на внесенное возмущение определялась сразу на выходе из колонны с помощью проточной кондуктометрической ячейки (RCL-метра). Способ постановки эксперимента соответствует закрыто-закрытой схеме (ввод трассера и его измерение производится вне основного потока, что исключает обратную диффузию) [15]. Обработка экспериментальных данных проводилась по методу моментов [14].

Первый момент распределения т характеризует среднее время пребывания трассера или частиц потока в колонне:

$$\tau = \int_{0}^{\infty} E(t) dt .$$
 (6)

Второй момент функции распределения σ^2 является дисперсией случайной величины и характеризует степень размытия кривой отклика:

$$\sigma^{2} = \int_{0}^{\infty} (t-\tau)^{2} E(t) dt.$$
⁽⁷⁾

Сравнение различных загрузок катализатора и насадки велось по величине критерия Боденштейна *Во* в приближении для закрыто-закрытых систем:

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - e^{-Bo}), \tag{8}$$

с использование которого рассчитывали величину коэффициента продольного перемешивания:

$$D_{\rm ax} = \frac{wH}{Bo} = \frac{H^2}{\tau Bo}.$$
 (9)

Неопределенность измерения коэффициента продольного перемешивания определялась для серии параллельных измерений (не менее 20) для каждой точки. Наибольший вклад в погрешность вносит способ подготовки насадочно-каталитического слоя перед началом измерений: ±18.4% для предварительно высушенного слоя и ±5.6% для предварительно затопленного слоя. Все дальнейшие гидродинамические измерения проведены в режиме предварительного затопления насыпной колонны.

В реальной колонне при измерении коэффициента продольного перемешивания под действием потока воды происходит перемещение катализатора в объеме насадочно-каталитического слоя. Для исключения данного явления исследуемая загрузка отверждалась в эпоксидной смоле (параметры образца: D = 44 мм и H = 50 мм). В таком случае проводящей средой выступал материал насадки, а порог перколяции определялся по величине электрического сопротивления R слоя: добавление гранул катализатора приводит к изоляции отдельных точек контакта между насадочными элементами, а при некотором пороговом

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022



Рис. 4. Сопоставление модельной и экспериментальной кривых отклика ($\varepsilon_{cat} = 20\%$, e = 0.42): 1 – модель "Column" ($a = 2 \text{ мм}, m = 23 \text{ шт.}, k = 75 \text{ шт.}, D_{ax.mod} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{c}$); 2 – эксперимент ($d_{eq} = 1.95 \text{ мм}, D_{col} = 46 \text{ мм}, H_{col} = 150 \text{ мм}, D_{ax.exp} = 1.23 \times 10^{-4} \text{ M}^2/\text{c}$).

содержании катализатора слой становится диэлектрическим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчетные значения плотности распределения частиц трассера по времени их пребывания в насадочно-каталитической колонне коррелируют с экспериментальными данными (рис. 4) при объемном содержания катализатора в колонне до 20%. Отклонение модели от эксперимента по величине коэффициента продольного перемешивания в этой области не превышает 20–30% (рис. 5).

При дальнейшем увеличении количества катализатора в колонне ($\epsilon_{cat} \ge 20$ об. %) наблюдается расхождение как по абсолютной величине D_{ax} , так и по характеру зависимости. Модельная зависимость D_{ax} от ε_{cat} имеет полиноминальный вид и непрерывно возрастает, а на экспериментальной зависимости наблюдается максимум при объемной доле катализатора 25% (рис. 5). Данное явление объясняется различным поведением модели и реальной колонны с ростом доли катализатора. Алгоритм расчета модели исключает возможность полного перекрывания путей для движения жидкости, выборочно удаляя мешающие потоку частички катализатора из сетки. В реальной колонне застойные зоны возможны, но под действием силы тяжести потока легкие гранулы катализатора на основе СДВБ перераспределятся в слое насадки, а жидкость продолжит движение в струйном режиме по освободившемуся каналу. Движение в канале характеризуется меньшими значениями коэффициента продольного перемешивания $D_{\rm ax}$, чем движение в псевдопленочном режиме через насадочно-каталитический слой. Наблюдаемая экспериментальная зависимость может означать, что объемная доля катализатора в колонне около 20–25% является верхней границей, выше которой в слое преобладает струйное течение.

Об изменении характера движения жидкости свидетельствуют и данные по удерживающей способности насыпного слоя. С увеличением содержания катализатора в колонне (от 0 до 33 об. %) объем суммарной задержки снижается незначительно, однако происходит перераспределение жидкости между статической и динамической составляющими задержки (рис. 6). Добавление гидрофобных гранул катализатора, с одной стороны, препятствует нормальному смачиванию насадочных элементов (снижается статическая задержка), а, с другой стороны, приводит к накоплению жидкости в малоподвижных зонах (увеличивается динамическая задержка).

Эксперименты с измерением электрического сопротивления R отвержденного слоя показывают, что порог перколяции наступает при меньших значениях ε_{cat} . Логарифмический рост электрического сопротивления R начинается при доле катализатора 15–20 об. % (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость коэффициента продольного перемешивания *D*_{ах} и электрического сопротивления слоя *R* от объемной доли катализатора.



Рис. 6. Экспериментальная зависимость задержки в насыпной колонне от объемного содержания гидрофобного катализатора: *1* – суммарная задержка; *2* – статическая задержка; *3* – динамическая задержка.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы была разработана и экспериментально верифицирована модель перколяции потока жидкости через комбинированный слой катализатора и насадки. На основании полученных данных можно сделать вывод, что любое добавление катализатора в насадочный слой оказывает определенное влияние на режим течения жидкости. Однако в исследованных условиях невозможно добиться полной остановки потока (образования мертвой зоны) и достичь порога перколяции в его классическом понимании. Условным порогом перколяции, в зависимости от подвижности частиц катализатора в слое насадки, можно считать объемную долю катализатора, равную 20-25%. Рост объемной доли катализатора приводит не к остановке потока, а к перераспределению катализатора в колонне и к перехолу от "пленочного" течения жидкости к "струйному". Превышение порога перколяции в насадочно-каталитической колонне создаст гидродинамические затруднения для движения жидкости и снизит эффективность массообмена. Дальнейшая модификация программы "Column" будет направлена на снятие ограничений, связанных с направлением движения жидкости, наличием застойных зон, а также характером перераспределения катализатора под действием потока жидкости. Это позволит оптимизировать способ загрузки насадочнокаталитических колонн на стадии проектирования и выбора контактных элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00452 А.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- а сторона кубической решетки
- *D* диаметр, м
- *d* диаметр насадочного элемента, м
- е вероятность покинуть ячейку
- *f* характеристика структуры потоков (отношение статической задержки к динамической)
- Н высота насадочно-каталитической части, м
- L поток воды, кг/ч
- *k* количество слоев в моделируемой колонне
- *т* количество столбцов в моделируемой колонне
- *n* число рассматриваемых траекторий движения
- *R* сопротивление, Ом
- t время, с
- *w* линейная скорость, м/с
- є доля катализатора, %
- τ первый момент, с
- σ² второй момент, с²

- *c*(*t*) количество частиц трассера, прошедших модельную колонну в момент времени *t*, или экспериментально измеренная концентрация трассера, моль/л
- *E*(*t*) функция распределения времени пребывания частиц трассера в колонне
- Во критериальное число Боденштейна
- $D_{\rm ax}$ коэффициент продольного перемешивания, ${\rm M}^2/{\rm c}$
- ΔH задержка, м³/м³

ИНДЕКСЫ

mod, exp	расчетный и экспериментальный
	соответственно
eq	эквивалентный
cat	катализатор
col	колонна (насадочно-каталитическая
	часть)
sum, dyn, stat	суммарная, динамическая, статиче-
	ская задержки соответственно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Badreddlne A.A., Henrlk P.* Very Large Lattice Model of Liquid Mixing in Trickle Beds Badreddlne // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. V. 25. № 1. P. 108.
- 2. *Barnett V.* Simple Random Walk on Parallel Axes Moving at Different Rates // J. Appl. Probab. 1975. V. 12. № 3. P. 466.
- 3. *Daw C.S., Halow J.* Random walk model for biomass particle mixing in bubbling fluidized beds // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 41. P. 15836.
- Platzer B. Hydrodynamics of Trickle-Beds. The Percolation Theory // Chem. React. Des. Technol. 1986. V. 82. № 8. P. 539.
- 5. *Kraub T., Hofmann H.* Some experiences with the application of the percolation concept for modelling trickle-bed fluid dynamics // Chem. Eng. Process. 1994. V. 33. № 2. P. 67.
- 6. *Gorshkova E. et al.* Three-phase CFD-model for trickle bed reactors // Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2012. V. 13. № 6. P. 397.
- 7. *Amini Y., Nasr Esfahany M.* CFD simulation of the structured packings: A review // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 54. № 15. P. 2536.
- 8. *Brener A.M.* Adaptation of random walk methods to the modelling of liquid distribution in packed columns // Adv. Fluid Mech. 2002. V. 32. P. 291.
- 9. *Crine M., Marchot P., L'Homme G.* Mathematical Modelling of the Liquid Trickling Flow Through a Packed Bed Using the Percolation Theory. // J. Microw. Power. 1979. V. 2. P. 994.
- 10. *Rangwala H.A. et al.* Mass transfer in a trickle-bed column packed with a mixture of hydrophobic and hydrophilic spheres // Can. J. Chem. Eng. 1990. V. 68. № 2. P. 237.

- Swaaij W.P.M. Van, Charpentier J.C., Villermaux J. Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns // Chem. Eng. Sci. 1969. V. 24. P. 1083.
- 12. Macias-Salinas R., Fair J.R. Axial mixing effects in packed gas-liquid contactors // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 14. P. 3429.
- 13. Bukin A.N. et al. Application of the Pulse Tracer Injection Method for Estimating the Mass Transfer Efficien-

cy at Extremely Low Irrigation Densities for the Case of Structured CY Sulzer Packing // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 3. P. 326.

- 14. *Bukin A.N. et al.* Mass transfer and hydrodynamics in a mixed bed of a hydrophobic catalyst and a hydrophilic packing // Fusion Eng. Des. 2021. V. 171. P. 112595.
- 15. *Levenspiel O*. Tracer Technology. Modeling the Flow of Fluids / Eds. Moreau Madylam R. New York: Springer, 2019.

УЛК 532.51

НЕОДНОРОДНОЕ ТЕЧЕНИЕ НУССЕЛЬТА-КУЭТТА-ПУАЗЕЙЛЯ

© 2022 г. Н. В. Бурмашева^{а,} *, Е. Ю. Просвиряков^{а,} **

^аИнститут машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия *e-mail: nat burm@mail.ru **e-mail: evgen pros@mail.ru Поступила в редакцию 16.03.2022 г. После доработки 02.05.2022 г. Принята к публикации 09.06.2022 г.

Изучен новый тип установившегося пленочного течения жидкости, стекающей по наклонной плоскости. Рассмотрены двумерные по скоростям неоднородные течения типа Нуссельта. В зависимости от граничных условий на свободной границе, которая полагается недеформируемой, неоднородные течения жидкости обобщают точные решения Нуссельта, Куэтта и Пуазейля. Рассмотренные в статье обобщения и модификации классических течений описываются переопределенной системой, состоящей из уравнений Навье-Стокса и уравнения непрерывности. Указано нетривиальное точное решение переопределенной системы, которое характеризует неоднородное движение вертикальной завихренной жидкости. Проанализированы скорости и касательные напряжения, которые описываются полиномами. Исследование гидродинамических полей показало, что они имеют сложную стратификацию. Поток жидкости, движущейся по наклонной плоскости, может содержать четыре области с противотоками. Касательные напряжения имеют разный знак по толщине слоя и могут дважды менять знак.

Ключевые слова: точное решение, уравнения Навье–Стокса, неоднородное сдвиговое течение, течение Нуссельта, течение Куэтта, течение Пуазейля, противотечения

DOI: 10.31857/S0040357122050025

ВВЕДЕНИЕ

При описании гидродинамических явлений в химической технологии важным типом движений жидкой фазы является пленочное течение [1-8]. Исследование стекания жидких пленок является важной задачей для создания миниатюрных охлаждающих устройств в микроэлектронике [9-13], при проектировании аппаратов химической технологии для сушки, выпаривания и теплообменных агрегатов [1, 5, 6], для разработки различных контактных колонн [1, 5, 6], при нанесении краски на поверхность и многих других движений тонких слоев жидкости, стекающих по наклонной поверхности под действием сил гравитации [1, 5-8]. К настоящему времени описание дрейфа пленок основывается на точном решении Нуссельта, описывающем однонаправленный поток [1, 5, 6]. Изучение свойств точного решения Нуссельта и его обобщений приведено в статьях [1, 4, 5]. Особо отметим статьи, где описывается возможность установившегося и нестационарного течения многослойных пленок [4].

С течением Нуссельта связаны известные экспериментальные исследования Капицы, согласно которым возникла необходимость методами гидродинамической устойчивости найти условие возникновения волн на свободной границе для первоначально установившегося пленочного течения с недеформируемой границей [14–16]. В гидродинамике тонких слоев жидкости известны точные решения, которые описывают трансформацию однонаправленного напорного течения Нуссельта в двумерное (плоское) движение жидкости [4, 7]. Очевидно, что такие решения представляют интерес не только для теоретической, но и для физико-химической гидродинамики, поскольку позволят интенсифицировать потоки для создания новых типов аппаратов химической технологии.

В данной статье предполагается обобщить и модифицировать точные решения, представленных в научных работах [1, 4, 5, 7], рассмотрев течение пленки в бесконечно протяженном горизонтальном наклонном слое. Установившееся течение тонкого слоя будет описываться двумерным полем скоростей, зависящим от трех координат [17, 18]. Неоднородные течения типа Куэтта и Пуазейля, рассмотренные в статьях [17, 18] в точной постановке, позволили объяснить ряд новых физических эффектов, в том числе регистрацию режима вращения без предварительной закрутки и объяснения существования застойных точек.



Рис. 1. Геометрия течения.

Теоретическое изучение неоднородного течения Нуссельта для различных классов граничных условий (задания скоростей и давления) необходимо для разработки новых способов исследования гидродинамической устойчивости с последующим внедрением полученных знаний в повседневное применение новых технологических решений.

ПОСТАНОВКА КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

Рассмотрим сдвиговое (двумерное по скоростям) установившееся изотермическое течение вязкой несжимаемой жидкости в бесконечно протяженном наклонном слое заданной толщины *h*. Толщину слоя считаем постоянной, то есть пренебрегаем деформацией свободной границы. Такое допущение справедливо для установившихся крупномасштабных течений жидкости [17]. Система уравнений, традиционно используемая для описания такого рода течений, состоит из векторного уравнения Навье–Стокса и уравнения непрерывности (несжимаемости). Указанные уравнения в проекциях на оси системы координат принимают вид:

$$V_{x} \frac{\partial V_{x}}{\partial x} + V_{y} \frac{\partial V_{x}}{\partial y} =$$

$$= -\frac{\partial P}{\partial x} + v \left(\frac{\partial^{2} V_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} V_{x}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} V_{x}}{\partial z^{2}} \right) + g \sin\alpha \cos\beta,$$

$$V_{x} \frac{\partial V_{y}}{\partial x} + V_{y} \frac{\partial V_{y}}{\partial y} =$$

$$= -\frac{\partial P}{\partial y} + v \left(\frac{\partial^{2} V_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} V_{y}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} V_{y}}{\partial z^{2}} \right) + g \sin\alpha \sin\beta,$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} + g \cos\alpha = 0,$$
(1)

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0.$$
 (2)

В системе (1), (2) символами V_x, V_y обозначены ненулевые проекции вектора скорости V; P – нормированное на среднюю плотность жидкости ρ отклонение давления от гидростатического, v – кинематическая вязкость; g – ускорение свободного падения.

Прямоугольная система координат Охуг выбрана таким образом, что по плоскости Оху течет жидкость, а ось Ог направлена перпендикулярно к этой плоскости вверх. Наклон рассматриваемого слоя по отношению к горизонту определяется величиной угла α (рис. 1). Оси Ох, Оу в наклонной плоскости ориентированы таким образом, что положительное направление осей отвечает течению жидкости вниз по данной плоскости (рис. 1). Угол β — это угол между положительным направлением оси Ох и проекцией нормированной на плотность удельной силы тяжести на плоскость течения (рис. 1). Если положить в уравнениях (1) $\beta = 0$, то рассматриваемая задача сводится к двумерному течению Нуссельта. Введение дополнительного угла β обусловлено не только изучением неоднородного сдвигового течения жидкости, а также возможностью конструирования новых технических гидродинамических систем с управлением потоками стекающих тонких слоев.

Система (1), (2) квадратично нелинейных уравнений в частных производных является переопределенной: она содержит четыре уравнения для определения трех неизвестных функций (давления *P* и скоростей V_{x} , V_{y}).

Будем далее искать точное решение уравнений (1) и (2) в следующем виде [18–22].

$$V_x = U(z) + u(z)y, V_y = V(z).$$
 (3)

Выражения (3) описывают неоднородное сдвиговое течение жидкости. Структура точного решения такова, уравнение несжимаемости (2) автоматически выполняется. Давление также будем представлять в виде линейной формы:

$$P = P_0(z) + P_1(z)x + P_2(z)y.$$
 (4)

Гидродинамические поля, описываемые формулами (3) и (4), принадлежат классу точных решений Линя-Сидорова-Аристова [23–25]. Заметим, что для переопределенных систем вида (1), (2) выражения (3) и (4) являются простейшим нетривиальным семейством точных решений [17, 18]. В статьях [7, 26–28] указаны способы "размножения" (например, преобразование поворота) решения (3) и (4) для трехмерного течения. В этих же статьях было показано, что при тиражировании простейшего точного решения поле скоростей (3) не приобретает новых физически важных свойств.

Далее изучим течения, которые индуцируются не только силой тяжести, но и неоднородным распределением скоростей на верхней недеформируемой границе слоя z = h:

$$V_x(h) = W\cos\varphi + \Omega y, \quad V_y(h) = W\sin\varphi$$
 (5)

и заданием отсчетного значения давления и его горизонтальных (продольных) градиентов:

$$P(h) = p_0 + p_1 x + p_2 y.$$
(6)

На нижней границе *z* = 0 полагаем выполнение традиционного для гидродинамики ньютонов-ской жидкости условия прилипания:

$$V_{x}(0) = 0, V_{y}(0) = 0.$$
 (7)

Краевая задача (1), (2) и (5)–(7) описывает неоднородное течение типа Куэтта–Пуазейля– Нуссельта. В случае если рассматривается безградиентное течение, то его можно классифицировать как неоднородное течение Куэтта–Нуссельта, в противном случае будет изучаться неоднородное течение Пуазейля–Нуссельта. Далее все типы течений будут проанализированы.

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

После подстановки выражений (3), (4) в систему уравнений (1), (2) и проведения элементарных преобразований придем к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, производная в которых берется по переменной *z*:

$$Vu = -P_1 + v (U + uy)'' + g \sin\alpha \cos\beta,$$

$$-P_2 + v V'' + g \sin\alpha \sin\beta = 0,$$

$$-(P_0 + P_1 x + P_2 y)' - g \cos\alpha = 0.$$
(8)

В виду независимости пространственных переменных *x* и *y*, первое и третье уравнения в (8) распадаются на несколько уравнений:

$$u'' = 0, \quad \forall V'' = P_2 - g \sin\alpha \sin\beta,$$

$$\forall U'' = Vu + P_1 - g \sin\alpha \cos\beta,$$
 (9)

$$P_0' = -g\cos\alpha, P_1' = 0, P_2' = 0.$$
 (10)

Заметим, что первые два уравнения системы (9) и уравнения системы (10) являются изолированными, поскольку их решение может быть найдено вне зависимости от решений других уравнений:

$$P_0 = -g\cos\alpha z + c_0, \quad P_1 = \text{const},$$

$$P_2 = \text{const},$$
(11)

$$u = c_1 z + c_2, \quad V = \frac{P_2 - g \sin \alpha \sin \beta}{2\nu} z^2 + c_3 z + c_4. \quad (12)$$

Точное решение оставшегося (третьего) уравнения системы (9) легко получается интегрированием после подстановки выражений (11), (12):

$$U = \frac{(P_2 - g \sin\alpha \sin\beta)c_1}{40v^2} z^5 + \frac{P_2 - g \sin\alpha \sin\beta + 2vc_1c_3}{24v^2} z^4 + \frac{(c_1c_4 + c_3c_2)}{6v} z^3 + (13) + \frac{(c_2c_4 + v(P_1 - g \sin\alpha \cos\beta))}{2v} z^2 + c_5 z + c_6.$$

Постоянные интегрирования c_i в общем решении (11)—(13) определяются из краевых условий (5)—(7), которые согласно формулам (3) и (4) можно переписать в виде:

$$U(0) = u(0) = V(0) = 0, P_0(h) = p_0,$$

$$P_1(h) = p_1, P_2(h) = p_2,$$
 (14)

$$U(h) = W \cos\varphi, u(h) = \Omega, V(h) = W \sin\varphi.$$

Частное решение (11), (12), отвечающее условиям (14), имеет вид:

$$u = \Omega Z,$$

$$V = \left[W \sin\varphi - \frac{h^2 (\sin\alpha \sin\beta g - p_2)}{2\nu} (-1 + Z) \right] Z,$$

$$U = Z \left[W \cos\varphi + h^2 \frac{\sin\alpha \cos\beta g - p_1}{2\nu} (1 - Z) + \frac{h^2 \Omega W \sin\varphi}{12\nu} (-1 + Z^3) + h^4 \Omega \frac{\sin\alpha \sin\beta \Omega - p_2}{120\nu^2} (-2 + 5Z^3 - 3Z^4) \right],$$

$$P_0 = p_0 - gh \cos\alpha (Z - 1).$$
(15)

В полиномиальных выражениях (15) введена безразмерная координата Z = z/h для единообразия описания слоев разной толщины.

АНАЛИЗ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Проанализируем поле скоростей (15). Заметим, что функция –и является вертикальной компонентой завихренности жидкости:



Рис. 2. Профиль скорости *V* при наличии противотечения.

$$\Omega_z = (\operatorname{rot} V)_z = \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} = -u.$$

Таким образом, формулы (15) описывают течение жидкости с вертикальной закруткой без приложения силы Кориолиса. Согласно найденному точному решению, вихрь вокруг оси *Oz* не меняет в слое своего направления.

Поток жидкости, движущейся вдоль оси *Оу*, описывается профилем Куэтта-Пуазейля, который может один раз сменить направление, если полином

$$W\sin\varphi - \frac{h^2(\sin\alpha\sin\beta g - p_2)}{2\nu}(-1 + Z)$$

имеет корень внутри интервала (0,1) (рис. 2). Последнее имеет место, если выполнено неравенство:

$$W\sin\varphi \left[W\sin\varphi + \frac{h^2 \left(\sin\alpha \sin\beta g - p_2 \right)}{2\nu} \right] < 0.$$

Если для горизонтального градиента давления выполняется равенство $p_2 = \sin\alpha \sin\beta g$, то скорость $V_y = V = W \sin\varphi Z$ описывается профилем Куэтта. Таким образом, существует комбинация углов, при которой градиентное течение жидкости трансформируется в слоистое.

Наибольший интерес представляет исследование фоновой скорости *U*, поскольку отвечающий ей полином имеет наибольшую (пятую) степень. Скорость *U* определяется линейной суперпозицией нескольких потоков. Если положить в (15) $\alpha = \beta = 0$ и $p_1 = p_2 = 0$, то эти формулы описывают пространственно неоднородное течение Куэтта

$$V_x = Z \left[W \cos\varphi + \frac{h^2 \Omega W \sin\varphi}{12\nu} \left(-1 + Z^3 \right) \right] + \Omega Z y,$$

изученное в [17, 18]. Это течение характеризует тем, что в жидкости регистрируются противотечения. Поле скорости стратифицируется на два встречных потока, которые контактируют по границе, параболической формы [17, 18, 29]. Если в качестве вторичных движений учитывать градиентные потоки в горизонтальном слое жидкости, то соответствующие неоднородные течения Пуазейля были рассмотрены в статьях [29]. В этих работах было показано, что учет горизонтальных градиентов давления может привести к расслоению поля скорости на три зоны, существование которых определяется двумя нулевыми значениями полинома

$$U = Z \left[W \cos \varphi - \frac{p_1 h^2}{2\nu} (1 - Z) + \frac{h^2 \Omega W \sin \varphi}{12\nu} \times (-1 + Z^3) - \frac{p_2 h^4 \Omega}{120\nu^2} (-2 + 5Z^3 - 3Z^4) \right].$$

формуле (15) полиномы W совфг И $\frac{h^2(\sin\alpha\sin\beta g - p_2)}{(1 - Z)Z}$ описывают вклал профилей Куэтта и Пуазейля соответственно. Вторичные течения $\frac{h^2 \Omega W \sin \varphi}{12 \nu} (-1 + Z^3) Z$ И $h^4\Omega \frac{\sin \alpha \sin \beta \Omega - p_2}{120v^2} \left(-2 + 5Z^3 - 3Z^4\right)$ обусловлены учетом сил инерции в уравнениях Навье-Стокса (неоднородным распределением скоростей). Среди этих полиномов только многочлен $(-2 + 5Z^3 - 3Z^4)$ принимает экстремальное значение внутри слоя (при Z = 4/5). В области монотонности этого полинома, согласно [30], скорость Иможет иметь до трех нулевых точек. Соответствующий профиль приведен на рис. 3, иллюстрирующем расслоение поля скорости на четыре зоны с чередованием направления течения.

Таким образом, учет наклона слоя жидкости приводит к появлению дополнительной точки стратификации (увеличивается количество зон с возвратным течением). Заметим, что суммирование фонового течения с потоком $uy = \Omega Zy$ в выражении для скорости V_x не приводит к появлению дополнительных противотечений.

Если изобразить годограф скоростей (рис. 4), то стекающий по наклонной плоскости поток жидкости имеет спиралевидный характер. Такой характер движения обусловлен неоднородным течением жидкости и учетом сил инерции при изучении сдвигового течения жидкости.

Для иллюстрации сложности топологии течения приведем график удельной кинетической



Рис. 3. Профиль скорости *U*, иллюстрирующий стратификацию скорости.



Рис. 5. Удельная кинетическая энергия неоднородного течения.

энергии (рис. 5), которая имеет несколько локальных экстремумов, обусловленных стратификацией поля скорости. Варьируя значения параметров задачи, можно добиться того, что единственная нулевая точка скорости V_y будет одной из нулевых точек скорости V_x . Другими словами, будет наблюдаться глобальная застойная точка течения. После прохождения этой точки течение либо повернется в обратную сторону либо сохранит направление, но после прохождения данной точки кинетическая энергия (в виду квадратичной зависимости от компонент проекций скорости) будет нарастать.

Опираясь на свойства поля скорости (15) и их интерпретацию (рис. 2, 3), можно заметить, что поле касательных напряжений



Рис. 4. Годограф вектора скорости.



Рис. 6. Профили касательного напряжения $\tau_{yz}h/\eta$ (штриховая линия) и касательного напряжения $\tau_{xz}h/\eta$ (сплошная линия).

$$\tau_{xz} = h\eta \bigg[W \cos\varphi + \frac{W \sin\varphi h^2 \Omega}{12v} (4Z^3 - 1) - \frac{(g \cos\beta \sin\alpha - P_1)h^2}{2v} (-1 + 2Z) - \frac{(g \sin\alpha \sin\beta - P_2)h^4 \Omega}{120v^2} (2 - 20Z^3 + 15Z^4) \bigg],$$

$$\tau_{yz} = h\eta \bigg[W \sin\varphi - \frac{(g \sin\alpha \sin\beta - P_2)h^2}{2v} (-1 + 2Z) \bigg]$$

также может стратифицироваться. Например, касательное напряжение $\tau_{yz}h/\eta$ (η – динамическая вязкость жидкости) может расслаиваться на две зоны (рис. 6, штриховая линия), а касательное напряжение $\tau_{xz}h/\eta$ – на четыре зоны (рис. 6, сплош-

Ø

ная линия). Причем каждый раз при переходе из любой такой зоны в соседнюю зону соответствующее напряжение меняет знак (меняет тип с растягивающего на сжимающее или наоборот).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены точные решения уравнений гидродинамики для описания неоднородного сдвигового течения в поле силы тяжести. Движение жидкости индуцируется распределением скоростей на горизонтальной свободной границе бесконечно протяженного наклонного слоя и заданием горизонтальных градиентов давления. Проведен анализ гидродинамических полей скорости и напряжений. Установлено, что удельная кинетическая энергия имеет немонотонный профиль и принимает нулевой значение в точке, располагающейся внутри слоя. Иными словами, эта точка не соответствует границе, на которой задано условие прилипания, что иллюстрирует застойную точку в потоке и существование противотечений до четырех вторичных потоков. Существование встречных потоков сопровождается сменой знаков касательных напряжений в неоднородном течении Нуссельта-Куэтта-Пуазейля.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

g	вектор ускорения свободного падения, м/с 2
h	толщина слоя жидкости, м
Р	отклонение давления от гидростатиче- ского, деленное на среднюю плотность жидкости, м ² /c ²
p_0, p_1, p_2	задаваемые на границе области течения значения
$U, V, u, P_0,$ P_1, P_2	функции, входящие в класс решений (3), (4)
V_x, V_y	компоненты вектора скорости течения жидкости, м/с
W	значение скорости на верхней границе, м/с
x, y, z	декартовы координаты, м
Ζ	безразмерная координата
α	угол, характеризующий наклон плоско- сти, рад
β	угол между положительным направлением оси <i>Ох</i> и проекцией вектора ускорения свободного падения на наклонную плос-кость, рад
η	динамическая вязкость, кг/(м с)
ν	кинематическая (молекулярная) вязкость жидкости, м ² /с
τ_{xz}, τ_{yz}	компоненты тензора напряжений

угол, определяющий направление течения по отношению к положительному направлению оси *Ox*, рад

- Ω градиент скорости V_x , 1/с
- Ω_z вертикальная компонента завихренности, 1/с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Polyanin A.D., Kutepov A.M., Vyazmin A.V., Kazenin D.A.* Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering. London: Taylor & Francis, 2002.
- 2. Стародубцева И.П., Павленко А.Н., Володин О.А., Суртаев А.С. Особенности динамики повторного смачивания перегретой поверхности стекающей пленкой криогенной жидкости // Теплофиз. и аэромех. 2012. Т. 19. № 3. С. 347.
- 3. *Andreev V.K.* On Nusselt's solution and its generalizations // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2448.
- 4. *Drazin P.G.* Introduction to hydrodynamic stability. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- 5. *Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.* Transport phenomena. New York: John Wiley and Sons, 1960.
- Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. [Levich V.G. Physicochemical hydrodynamics. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.]
- 7. Аристов С.Н., Князев Д.Е., Полянин А.Д. Точные решения уравнений Навье—Стокса с линейной зависимостью компонент скорости от двухпространственных переменных // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 547. [Aristov S.N., Knyazev D.V., Polyanin A.D. Exact solutions of the Navier-Stokes equations with the linear dependence of velocity components on two space variables // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 5. Р. 642.]
- 8. Ershkov S.V., Prosviryakov E.Y., Burmasheva N.V., Christianto V. Towards understanding the algorithms for solving the Navier-Stokes equations // Fluid Dyn. Research. 2021. V. 53. № 4. 044501.
- Роньшин Ф.В., Чиннов Е.А., Дементьев Ю.А., Кабов О.А. Мостиковый режим течения в микроканалах // Докл. РАН. Физика, техн. науки. 2021. Т. 499. № 1. С. 43.
- 10. Zheng W., Chen T., Sen P., Bai B., Gatapova E.Y., Kabov O.A. Subcooled jet impingement boiling enhanced by porous surface with microcolumn array // J. Enhanced Heat Transfer. 2021. T. 28. № 5. P. 1.
- 11. Karchevsky A.L., Cheverda V.V., Marchuk I.V., Gigola T.G., Kabov O.A., Sulyaeva V.S. Heat flux density evaluation in the region of contact line of drop on a sapphire surface using infrared thermography measurements // Microgravity Sci. and Technology. 2021. T. 33. № 4.
- 12. Люлин Ю.В., Кабов О.А., Кузнецов Г.В., Феоктистов Д.В., Пономарев К.О. Влияние протяженности межфазной поверхности на интенсивность испарения горизонтального слоя жидкости под действием потока газа // Теплофиз. и аэромех. 2020. Т. 27. № 1. С. 121. [Lyulin Y.V., Kabov O.A., Feoktistov D.V., Kuznetsov G.V., Ponomarev K.O. The effect of the interface length on the evaporation rate of a

horizontal liquid layer under a gas flow // Thermophysics and Aeromechanics. 2020. T. 27. № 1. P. 117.]

- 13. *Kochkin D.Y., Zaitsev D.V., Kabov O.A.* Thermocapillary rupture and contact line dynamics in the heated liquid layers // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2020. T. 8. № 1. P. 1.
- 14. *Капица П.Л.* Волновое течение тонких слоев вязкой жидкости. Свободный поток // Журн. эксперимент. и техн. физ. 1948. Т. 18. № 1. С. 3.
- 15. *Пухначев В.В.* К теории катящихся волн // Журн. прикл. мех. и техн. физ. 1975. № 5. С. 47. [Pukhnachev V.V. On the theory of rolling waves // J. Applied Mech. and Technical Phys. 1975. V. 16. № 5. Р. 703.]
- 16. *Benjamin T.* Wave formation in laminar flow down an inclined plane // J. Fluid Mech. 1957. V. 2. № 6. P. 554.
- 17. *Аристов С.Н., Просвиряков Е.Ю.* Неоднородные течения Куэтта // Нелин. динам. 2014. Т. 10. № 2. С. 177.
- Просвиряков Е.Ю., Спевак Л.Ф. Пространственно неоднородные слоистые течения вязкой несжимаемой жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 5. С. 483. [Prosviryakov E.Y., Spevak L.F. Layered three-dimensional nonuniform viscous incompressible flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. Т. 52. № 5. Р. 765.]
- Аристов С.Н., Просвиряков Е.Ю. Новый класс точных решений трехмерных уравнений термодиффузии // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 3. С. 294. [Aristov S.N., Prosviryakov E.Y. A new class of exact solutions for three-dimensional thermal diffusion equations // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 3. Р. 286.]
- 20. Просвиряков Е.Ю. Новый класс точных решений уравнений Навье–Стокса со степенной зависимостью скоростей от двух пространственных координат // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 112. [*Prosviryakov E.Y.* New class of exact solutions of Navier–Stokes equations with exponential dependence of velocity on two spatial coordinates // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 1. Р. 10.7.]
- Бурмашева Н.В., Просвиряков Е.Ю. Термокапиллярная конвекция вертикально завихренной жидкости // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 114. [Burmasheva N.V., Prosviryakov E.Yu. Thermocapillary convection of a vertical swirling liquid // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. Р. 230.]

- 22. Burmasheva N.V., Prosviryakov E.Yu. Convective layered flows of a vertically whirling viscous incompressible fluid. Velocity field investigation // J. Samara State Technical Univ., Ser. Phys. and Math. Sci. 2019. V. 23. № 2. P. 341.
- Lin C.C. Note on a class of exact solutions in magnetohydrodynamics // Arch. Rational Mech. Anal. 1958. V. 1. P. 391.
- 24. Сидоров А.Ф. О двух классах решений уравнений механики жидкости и газа и их связи с теорией бегущих волн // Прикл. мех. и теорет. физ. 1989. № 2. С. 34. [Sidorov A.F. Two classes of solutions of the fluid and gas mechanics equations and their connection to traveling wave theory // J. Appl. Mech. Tech. Phy. 1989. V. 30. № 2. P. 197.]
- 25. *Аристов С.Н.* Вихревые течения в тонких слоях жидкости: дис. ... д-р. физ.-мат. наук. Владивосток: ИАПУ, 1990.
- 26. Полянин А.Д., Аристов С.Н. Новый метод построения точных решений трехмерных уравнений Навье-Стокса и Эйлера // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 696. [Polyanin A.D., Aristov S.N. A new method for constructing exact solutions to three-dimensional Navier-Stokes and Euler equations // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 6. P. 885.]
- 27. Aristov S.N., Polyanin A.D. New classes of exact solutions and some transformations of the Navier-Stokes equations // Russian J. Math. Physics. 2010. V. 17. № 1. P. 1.
- 28. Аристов С.Н., Полянин А.Д. Точные решения трехмерных нестационарных уравнений Навье–Стокса // Докл. АН. 2009. Т. 427. № 1. С. 35. [Aristov S.N., Polyanin A.D. Exact solutions of unsteady three-dimensional Navier-Stokes equations // Doklady Physics. 2009. V. 54. № 7. Р. 316.]
- 29. Горулева Л.С., Просвиряков Е.Ю. Неоднородное сдвиговое течение Куэтта-Пуазейля при движении нижней границы горизонтального слоя // Химич. физ. и мезоскопия. 2021. №4. С. 403.
- 30. Бурмашева Н.В., Просвиряков Е.Ю. Исследование стратификации гидродинамических полей для слоистых течений вертикально завихренной жид-кости // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2020. № 4. С. 62.
УДК 532.546

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ МИКРООРГАНИЗМОВ В СМЕСЕВЫХ ГЕЛЯХ

© 2022 г. Д. П. Храмцов^{*a*, *b*, *, О. А. Сулягина^{*a*, *b*}, Б. Г. Покусаев^{*a*, *b*}, А. В. Вязьмин^{*a*, *b*}, Д. А. Некрасов^{*a*, *b*}, А. А. Мошин^{*a*, *b*}}

^аМосковский политехнический университет, Москва, Россия ^bPTУ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия *e-mail: dp@khramtsov.net Поступила в редакцию 29.04.2021 г. После доработки 13.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом оптической спектрометрии измерены массопроводные свойства смесевых гидрогелей с целью определения возможности обеспечения питательными веществами клеток при их инкубировании в объеме геля. Проведено сравнение скоростей массопереноса в геле фуксина — модельной и реальной питательной среды. Установлено влияние желатина на оптические свойства двухкомпонентного геля на основе агарозы, что позволило сделать обоснованные предположения относительно его структуры. На основе метода случайного блуждания предложена численная модель распространения модельной и реальной питательной среды в геле. Предполагается, что модель позволит учесть особенности диффузионного массопереноса в гелях различного состава. Сопоставление результатов экспериментов и численного моделирования показало их хорошее соответствие.

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

DOI: 10.31857/S0040357122050074

введение

Одним из направлений современных технологий является тканевая биоинженерия [1]. В настоящее время считается, что наиболее технологически удобным материалом для выращивания живых тканей являются гели [2]. Именно таким материалам отдается предпочтение в трехмерной биопечати [3]. Гели не только могут служить нейтральной средой для хранения микробиообъектов, но и быть использованными в качестве материала для изготовления биочернил для биопринтинга [4, 5].

В процессе биопринтинга происходит формирование будущей структуры ткани, дальнейшее ее выращивание сопряжено с рядом трудностей. В такой инженерной конструкции клетки должны жить, начать делиться и дифференцироваться, т.е., по-сути, должно происходить дальнейшее выращивание требуемой ткани. Для этого необходимо обеспечить достаточную прочность гелевого каркаса, а также доступ питательных веществ и кислорода к клеткам для устойчивого развития, а также своевременный отвод продуктов их метаболизма [6, 7].

Выбор геля является непростой задачей, исходя из множества предъявляемых к ним требований. Следует заметить, что количество веществ, способных формировать гидрогели весьма велико, выбор тех или иных компонентов или их смесей для формирования геля может существенно изменить условия его образования, массопроводные свойства, особенности временной стабилизации, а главное — повлиять на рост микробиообъектов в условиях биопечати [8]. Поэтому для биопечати [9] используются гели на основе широкого диапазона как чистых (однокомпонентных), так и композитных (на основе смесевых гелей из желатина, гиалуроновой кислоты, агарозы, альгинатных гелей, плюроника и др.) материалов [10, 11].

Транспортировка питательной среды и кислорода к клеткам в геле обеспечивается, главным образом, за счет механизма диффузии. Ранее для чистых силикатных и агарозных гелей были установлены зависимости изменения коэффициентов диффузии от концентрации дисперсной фазы [12]. Однако проблема определения скорости диффузии веществ в неоднородных средах, таких как гели, сопряжена с рядом сложностей [13], особенно в случае смесевых гелей, когда материал представляет собой сложную комбинацию, состоящую из двух (или более) гелеобразующих веществ.

Гидрогели относятся к суперабсорбирующим полимерам [14], т.е. структурированным веществам. в которых масса жилкости сушественно превышает исходную массу (до 99% и более). Такие материалы представляют собой длинные полимерные цепочки, формирующие внутри них пористую структуру. Анализ микроструктуры геля [15] показывает, что он состоит из упруго-пластичного каркаса. сформированного лисперсной фазой, и системы разветвленных внутренних заполненных дисперсионной микроканалов, жидкостью, в которой могут находиться растворенные вещества. Структура геля зависит от состава гелеобразующих веществ и их концентрации. Даже при одинаковых составах и исходных условиях синтеза структура гелей может варьироваться от образца к образцу. Неопределенность внутренней структуры связана с протекающими при формировании геля процессами, влияющими на то, каким образом полимерные цепочки геля соединяются между собой, тем самым формируя структуру микроканалов. Это требует применения вероятностных подходов при моделировании гелевых материалов, когда объект описывается не фиксированными параметрами, а вероятностными.

Для решения диффузионных задач в подобных материалах активно развивается метод случайного блуждания [16, 17]. Он находит применение при описании пористых тел и коллоидных систем [18] путем вероятностного моделирования разветвленной сети микроканалов в материале. Варьирование настроек блуждания в случайных каналах позволяет описывать широкий спектр конфигураций микроканалов для определения массопроводных свойств геля.

Целью работы является развитие методических основ определения закономерностей массопроводных свойств смесевых гелей, синтезированных на основе модельных компонентов при их различных концентрациях, с использованием экспериментальных и численных подходов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выборе методов диагностики гелевых систем следует использовать неинвазивный контроль (не нарушающий внутренней структуры материала) во всем исследуемом объеме. Это особо важное условие, поскольку при гелеобразовании формируется каркас из дисперсной фазы, разрушение которого приводит к изменению свойств геля. Оптические методы позволяют бесконтактно определять основные термодинамические и реологические параметры гелей [19] и визуализировать массоперенос в режиме реального времени, в том числе такие методы также успешно используются для неинвазивной диагностики биологических объектов [20].

Для измерения зависимости глубины проникновения диффундирующего в гель вещества от времени использован метод оптического зондирования выбранной области, использованный ранее авторами для определения глубины прорастания иммобилизованных клеток от поверхности геля [12].

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Для спектрометрических измерений используется двухлучевой спектрометр UV-1280 производства Shimadzu 8. Технические характеристики аппаратуры обеспечивают измерение спектров пропускания и поглощения света на нескольких длинах волн в диапазоне 190-1100 нм в автоматическом режиме. В рабочей зоне установлена специальная подъемная система 5 для измерения положения оптической кюветы 1 с размерами $10 \times 10 \times 43$ мм³, предназначенная для образца гидрогеля 3 и фиксируемая относительно источника света 7 и фотоприемника 8, входящими в состав спектрометра. Сканирование тестового образца проводилось в выделенной области 6, начинающейся с отступом на 1 мм от мениска геля. Нормировка спектров перед началом измерений проводилась на сигнал от дистиллированной воды. Все эксперименты проводились при темпеpaтуpe 25°C.

Для изучения процесса диффузии в смесевых гелях были использованы агароза Chemapol и желатин марки П-11 [12, 21]. Гидрогелевые образцы получали путем смешивания сухих порошков агарозы и желатина с дистиллированной водой с последующим нагреванием на водяной бане до полного растворения компонентов и получения однородного раствора. Содержание агарозы в смесевых гелях составляло 0.6 мас. %, а содержание желатина варьировалось от 0.5 до 4.0 мас. % [22]. При таких концентрациях гели являются оптически прозрачными, что позволяет проводить измерения бесконтактно оптическими методами.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчетная модель основана на методе случайного блуждания. Суть метода заключается в том, что расчетная область разбивается на большое количество дискретных областей [16]. На каждом шаге путь (микроканал) может быть продлен на один дискретный шаг. Расчетная область представляет собой плоскость, где направление микроканалов возможно в 3 направлениях (рис. 2).

В модели реализовано случайное блуждание на плоской решетчатой структуре расчетной области. При формировании каналов в каждый момент времени канал может быть продлен на фик-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – оптическая кювета; *2* – диффундирующее вещество; *3* – гидрогель; *4* – фотоприёмник спектрометра; *5* – подъемная система; *6* – область сканирования; *7* – источник света спектрометра; *8* – спектрометр; *9* – компьютер.

сированное расстояние в том же направлении, либо отклониться на $90^{\circ}/-90^{\circ}$ с определенной вероятностью (рис. 3).

Стоит отметить, что несмотря на то, что в случайном блуждании задает три возможных направления движения, фактически движение возможно в 4 направлениях ввиду того, что изменение направления движения задается относительно предыдущего. Параметры случайного блуждания, используемого при формировании микроканалов в геле, может быть задан набором исходных значений (вектор настроек), таких как длина шага, вероятность поворота канала, весовые коэффициенты, с помощью которых можно настроить выбор определенных направлений более вероятными. На каждом шаге идет случайный выбор числа из фиксированного набора [0, 1, -1], где 0 соответствует движению в том же направлении на плоскости (угол отклонения -0°). 1 – повороту на 90° относительно направления движения и -1 в противоположную сторону (-90°) соответственно. Весовые коэффициенты по умолчанию заданы [1, 1, 1], т. е. выбор любого из направлений равновероятен. Изменение данных коэффициентов позволяет сделать выбор определенного направления случайного блуждания более вероятным. Таким образом становится возможным получать сети микроканалов с существенно отличающимися конфигурациями.

Набор параметров, описывающих случайное блуждание можно представить в виде вектора настроек $R^T = [r_1, r_2, r_3, K]$, где r_1 – вероятность продолжения движения в том же направлении, r_2 –

вероятность поворота на 90° относительно текущего направления, r_3 — вероятность поворота на -90° относительно текущего направления, K — количество итераций случайного блуждания при формировании микроканалов.

При этом параметры r_1 , r_2 , r_3 позволяют управлять структурой микроканалов, а количество итераций влияет на плотность распределения микроканалов в геле. В модели количество итераций задается в диапазоне $2 \times 10^4 - 5 \times 10^4$. Такое количество итераций случайного блуждания позволяет сформировать в расчетной области разветвленную сеть каналов достаточной плотности, чтобы моделировать процесс массопереноса фуксина и питательной среды в процессе вычислительных экспериментов.

Для поиска конфигурации каналов, наиболее близко описывающей данные составы геля, используются элементы эволюционного моделирования. Такой подход находит применение во многих областях науки и техники, включая задачи аэродинамики [23], биотехнологии и химической технологии [24]. В начале процесса моделирования задается набор из 10 векторов с различными параметрами, которые на 1-ой итерации задаются произвольно. После формирования микроканалов по заданным настройкам методом случайного блуждания проводится моделирование движения фронта фуксина (или питательной среды в каналах, заполненных водой и производится фиксация движения фронта по времени. Затем набор полученных результатов ранжируется по степени близости к экспериментальным дан-



Рис. 2. Расчетная область (гель в кювете), где неоднородная пористая структура гидрогеля моделируется с помощью микроканалов, сформированных методом случайного блуждания.

ным и отбирается вариант наиболее близкий к данным эксперимента. Далее на основе отобранного варианта создается новая итерация (поколение) векторов, но с настройками, отличающимися от исходного вектора не более чем на 10%. Впоследствии процесс отбора повторяется, пока не будет найдена конфигурация, позволяющая получить результаты максимально близкие к эксперименту.

Гель в модели рассматривается как твердая фаза, пронизанная микроканалами заполненными водой. В вычислительном эксперименте идет процесс моделирования диффузии внешнего вещества (фуксин, питательная среда) в воду, находящуюся в микроканалах. В таком случае на скорость движения диффузионного фронта оказывает влияние конфигурация каналов и плотность их размещения. Таким образом роль метода случайного блуждания заключается в моделировании неоднородной структуры геля путем создания сети микроканалов. Диаметр микроканалов в модели задается равным 30 мкм. Исследование микроструктуры гелей показывает, что на микроуровне гель имеет пористую структуру с разветвленной сетью микроканалов. Использование диаметра микроканалов близким в наблюдаемым в реальном геле (порядка 10-100 нм [25] существенно



Рис. 3. Формирование микроканалов методом случайного блуждания на плоскости.

повышает вычислительную сложность модели, в связи с чем было принято решение использовать эквивалентный диаметр. Таким образом один канал в модели служит аналогом сети каналов в реальном геле. Диаметр является константой и подбирался так, чтобы модель имела достаточную согласованность с экспериментальными исследованиями. Такой диаметр позволяет создать расчетную область с разрешающей способностью, достаточной для моделирования массопроводных процессов и при этом сохранить время выполнения расчетной программы на приемлемом уровне.

Расчетная область задавалась в форме прямоугольника, по геометрии аналогичная кювете, используемой в эксперименте. В модели была принята расчетная область с высотой 25 мм и шириной 10 мм, соответствующая объему геля в экспериментальном исследовании. Расчетная сетка содержит 2.5×10^6 узлов с равным шагом (*h*) по высоте и длине расчетной области ($h = \Delta x = \Delta y$), равным 10 мкм. Дискретизация уравнения диффузии была реализована с помощью явной разностной схемы.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right),$$
$$\frac{c_{ij}^{(n+1)} - c_{ij}^{(n)}}{\Delta t} =$$
$$D\left[\frac{c_{i+1j}^{(n)} - 2c_{ij}^{(n)} + c_{i-1j}^{(n)}}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{ij+1}^{(n)} - 2c_{ij}^{(n)} + c_{ij-1}^{(n)}}{(\Delta y)^2}\right],$$

542



Рис. 4. Зависимость интенсивности пропускания света образцом агарозного геля от глубины 1 (мм) при диффузии ПС в его объем с верхней поверхности в различные моменты времени от начала процесса: 1 - 0 мин; 2 - 15 мин; 3 - 30 мин; 4 - 60 мин; 5 - 120 мин; 6 - 220 мин.

$$\frac{\partial C\left(0,x,0\right)}{\partial t} = c_{{}_{\mathrm{д} \mathrm{u} \mathrm{\varphi} \mathrm{\varphi} \mathrm{t}}}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения скорости массопереноса и определения глубины проникновения питательной среды в гель в процессе диффузии использовался метод, основанный на фиксации движения фронта питательной среды по высоте образца с привязкой к соответствующим моментам времени. Для исследования диффузии питательной среды в гидрогели для решения задач в биоинженерии была выбрана длина волны 540 нм, так как особенностью всех биомолекул является их комплексная возможность поглощения в полосе между 400 и 600 нм, а выбранная длина волны наиболее близка к поглощению гемоглобина белка, содержащегося в эритроцитах [26]. Исходя из интенсивности пропускания света на длине волны 540 нм, для каждого момента времени строились изоконцентрационные линии и определялось их смещение за выбранный временной интервал. Данные о диффузии питательной среды в объем геля со свободной поверхности геля в виде зависимости относительной интенсивности пропускания света T от глубины x в разные моменты времени приведены на рис. 4.

Экспериментальные результаты полностью соответствуют теоретическим представлениям о массопереносе, описываемым точным решением нестационарного уравнения диффузии для полубесконечного пространства при граничных условиях третьей краевой задачи [27]. Анализ формы экспериментальных зависимостей показывает, что существует диффузионное сопротивление массопереносу питательных веществ в слое жид-кости над поверхностью геля.

Ранее коллективом авторов для исследования закономерности распространения диффузионного фронта в агарозных гелях, в качестве маркера для определения скорости диффузии был выбран краситель фуксин, имеющий сравнительно большую молекулярную массу, контрастный цвет, а также его молекула в целом нейтральная по заряду [22].

В отличии от фуксина питательная среда для культивирования дрожжей (а также других микроорганизмов, клеток тканей) содержит в обязательном порядке источник углерода, источник азота в органической и неорганической форме, источник фосфора, серы, калия, натрия, магния. Для некоторых видов клеток требуются дополнительно различные витамины, аминокислоты и микроэлементы. Источник углерода и азота может быть представлен различными органическими и неорганическими соединениями [28, 29].

При диффузии питательной среды в гель скорость диффузии различных компонентов питательной среды будет разной и зависящей от молекулярной массы компонента и наличия или отсутствия у него заряда (и величины этого заряда). Такие компоненты питательной среды как катионы металлов, анионы кислотных остатков будут диффундировать в гель тем быстрее, чем меньше их масса. В случае питательной среды, В случае питательной среды, используемой в данной работе максимальная скорость диффузии будет у катиона натрия и аниона хлора, а самая низкая скорость диффузии будет у источника органического азота, т.к. из всех компонентов дрожжевой пита-



Рис. 5. Сравнение закономерности распространения фронта фуксина (A) и питательной среды (B) в агарозном геле в различные моменты времени от начала эксперимента: I - 0 мин; 2 - 30 мин; 3 - 60 мин; 4 - 120 мин; 5 - 220 мин.

тельной среды — белки имеют самую большую молекулярную массу и самый слабый заряд.

При изучении движения питательной среды спектроскопическим методом в качестве индикатора передвижения служил дрожжевой экстракт. Однако разница в скоростях диффузии растворенных в питательной среде веществ в смесевые гели еще не изучена. На рис. 5 приведено сравнение глубины проникновения фуксина и дрожжевого экстракта питательной среды.

Распространение фронтов и фуксина и питательной среды в смесевых гелях имеет схожий характер распространения, описываемыми уравнениями для фуксина и для питательной



Рис. 6. Сравнение глубины проникновения питательной среды *1* и фуксина *2* в эксперименте в зависимости от концентрации желатина в смесевом гидрогеле через 100 минут после начала диффузии.

среды, исходя из выражения для автомодельной переменной в классической нестационарной теории диффузии [27].

$$x = 0.228\sqrt{\tau},$$
$$x = 0.731\sqrt{\tau}.$$

Полученные уравнения движения фронтов соответствуют формуле, используемой для оценки порядка величины коэффициента диффузии при обработки опытных данных для случая, когда D = сonst в интервале концентраций, определяемым начальными и граничными условиями проведения диффузионного эксперимента [30]. Определение коэффициента диффузии основано на измерении продвижения плоскости с постоянной концентрацией диффузанта вглубь гелевой матрицы

$$D=x^2/(a\tau).$$

Изменение концентрации компонентов смесевого геля может существенно изменять условия прохождения фронта питательной среды при его диффузии. На рис. 6 показана зависимость глубины проникновения питательной среды и фуксина через 100 мин после начала эксперимента, в смесевые гели в зависимости от концентрации желатина в составе геля [31].

С увеличением концентрации желатина глубина проникновения и, соответственно, скорость движения диффундирующего вещества снижается. Исключение составляют низкоконцентрированные гидрогели с содержанием желатина до 1%. Пространственная сетка чистого желатинового



Рис. 7. Зависимость оптической плотности от концентрации желатина в смесевом гидрогеле на основе агарозы (эксперимент).

геля при температурах ниже 40°С формируется выше критических концентраций, значение которых лежит в пределах 0.4–1 мас. % [32]. В смесевых агарозно-желатиновых гелях с низким содержанием желатина увеличивается скорость движения диффундирующего вещества, по сравнению с чистым агарозным гелем этой же концентрации, за счет "разбавления" чистого агарозного геля слабым водным раствором желатина, увеличивающего проницаемость диффундирующего вещества в гель, что может быть связано с гомогенизацией структуры геля.

В связи с тем, что метод оптического зондирования основан на фиксации изменения оптического пропускания геля за-за прохождения диффундирующего вещества от времени, необходимо было определить влияние желатина на оптические характеристики смесевых гидрогелей. На рис. 7 показана зависимость оптической плотности от концентраций компонентов. Во всех образцах смесевых гелей концентрация агарозы составляла 0.6%, а концентрация желатина изменялась от 0.5 до 6%. Данные получены с помощью спектрометра UV 1280 для длины волны 450 нм. Существует стандартная методика оценки цвета и прозрачности чистых желатиновых растворов по измерению поглощения света с длиной волны 450 нм, так как размер элемента структуры в желатиновых гелях низкой концентрации при золь – гель переходе достигает 450 нм [32].

Максимум оптической плотности (минимум пропускания) наблюдается для смесевых гелей с концентрацией желатиновой составляющей от 1.5 до 2%. Наблюдаемое снижение оптической плотности при повышении концентрации желатина возможно объясняется "иммерсионным эффектом", при котором уравниваются показатели преломления компонентов, например, в случае



Рис. 8. Зависимость оптической плотности от температуры геля при переходе золь-гель: *1* – агароза 0.6 мас. % + желатин 2 мас. %; *2* – агароза 0.6 мас. %; *3* – желатин 4 мас. %.

дисперсных сред — дисперсионной и дисперсной составляющих, и в результате уменьшается рассеяние и поглощение на границах раздела.

Также наблюдается сдвиг температуры гелеобразования. Данные по измерению спектров пропускания смесевых гелей от 45 до 15°С получены на волоконном спектрометре USB 2000+. Измерялись как чистые гели (агароза и желатин), так и гели из смеси агарозы и желатина. Приведенные данные, пересчитанные на значения оптической плотности для длины волны 450 нм показаны на рис. 8.

Зависимость оптической плотности от температуры в смесевом геле на основе агарозы 0.6% и желатина 2% повторяет зависимость чистого агарозного геля такой же концентрации. Это свидетельствует о том, что основной вклад в свойства смесевого геля вносит агарозный компонент. Изменение оптической плотности в диапазоне 32–35°С свидетельствует о фазовом переходе из жидкого состояния в гелеобразное. Смешение компонентов может существенно изменять условия образования геля и особенности его временной стабилизации.

По результатам численного моделирования движения диффундирующей жидкости в геле строилась зависимость изменение фронта фуксина и питательной среды в гель от времени (рис. 9) и проводилось сопоставление с экспериментом. Рассматривались случаи диффузии фуксина и питательной среды в чистом агарозном геле массовой концентрации 0.6%, а также движение диффузионного фронта питательной среды в смесевых гелях на основе агарозы и желатина с предельными массовыми концентрациями желатина от 0.5 до 4%.

Наблюдается увеличение глубины прохождения от времени при диффузии питательной среды в смесевых гелях в случае уменьшения концен-



Рис. 9. Зависимость глубины проникновения от времени при диффузии гидрогели на длине волны 540 нм. Экспериментальные значения — точки; расчетные значения — линии: *1* — питательная среда в гель из агарозы 0.6 мас. % + желатина 0.5 мас. %; *2* питательная среда в гель из агарозы 0.6 мас. %; *3* фуксин в гель из агарозы 0.6 мас. %; *4* — питательная среда в гель из агарозы 0.6 мас. % + желатина 4 мас. %.

трации желатина в смесевых гелях как в эксперименте, так и в случае численного моделирования.

Набор конфигураций сети микроканалов, сформированных методом случайного блуждания, соответствующих каждому из рассматриваемых случаев представлен в таблице.

Модель на основе метода случайного блуждания представляет интерес с точки зрения возможности задания свойств смесевых гелей с помощью вектора настроек. Так, параметр K (количество итераций при формировании микроканалов методом случайного блуждания) связан с плотностью гелей — чем меньше плотность, тем больше итераций необходимо для формирования сети каналов. Такая связь обусловлена тем, что увеличение количества итераций формирует в расчетной области больше пространства для течения жидкости, так же как в реальных образцах геля низкая концентрация приводит к тому, что больший объем геля будет занят жидкостью.

Параметры r_1 , r_2 , r_3 влияют на степень однородности структуры каналов. В случае агарозы разброс параметров минимален, таким образом однокомпонентные гели лучше описываются однородной структурой каналов, в то время как в смесевых наблюдается превалирование одного из коэффициентов *r*. При такой конфигурации модели сеть каналов формирует кластеры с высокой плотностью микроканалов вместо однородной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена зависимость оптической плотности от температуры для смесевых гелей различных концентраций гелеобразующих компонентов при фазовом переходе. Показано, что имеет место увеличение оптической плотности геля с ростом температуры для желатина и снижение в случае агарозного геля.

Используя метод оптической спектрометрии, получены данные о скорости движения диффузионных фронтов питательной среды и фуксина, использованного в качестве ее модельного аналога, в смесевых гелях в зависимости от концентрации его компонентов. Наличие желатина в смесевых гелях приводит как к замедлению массопереноса диффундирующих веществ, так и к ускорению в зависимости от его концентрации, что связано, по-видимому, с изменением структуры смесевого геля.

На основе метода случайного блуждания предложена численная модель диффузии вещества в геле, позволяющая учитывать состав смесевого геля и концентрации его компонентов. Получены расчетные данные по движению фронта фуксина и питательной среды в агарозном, а также смесевых гелях на его основе. Проведенное сопоставление показало хорошее совпадение экспериментальных и численных результатов. Анализ значений параметров модели показал, что однокомпонентному гелю соответствует однородное распределением микроканалов по гелю, в то время как для смесевых возможны специфические конфигурации микроканалов для каждого из составов, меняясь от однородной к кластерной.

Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГАОУ

Гель	<i>r</i> ₁	r_2	<i>r</i> ₃	<i>K</i> , 10 ⁴	Плотность, кг/м ³
Агароза 0.6 мас. %, фуксин	1.3	1.1	1.0	2.7	967.2
Агароза 0.6 мас. %, питательная среда	1.0	1.2	0.9	3.9	967.2
Смесевой гель (агароза 0.6%, желатин 0.5%),	0.6	1.2	1.1	4.2	983.4
питательная среда					
Смесевой гель (агароза 0.6%, желатин 4%),	0.9	1.5	1.2	2.7	1020.6
питательная среда					

Таблица 1. Параметры настроек конфигурации микроканалов

546

ВО "Московский политехнический университет" (проект АААА-А20-120092190052-9).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$c_{ij}^{(n)}$	концентрация диффундирующего вещества в узле (<i>i</i> , <i>j</i>) на шаге итерации <i>n</i>	
$c_{{ m ди} { m f} { m f} { m f} { m f}}$	концентрация диффундирующей жидкости на свободной поверхности геля	
D	коэффициент диффузии, м ² /с	
h	шаг расчетной сетки, мм	
R^{T}	вектор настроек	
Κ	количество итераций случайного блуждания при формировании микроканалов	
п	номер итерации численного решения урав- нения диффузии	
r_1	вероятность продолжения движения в том же направлении	
<i>r</i> ₂	вероятность поворота на 90° относительно текущего направления	
<i>r</i> ₃	вероятность поворота на –90° относительно текущего направления	
t	температура, °C	
x	смещение плоскости постоянной концентра- ции	
α	коэффициент, учитывающий взаимодей- ствие диффундирующего вещества со средой	
Δt	шаг расчетной сетки по времени, с	
Δx	шаг расчетной сетки по горизонтали, мм	
Δy	шаг расчетной сетки по вертикали, мм	

τ время, с

ИНДЕКСЫ

- *i* индекс узла расчетной области по горизонтали
- *j* индекс узла расчетной области по вертикали

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Wang S., Lee J.M., Yeong W.Y.* Smart hydrogels for 3D bioprinting // International Journal of Bioprinting. 2015. V. 1. № 1. P. 3.
- 2. *Mabrouk M., Beherei H.H., Das D.B.* Recent progress in the fabrication techniques of 3D scaffolds for tissue engineering // Materials Science and Engineering: C. 2020. T. 110. P. 110716.
- 3. *Gudapati H., Dey M., Ozbolat I.* A comprehensive review on droplet-based bioprinting: Past, present and future // Biomaterials. 2016. № 102. P. 20.
- Norotte C., Margaa F.S., Niklason L.E., Forgacs G. Scaffold-free vascular tissue engineering using bioprinting // Biomaterials. 2009. № 30. P. 5910.

- 5. Jian H., Wang M., Wang S., Wang A., Bai S. 3D bioprinting for cell culture and tissue fabrication // Bio-Design and Manufacturing. 2018. № 1. P. 45.
- 6. Jakab K., Norotte C., Marga F., Murphy K., Vunjak-Novakovic G., Forgacs G. Tissue engineering by self-assembly and bio-printing of living cells // Biofabrication. 2010. № 2. P. 20.
- 7. *Pokusaev B.G., Karlov S.P., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A.* Peculiarities of unsteady mass transfer in flat channels with liquid and gel // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 6. Р. 798. [Покусаев Б.Г., Карлов С.П., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А. Особенности нестационарного массообмена в плоских каналах с жидкостью и гелем // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 6. С. 617.]
- 8. *Bonini M.* Physico-Chemical Challenges in 3D Printing of Polymeric Nanocomposites and Hydrogels for Biomedical Applications // Journal of nanoscience and nanotechnology. 2021. № 21. P. 2778. https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19063
- Hong S., Kim J.S., Jung B., Won C., Hwang C. Coaxial bioprinting of cell-laden vascular constructs using a gelatin-tyramine bioink // Biomaterials Science. 2019. № 1. P. 4578. https://doi.org/10.1039/c8bm00618k
- 10. Yoo J., Park J.H., Kwon Y.W., Chung J.J., Choi I.C., Nam J.J., Lee H.S., Jeon E.Y., Lee K., Kim S.H., Jung Y., Park J.W. Augmented Peripheral Nerve Regeneration Through Elastic Nerve Guidance Conduits Prepared using Porous PLCL Membrane with 3D Printed Collagen Hydrogel // Biomaterials Science. 2020. V. 8. № 11. P. 6261.

https://doi.org/10.1039/D0BM00847H

- Han X., He J., Wang Z., Bai Z., Qu P., Song Z., Wang W. Fabrication of silver nanoparticles/gelatin hydrogel system for bone regeneration and fracture treatment. Drug Delivery. 2021. 28. P. 319. https://doi.org/10.1080/10717544.2020.1869865
- 12. Pokusaev B.G., Karlov S.P., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A. Laws of the formation and diffusion properties of silica and agarose gels // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52. № 2. Р. 222. [Покусаев Б.Г., Карлов С.П., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А. Закономерности формирования и диффузионные свойства силикатных и агарозных гелей // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 2. С. 200.]
- 13. Pokusaev B.G., Karlov S.P., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A. Peculiarities of diffusion in gels // Thermophysics and aeromechanics. 2013. V. 20. № 6. С. 769. [Покусаев Б.Г., Карлов С.П., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А. Особенности диффузии в гелях // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 6. С. 769.]
- 14. *Cipriano, Bani H. et al.* Superabsorbent Hydrogels That Are Robust and Highly Stretchable. // Macromole-cules. V. 47. № 13. July 2014. P. 4445. https://doi.org/10.1021/ma500882n
- Bhat S., Tripathi A., Kumar A. Supermacroprous chitosan – agarose – gelatin cryogels: in vitro characterization and in vivo assessment for cartilage tissue engineering // Journal of the royal society Interface. 2011. V.8. P. 540–554. https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0455

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

16. Vamos, Calin et al. Generalized Random Walk Algorithm for the Numerical Modeling of Complex Diffusion Processes // J. Computational Physics. V. 186, №2. 2003. P. 527. https://doi.org/10.1016/S0021-9991(03)00073-1

- 17. Ghoniem. Ahmed F., Frederick S. Sherman. Grid-Free Simulation of Diffusion Using Random Walk Methods // J. Computational Physics. V. 61. №1. 1985. P. 1. https://doi.org/10.1016/0021-9991(85)90058-0
- 18. Margolin G., Berkowitz B. Application of Continuous Time Random Walks to Transport in Porous Media // The J. Physical Chemistry B. 2000. V. 104(36). P. 8762. https://doi.org/10.1021/jp0024701
- 19. Pokusaev B. et al. Non-Stationary Heat Transfer in Gels Applied to Biotechnology // Thermal Science. 2017. V. 21. №. 5. P.2237.
- 20. Лысенко С.А., Кугейко М.М. Метод неинвазивного определения оптических и микрофизических параметров кожи человека // Измерительная техника. 2013. V. 1. С. 68.
- 21. Zakharov N.S., Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A., Sulvagina O.A., Moshin A.A. Investigation of heat transfer processes in hydrogels by holographic interferometry and gradient thermometry // Technical Physics Letters. 2022. Т. 48. № 9. Р. 10-14. [Захаров Н.С., Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Некрасов Л.А., Сулягина О.А., Мошин А.А. Исследование процессов теплопереноса в гидрогелях методами голографической интерферометрии и градиентной теплометрии // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 9. С. 10–14]
- 22. Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Zakharov N.S., Khramtsov D.P., Nekrasov D.A. Unsteady mass transfer of nutrients in gels with channels of different spatial structures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. Р. 277. [Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Захаров Н.С., Храмцов Д.П., Некрасов Д.А. Нестационарный массоперенос питательных веществ в гелях с каналами различной пространственной структуры //

Теоретические основы химической технологии. 2020. T. 54. № 2. C. 163.]

- 23. Chaudhuri. Pinaki et al. A Random Walk Description of the Heterogeneous Glassy Dynamics of Attracting Colloids // J. Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 24. paper 244126. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/24/244126
- 24. Giannakoglou K.C., Papadimitriou D.I., Kampolis I.C. Aerodynamic shape design using evolutionary algorithms and new gradient-assisted metamodels // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2006. V. 195. P. 6312. https://doi.org/10.1016/j.cma.2005.12.008
- 25. Salerno A., Borzacchiello R., Netti P.A. Pore structure and swelling behavior of porous hydrogels prepared via a thermal reverse-casting technique. 2011. V. 122(6). P. 3651-3660.

https://doi.org/10.1002/app.34778

- 26. Красников И.В., Привалов В.Е., Сетейкин А.Ю., Фотиади А.Э. Вестник Санкт-Петербургского университета // Медицина. 2013. № 4. С. 202-217.
- 27. Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering / Polyanin A.D., Kutepov A.M., Vyazmin A.V., Kazenin D.A. London: Taylor & Francis. 2002.
- 28. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир. 1987.
- 29. Бабьева И.П., Чернов И.Ю. Биология дрожжей. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2004.
- 30. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия. 1979.
- 31. Селифонов А.А., Тучин В.В. Определение коэффициента диффузии 40%-глюкозы в ткани десны человека оптическим методом // Оптика и Спектроскопия. 2020. Т. 128. № 6. Р. 766œ770.
- 32. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Сакварелидзе М.А., Левачев С.М., Воронько Н.Г., Ямпольская Г.П. Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 12. Р. 2216-2240.

УДК 666.189.3

ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ВСПЕНИВАНИЯ СТЕКЛА И СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. Б. М. Гольцман^{а, *}, Е. А. Яценко^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

*e-mail: boriuspost@gmail.com Поступила в редакцию 06.03.2022 г. После доработки 25.06.2022 г. Принята к публикации 26.06.2022 г.

Рассмотрены основные тенденции получения пеностекольных материалов. Описаны основы физико-химического взаимодействия компонентов стекла и порообразователя. Выявлены общие закономерности процессов газовыделения при термической обработке пеностекольных шихт с применением соединений, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: карбонаты, углерод, карбид кремния. Дана критическая оценка известных исследований, показавшая отсутствие обоснование конкретного порообразователя, а также различия и неточности при описании реакций газовыделения.

Ключевые слова: пеностекло, вспенивание, порообразователь, карбонат, углерод **DOI:** 10.31857/S0040357122050050

введение

Практически единственным материалом, удовлетворяющим современным требованиям к пожаробезопасности и долговечности, является пеностекло, представляющее собой материал, состоящий из газовых пор, разделенных перегородками из стекловидного вещества. Производство пеностекла основано на постепенном размягчении спеченного стекла при непрерывном нагревании и одновременном разложении частиц порообразователя с выделением газообразных продуктов, задерживающихся в вязкой массе стекла. Давление газов постепенно увеличивается, заставляя массу расплавленного стекла расширяться. При последующем охлаждении стекломасса затвердевает с образованием ячеистой структуры [1]. Полученный материал обладает рядом преимуществ, в числе которых, кроме высоких теплоизоляционных свойств, полная негорючесть, стойкость ко всем химическим и биологическим воздействиям, долговечность и другие.

Способы формирования пористой структуры в силикатном каркасе весьма разнообразны. В данной статье будут рассмотрены процессы, происходящие при вспенивании стекол по "традиционной" технологии с применением добавок порообразователей. Известные технологии "самовспенивания", а также т.н. "гидратного" вспенивания рассмотрены не будут по следующим причинам. "Самовспенивание" протекает за счет горючих примесей в исходном сырье и связано, в основном, с окислением углеродсодержащих примесей, разложением карбонатных примесей, а также восстановлением Fe_2O_3 , т.е. с теми же соединениями, которые вводятся в качестве порообразователей [2, 3]. "Гидратное" вспенивание по механизму более близко к технологии геополимеров, чем к технологии пеностекла. Процесс газовыделения схематически можно представить реакциями (1)–(3) [4–6]:

$$mSiO_{2} + 2nNaOH + (p-1)H_{2}O \rightarrow$$

$$\rightarrow nNa_{2}O \cdot mSiO_{2} \cdot pH_{2}O \rightarrow$$
(1)

$$\rightarrow nNa_{2}O \cdot mSiO_{2} + pH_{2}O.$$

$$4\text{NaOH}(T) + 3\text{SiO}_{2}(T) + 2\text{CaSiO}_{3}(T) \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Na}_{2}\text{CaSi}_{2}\text{O}_{6} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O}(T) + \text{Na}_{2}\text{CaSi}_{3}\text{O}_{8}, \qquad (2)$$

$$\begin{split} \mathrm{Na_2CaSi_2O_6} \cdot 6\mathrm{H_2O(T)} + \mathrm{Na_2CaSi_3O_8(T)} + \\ &+ 3\mathrm{SiO_2(T)} + 4\mathrm{CaSiO_3(T)} \rightarrow \\ &\rightarrow 2\mathrm{Na_2Ca_3Si_6O_{16}(T)} + 2\mathrm{H_2O(\Gamma)}. \end{split} \tag{3}$$

Для ее протекания необходимо введение 15– 20 мас. % NaOH (в зависимости от состава силикатного сырья). Таким образом, эта технология существенно отличается от технологии пеностекла как по механизму газовыделения, так и по количеству необходимого порообразователя. Сюда же можно отнести и вспенивание за счет дегидратации жидкого стекла, протекающее по схожему механизму [7, 8]. В работе [8] описана 4-стадийная диссоциация жидкого стекла, включающая поверхностное испарение при комнатной температуре; двухэтапный гидролиз кремниевой кислоты; разложение гидрата силиката натрия.

В связи с этим, исследования в области пеностекольных материалов весьма активны в последние годы. Так, по данным базы Scopus статьи с ключевым словом "foam glass" ("пеностекло") до 2010 г. выходили в количестве 3–12 в год, а после 2010 года начался стремительный рост публикаций: в 2011 году их было 23, в 2016 – 45, а в 2020 – 81. Следует отметить, что, несмотря на включение в результаты не только "классического" пеностекла, но и пеностеклокерамики, "гидратного" пеностекла и некоторых других материалов, тренд на разработку вспененных стекломатериалов остается очевидным.

Фундаментальные монографии, посвященные процессам вспенивания стекла и основным технологическим этапам его производства, были написаны Ф. Шиллом (Чехословакия) [9] и Б.К. Демидовичем (СССР) [1]. Ф. Шилл разработал классификацию порообразующих веществ, включающую нейтрализационные (чаще всего карбонаты) и окислительно-восстановительные (чаще всего, углеродные) порообразователи, предложил схемы их взаимодействия с силикатной массой и газовыделения, а также рассмотрел основные особенности производства пеностекла. Им были предложены следующие схемы реакций для нейтрализационных (4) и окислительно-восстановительных порообразователей (5), а также описаны основные особенности структуры и свойств пеностекол, получаемых на их основе.

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2,$$
 (4)

стекло- $SO_3^{2-} + 2C \rightarrow \text{стекло} - S^{2-} + CO + CO_2$. (5)

На основе этих данных Б.К. Демидовичем был проведен термодинамический расчет более 50 реакций, которые могут протекать при взаимодействии порообразователя, компонентов стекла, водяного пара и других составляющих пеностекольной шихты. На основании данных расчетов и экспериментальных данных описаны основные процессы, протекающие при вспенивании стекла с применением углеродных порообразователей, а также изучены свойства получаемых пеностекол. Эти труды заложили мощный теоретический фундамент технологии вспенивания стекла, однако из-за языкового барьера они мало известны в мировой науке.

Наиболее полно сведения о синтезе различных вспененных материалов представлены в книге международного коллектива авторов "Пенокерамика: структура, производство, свойства и применение" [10]. В данной книге пеностеклу посвящена отдельная глава, которая практически не рассматривает физико-химические процессы, протекающие при газовыделении и вспенивании стекломассы. Сведения, представленные в данной главе, будут приведены ниже.

Анализируя публикации по тематике пеностекла в изданиях различного уровня, можно заметить, что основное внимание в них уделяется, чаще всего, чисто практическим вопросам использования нетрадиционного сырья либо изучения отдельных аспектов технологии. Обоснование выбора конкретного порообразователя не производится практически никогда. Более того, даже для выбранного порообразователя гипотезы, описывающие механизм газовыделения при его использовании, приводятся крайне редко. А в тех случаях, когда такие гипотезы все же выдвигаются, их описание зачастую дискусионно, что будет изложено ниже. Исходя из анализа публикаций в высокорейтинговых международных журналах, можно выделить следующие виды веществ, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: углерод, карбид кремния, карбонаты щелочноземельных металлов.

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБОНАТОВ

Выбор карбонатов в качестве порообразователей осуществляется примерно в 20% исследований. Чаще всего применяется СаСО₃ (в форме кальцита или яичной скорлупы), реже доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, и наименее распространено использование Na₂CO₃. Как указывалось выше, причины выбора карбонатов в качестве порообразователя приводятся в исследованиях исключительно редко. Из основных причин для выбора карбонатов можно выделить две. Во-первых, вспенивание с применением карбонатов не сопровождается изменением цвета стекла, что позволяет получать цветные пеностекла [11]. Во-вторых, в стекольной промышленности соли щелочных и щелочноземельных металлов выполняют роль плавней, что позволяет снизить температуру спекания и вспенивания шихт. По этой причине в некоторых работах функция карбонатов указывается именно как плавней, а в качестве порообразователей используются другие соединения [12].

Исследованию процессов, протекающих при термической обработке стекольных шихт с карбонатными порообразователями, также уделяется очень мало внимания. Так, в работах [13] предлагаются следующая гипотеза газовыделения при использовании доломита по реакции (6) (эндотермический пик при 800°С) и кальцита по реакции (7) (эндотермический пик при 890°С).

$$\operatorname{CaMg}(\operatorname{CO}_3)_2 \to \operatorname{CaCO}_3 + \operatorname{MgO} + \operatorname{CO}_2,$$
 (6)

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$
 (7)

Безусловно, данные реакции вносят определенный вклад в газовыделение внутри шихты. Однако взаимодействие карбонатов с кремнекислородной основой, описанное схематичной реакцией (4), в данной работе не рассматривается. В то же время, в [10] рассматриваются различия при вспенивании стекол с добавлением 5 мас. % $CaCO_3$ (увеличение объема 450%) и Na_2CO_3 (увеличение объема 90%). Такую разницу во вспенивании авторы объясняют различным влиянием остаточных СаО и Na₂O на вязкость и поверхностное натяжение стеклорасплава, однако данная гипотеза не подтверждается теоретическими или экспериментальными результатами. В качестве альтернативы карбонатам также предлагается сульфат кальция (в форме гипса), причем порообразующим газом является SO₂, обладающий более низкой теплопроводностью, чем СО₂, но требующий более тшательного контроля производства из-за своей вредности.

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДА

Вспенивание с использованием различных форм углерода (сажа, графит, коксовый орешек, антрацит, активированный уголь и пр.) используется более, чем в 30% исследований. Кроме того, подавляющее большинство промышленных производств пеностекла, включая мирового лидера – компанию Pittsburgh Corning – используют углерод и его производные, что подтверждает целесообразность и важность исследований в области синтеза пеностекол с использованием окислительно-восстановительных порообразователей.

Наиболее полно процессы, происходящие при вспенивании стекла с применением углерода, рассмотрены Б.К. Демидовичем. Им описаны процессы окисления углерода серой(VI), содержащейся в стекле, что развивает идеи Ф. Шилла, предложившего принципиальную схему окислительно-восстановительного газовыделения по реакции (5). Термодинамические расчеты, проведенные в [1], установили, что реакция восстановления сульфатной серы твердым углеродом в силикатном стекле в атмосфере водяных паров протекает согласно реакции (8). В случае отсутствия или малого количества водяных паров наиболее вероятным путем восстановления сульфатов является реакция (9).

$$Na_2SO_4 + 2C + SiO_2 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_2SiO_3 + 2CO_2 + H_2S,$$
(8)

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2. \tag{9}$$

Вспенивающий газ, присутствующий в закрытых порах, в основном представляет собой смесь CO_2 и CO. Также следует понимать, что реакции (8)–(9) имеют определенную схематичность, по-

скольку в реальном стеклорасплаве сульфаты и кремнезем не существуют отдельно, а включены в трехмерный кремнекислородный каркас. Также авторами [14] высказываются справедливые опасения по поводу присутствия в готовом пеностекле восстановленной серы S²⁻. Однако данный факт нельзя назвать серьезным недостатком. поскольку содержание сульфид-ионов в пеностекле настолько незначительно, что практически не улавливается при хроматографическом анализе, несмотря на его четкое органолептическое присутствие. Это объясняется авторами [15] высокой чувствительностью органов обоняния человека к H₂S с пределом распознавания 0.0047 мкг/м³. Кроме того, сероводород присутствует только внутри ячеек пеностекла и не может попасть в окружающую среду без нарушения целостности материала.

Остаточный углерод (согласно [10], в форме графита) распределяется на границе раздела газовой и жидкой фаз, что снижает поверхностную энергию границы раздела и стабилизирует поры. Также остаточный углерод окрашивает итоговое пеностекло в серо-черный цвет [9]. Однако в других исследованиях утверждается, что возможные отложения углерода на поверхности пор не являются причиной темной окраски, захват углерода стеклом маловероятен, а темный цвет может быть вызван восстановлением ионов переходных металлов [16, 17].

Учитывая окислительно-восстановительный характер газообразования при использовании углерода, во многих работах вводятся добавки, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях совместно с углеродом. Наиболее простым вариантом, описанным еще Демидовичем, является использования воды, взаимодействующей с углеродом по реакциям (10)–(11). Такой механизм подтверждают другие исследования [10, 18, 19]. Также предлагаются варианты более глубокого окисления по реакции (12) и окисления непосредственно кислородом по реакции (13).

$$C + H_2 O \to CO + H_2, \tag{10}$$

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2, \tag{11}$$

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2, \qquad (12)$$

$$\mathbf{C} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{C}\mathbf{O}_2. \tag{13}$$

При этом считается [20], что газовая смесь CO_2/CO , находящаяся в равновесии с углеродом, превратится в CO_2 в соответствии с равновесием Будуара (реакция (14)):

$$2\mathrm{CO}(\mathrm{\Gamma}) \leftrightarrow \mathrm{CO}_2(\mathrm{\Gamma}) + \mathrm{C}(\mathrm{T}). \tag{14}$$

В то же время, в работе [21] на основе экспериментальных данных показано, что реакции (10)— (11) вносит значительно меньший вклад в газообразование в сравнении с реакцией (13). Однако в любом случае вода оказывает положительное влияние на вспенивание стекломассы как за счет выделения дополнительного объема газов, так и за счет улучшения взаимодействия между частицами стекла. Так, в работе [22] показано, что введение даже 1 мас. % воды в порообразующую смесь позволяет снизить ее плотность на 12%, а также многократно повысить равномерность пористой структуры.

В связи с неоднозначностью взаимодействия углерода с водяным паром, многие исследователи используют различные добавки, обладающие окислительно-восстановительным потенциалом. Наиболее доступным соединением, выполняющим эту функцию, является оксид железа, присутствующий в стекле. Известно, что в расплаве щелочно-силикатного стекла всегда существует характерное равновесие между трех- и двухвалентным железом с выделением кислорода [10]. Восстановление Fe(III) до Fe(II) по реакции (15) ведет к выделению кислорода, необходимого для окисления углерода в пиропластическом стекле.

$$Fe_2O_3(стекло) \leftrightarrow 2FeO(стекло) + 1/2O_2(\Gamma).$$
 (15)

Железо в чистых твердых фазах Fe–O может присутствовать в виде Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO и Fe. Распределение ионов железа в натрий—кальций—силикатном стекле между различными состояниями зависит от степени окисления и связанного с ним окислительно-восстановительного равновесия, которое зависит от состава стекла и условий плавления (например, температуры и обмена с кислородом) из атмосферы). В общем, в стекле могут протекать реакции (16)—(18) [17].

 $3Fe_2O_3$ (стекло) $\rightarrow 2Fe_3O_4$ (стекло) + $1/2O_2$ (г), (16)

$$Fe_3O_4(стекло) \rightarrow 3FeO(стекло) + 1/2O_2(\Gamma), (17)$$

FeO(стекло)
$$\rightarrow$$
 Fe(стекло) + 1/2O₂(г). (18)

Согласно [17, 23, 24], восстановление оксида железа при нагревании происходит в два этапа. Первая стадия восстановления соответствует реакции (16), а вторая – реакции (17). Это показывает, что сушествует вероятность того, что при более низких температурах стекла и больших концентрациях железа железо может быть включено в силикатные стекла в виде Fe₃O₄. Равновесие оксила железа в окисленном расплаве натрий-кальций-силикатного стекла при более высоких температурах обычно описывается реакцией (15). Взаимодействие различных состояний оксида железа в стекле с твердым углеродом или газообразным СО на границе "стекло-углерод" может быть описано реакциями (19)–(27) [10, 25]:

$$3Fe_2O_3(стекло) + C(т) \rightarrow$$

⇒ $2Fe_3O_4(стекло) + CO(г),$ (19)

3Fe₂O₃ (стекло) +
$$1/2$$
C(т) → (20)

$$\rightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 O_4 (\operatorname{стекл0}) + 1/2 \operatorname{CO}_2 (\Gamma),$$
 (20)

$$2Fe_2O_3(cтeклo) + C(T) \rightarrow$$
 (21)

$$\rightarrow$$
 4FeO(стекло) + CO₂(г),

$$\rightarrow 2 \text{FeO}(\text{стекло}) + \text{CO}(\Gamma),$$
 (22)

$$Fe_3O_4(cтеклo) + C(T) \rightarrow$$
 (23)

$$\rightarrow$$
 3FeO(стекло) + CO(г), (22)

$$3Fe_2O_3(стекло) + CO(\Gamma) \rightarrow$$

 $\rightarrow 2Fe_3O_4(стекло) + CO_2(\Gamma),$
(24)

$$Fe_3O_4$$
 (стекло) + CO(г) → (25)

$$\rightarrow$$
 3FeO(стекло) + CO₂(г), (25)

$$Fe_2O_3(CTEKЛO) + CO(\Gamma) \rightarrow$$

 $\rightarrow 2FeO(стекло) + CO_2(\Gamma),$
(26)

Реакции (19)–(23) показывают, что при использовании углерода можно ожидать четыре различных газообразующих реакции (20)–(23) и (24)–(26). Следует отметить, что реакции (24)–(26) не приводят к дополнительному газообразованию, а изменяют состав газовой фазы внутри поры. Образовавшийся CO_2 можно восстановить до CO по равновесию Будуара (реакция (14)), предполагая избыток углерода. Помимо оксидов железа, известны работы с применением других поливалентных ионов, в частности, оксида сурьмы по реакции (28) [26].

$$3C + 2Sb_2O_3 \rightarrow 4Sb + 3CO_2.$$
(28)

Однако наиболее часто в качестве окислительной добавки используются различные оксиды марганца. Наиболее подробно процессы, происходящие при термообработке шихт с использованием смеси углерода и оксида марганца, а также связки жидкого стекла, рассмотрены в цикле работ [20, 21]. В качестве основной реакции, протекающей при термообработке шихт при дефиците кислорода, указана реакция (29). Также на основе шихт с различным соотношением углерода, Mn₃O₄ и жидкого стекла изучен вклад каждого из компонентов в газообразование. Показано, что наименьший вклад (2-6%) в формирование порообразующих газов оказывает восстановление Mn₃O₄ по реакции (30). Несколько больше газов (до 7%) образуется за счет окисления углерода по реакциям (11) и (13). Газы за счет испарения воды из жидкого стекла формируют 20-30% от всего объема вспенивающих газов. И наибольшее количество газов (до 70%) формируется при взаимодействии оксида марганца и углерода по реакциям (31)—(32), причем реакция (31) указана как менее значимая.

$$Mn_{3}O_{4}(T) + 1/2C(T) \rightarrow 3MnO(T) + 1/2CO_{2}(\Gamma),$$
 (29)

$$Mn_3O_4(T) \to 3MnO(T) + 1/2O_2(\Gamma),$$
 (30)

$$An_{3}O_{4}(\tau) + C(\tau) \rightarrow 3MnO(\tau) + CO(\tau), \quad (31)$$

$$2\mathrm{Mn}_{3}\mathrm{O}_{4}(\mathrm{T}) + \mathrm{C}(\mathrm{T}) \rightarrow 6\mathrm{MnO}(\mathrm{T}) + \mathrm{CO}_{2}(\mathrm{\Gamma}). \quad (32)$$

В работе [20] процесс окисления—восстановления оксидов марганца в стеклорасплаве рассмотрен более подробно. Показано, что при нагревании происходит последовательное восстановление марганца по цепи реакций (33) \rightarrow (35) \rightarrow (30). Выделяющийся при этом молекулярный кислород может выступать как в качестве вспенивающего газа, так и в качестве окислителя для углеродного порообразователя. В результате проведенных исследований была разработана общая схема окислительно-восстановительного взаимодействия иона поливалентного металла M с углеродным порообразователем с выделением СО (реакция (35)) и СО₂ (реакция (36)).

$$4Mn^{3+}(r) + 2O^{2-} \leftrightarrow 4Mn^{2+}(r) + O_{2}(r), \qquad (33)$$

$$6\mathrm{Mn}_{2}\mathrm{O}_{3}(\mathrm{T}) \leftrightarrow 4\mathrm{Mn}_{3}\mathrm{O}_{4}(\mathrm{T}) + \mathrm{O}_{2}(\mathrm{\Gamma}), \qquad (34)$$

$$C(T) + M^{n+}O^{2-}(T) \to M^{(n-2)+}(T) + CO(T),$$
 (35)

$$C(T) + 2M^{n+}O^{2-}(T) \to 2M^{(n-2)+}(T) + CO_2(T).$$
 (36)

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Еще одним эффективным порообразователем, способным формировать однородную пористую структуру пеностекла с точными и контролируемыми размерами пор, является карбид кремния (SiC) [27]. Порообразующая активность SiC наблюдается при более высоких температурах, чем для углерода (950–1150°С), а реакции SiC с атмосферой и составляющими стекла гораздо сложнее, чем реакции углерода. В работах [10, 27–29] показано, что между SiC и различными газами термодинамически возможен ряд реакций (37)–(45).

$$SiC + 1/2O_2 \rightarrow SiO + C, \qquad (37)$$

$$\operatorname{SiC} + 1/2O_2 \to \operatorname{CO} + \operatorname{Si},$$
 (38)

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO + CO,$$
 (39)

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO_2 + C,$$
 (40)

$$SiC + O_2 \to CO_2 + Si, \tag{41}$$

$$\operatorname{SiC} + 2\operatorname{O}_2 \to \operatorname{SiO}_2 + \operatorname{CO}_2, \tag{42}$$

$$SiC + 2CO \rightarrow SiO_2 + 3C,$$
 (43)

$$SiC + 3H_2O \rightarrow SiO_2 + CO + 3H_2, \qquad (44)$$

$$\mathrm{SiC} + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SiO}_2 + \mathrm{CO}_2 + 4\mathrm{H}_2. \ . \tag{45}$$

После компактирования шихты, состоящей из стекла и карбида кремния, необходимый для процесса вспенивания кислород может поступать из двух разных источников: (а) кислорода, растворенного в стекле, и (б) атмосферы, в которой происходит обжиг образца. Окисление SiC в окислительной атмосфере по-разному протекает при температурах ниже (реакция (46)) и выше (реакция (39)) 1400°С [30]. Эти реакции будут связаны с увеличением веса и потерей массы образцов соответственно. При окислении за счет растворенного кислорода предлагаются реакции (47)-(48) [31-34]. Кроме того, в работе [35] в качестве реакции газообразования предлагается даже взаимодействие карбида кремния с кремнеземом, представленное реакцией (49).

$$\operatorname{SiC}(\mathbf{T}) + 3/2\operatorname{O}_2(\mathbf{T}) \to \operatorname{SiO}_2(\mathbf{T}) + \operatorname{CO}(\mathbf{T}), \quad (46)$$

SiC(т) + 3O²⁻(стекло)
$$\rightarrow$$

 \rightarrow SiO₂(стекло) + CO(г), (48)

$$\operatorname{SiC}(\mathbf{r}) + 2\operatorname{SiO}_2(\mathbf{r}) \to 3\operatorname{SiO}(\mathbf{r}) + \operatorname{CO}(\mathbf{r}).$$
 (49)

Поскольку SiC также является углеродным порообразователем, то перспективным является дополнительное введение окислителей по аналогии с описанным выше для углерода. Так, в работе [36] предлагается совместное введение SiC и MnO_2 , что позволит интенсифицировать газовыделение CO₂ по реакции (50).

$$\operatorname{SiC}(\mathrm{T}) + 4\operatorname{MnO}_{2}(\mathrm{T}) \rightarrow$$

$$\rightarrow \operatorname{SiO}_{2}(\mathrm{T}) + \operatorname{CO}_{2}(\mathrm{T}) + 4\operatorname{MnO}(\mathrm{T}).$$
(50)

В работе [37] показана эффективность SiC или Si_3N_4 вместе с легко восстанавливаемыми соединениями. В частности, Si_3N_4 реагирует с оксидами переходных металлов (MnO₂, Fe₂O₃, Co₂O₃, NiO, CuO) с выделением N₂ и N₂O, что приводит к очень большому расширению (увеличение объема примерно в 10 раз) и низкой объемной плотности (100 кг/м³).

Перспективным следствием описанных окислительно-восстановительных процессов вспенивания является возможность связывания потенциально опасных элементов. Наиболее хорошо изучен вопрос связывания свинца, содержащегося в стеклах электронно-лучевых трубок. Их утилизация, строго ограниченная в Евросоюзе, может быть решена несколькими путями, наиболее перспективными из которых является инкапсулирование и экстракция свинца. Восстановление свинца (II) до металлического свинца происходит в результате реакции между порообразователем и оксидом свинца, содержащимся в стекле, с образованием порообразующего газа. В цикле исследований [38, 39] в качестве порообразователя предлагается SiC (реакция (51)) и TiN (реакция (52)), причем образующиеся в результате реакций SiO₂ и TiO₂ находятся в стеклофазе. В то же время в работе [31] процесс взаимодействия оксида свинца и карбида кремния характеризуется реакциями (53)–(54).

$$2PbO(\tau) + SiC(\tau) + O_{2}(\tau) \leftrightarrow \leftrightarrow 2Pb(\tau) + SiO_{2}(\tau) + CO_{2}(\tau),$$
(51)

$$2PbO(\tau) + 2TiN(\tau) + O_2(r) \leftrightarrow$$

$$\rightarrow 2Pb(\tau) + 2TiO_2(\tau) + N_2(r),$$
(52)

$$4PbO(\tau) + SiC(\tau) \rightarrow$$

$$\rightarrow Pb(\tau) + SiO_{2}(\tau) + CO_{2}(\tau), \qquad (53)$$

$$2O_2(r) + 3Pb(r) \rightarrow Pb_3O_4(r).$$
 (54)

ВСПЕНИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

Помимо описанных выше наиболее распространенных порообразователей известны работы с применением других газообразующих соединений. Известен ряд исследований по использованию в качестве порообразователя нитридов, как самостоятельно, так и в смеси с окислительными добавками. В работах [40, 41] процесс разложения AlN предлагается описывать реакцией (55). Также предлагается более общее описание газообразования по реакции (56). Далее "восстановленный алюминий окисляется кислородом, присутствующим в стекле, и образовавшийся оксид алюминия растворяется в вязком расплаве стекла" [41]. Сопоставляя предлагаемые стадии гипотезы, неясно, почему тогда в реакциях (55)-(56) отсутствует кислород, который будет влиять на окисление продуктов реакции, а, например, реакция (55) не представлена реакцией (57). Также представляет интерес, влияет ли кислород на формирование газовой фазы, происходит ли образование оксидов азота или окисляется только алюминий.

$$2\text{AlN}(\mathbf{T}) \to 2\text{Al}(\mathbf{T}) + N_2(\mathbf{\Gamma}), \tag{55}$$

$$3M^{n+} + nN^{3-} \rightarrow 3M^0 + n/2N_2(\Gamma),$$
 (56)

$$2AlN(r) + 3/2O_2(r) \rightarrow Al_2O_3(r) + N_2(r).$$
 (57)

Интенсификация газообразования нитридных порообразователей может быть достигнута за счет введения окислительных добавок. В [41] в качестве такой добавки используется TiO_2 (реакция (58)), а также указывается возможность примене-

ния Fe_2O_3 , окислительно-восстановительный потенциал которого описан выше. Также описано совместное использование Si_3N_4 и $6MnO_2$, взаимодействие которых при полном восстановлении MnO_2 до MnO описывается реакцией (59) [42].

$$3\text{TiO}_2 + 4\text{AlN} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiN} + 1/2\text{N}_2,$$
 (58)

$$\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4 + 6\mathrm{MnO}_2 \rightarrow 3\mathrm{SiO}_2 + 6\mathrm{MnO} + 2\mathrm{N}_2. \tag{59}$$

Авторами [43] предлагается в качестве порообразователей использовать оксиды переходных элементов. В частности, предлагаются следующее описание восстановления оксидов никеля (реакция (60)) и церия (реакция (61)). Очевидно, что механизм реакции аналогичен восстановлению оксидов марганца, железа и пр., описанными выше. В связи с этим целесообразность использования вместо них весьма дорогого оксида церия вызывает некоторые вопросы.

$$Ni_2O_3 \rightarrow 2NiO + 1/2O_2, \tag{60}$$

$$2\operatorname{CeO}_2 \to \operatorname{Ce}_2\operatorname{O}_3 + 1/2\operatorname{O}_2. \tag{61}$$

Отдельным активно развивающимся направлением является применение в качестве порообразователей различных органических соединений. Газообразование здесь происходит за счет двух взаимосвязанных процессов: 1) испарение и/или горение органического порообразователя с образованием газовой фазы; 2) окисление остаточного углерода, сформированного из-за неполного сгорания органического порообразователя. Горение (окисление) органических веществ в идеальном случае приводит к образованию водяного пара и углекислого газа по реакции (62).

$$C_n H_m + (n + m/4) O_2 \rightarrow m/2 (H_2 O) + n CO_2.$$
 (62)

Такое описание, в частности, предлагается в статье [44], где вспенивание осуществляется за счет охлажлаюшей жилкости на масляной основе. Однако необходимо учитывать несколько факторов. Во-первых, реальное окисление практически всегда отклоняется от приведенного идеального случая. Это вполне актуально для вспенивания стекла, поскольку во внутренних слоях образца наблюдается дефицит кислорода, что ведет к неполному окислению. Во-вторых, данная реакция применима только для соединений, состоящих из углерода, водорода и кислорода. При наличии других элементов данная реакция становится неприменима. Поэтому, учитывая отсутствие в данной работе химического состава порообразователя, судить о применимости реакции (62) в конкретном случае затруднительно.

В патенте [45] показана возможность применения в качестве порообразователя спектра органических соединений: лаурилсульфат натрия, олеат натрия, стеарат натрия, салицилат натрия, ацетаты натрия, кальция и железа и т.д. В данном

555

патенте утверждается, что активность вспенивания сильно зависит от формирования остаточного углерода. В качестве примеров приведены реакции разложения ацетата натрия и оксалата натрия и указано, что образование свободного углерода при разложении ацетата по реакции (63) ведет к гораздо более интенсивному газообразованию, чем при разложении оксалата (реакция (64)), где углерод не образуется. Однако в данных реакциях не учитывается взаимодействие с кислородом, хотя термическая обработка ведется в окислительной атмосфере.

$$2NaC_2H_3O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + CO + 2C + 3H_2, \quad (63)$$

$$Na_2C_2O_4 \to Na_2CO_3 + CO.$$
 (64)

Особое место среди органических порообразователей занимает глицерин, который уже используется в качестве порообразователя на ряде российских и зарубежных предприятий по производству пеностекла [46, 47]. В качестве основной реакции газообразования указывается взаимодействие углерода, сформированного за счет термодеструкции глицерина, и серы в стекломассе, т.е. согласно реакции (5). Сравнительный анализ газообразующей эффективности различных органических соединений [48] показал наибольшую эффективность глицерина среди изученных соединений.

Исследование процессов, протекающих при использовании глицерина, позволили выявить некоторые особенности процессов, происходящих при его термической обработке, а также показали их сложность и комплексность, т.к. при использовании глицеринового порообразователя процесс вспенивания дополнительно осложняется процессами термического разложения глицерина. Процесс горения глицерина можно описать стехиометрическим уравнением (65) [49].

$$C_{3}H_{5}(OH)_{2} + 3.5O_{2} \rightarrow 3CO_{2} + 4H_{2}O_{2}$$
 (65)

Однако данная реакция возможна только в идеальных стехиометрических условиях, что практически недостижимо при реальном синтезе. В этом случае термическое разложение глицерина протекает по двум механизмам: пиролиз и риформинг (паровая конверсия). При пиролизе глицерина возможно получение широкого ряда продуктов, в том числе: при температуре ниже 350°C – акролеин, при температуре около 450°C – ацетальдегид и аллиловый спирт и т.д. С дальнейшим повышением температуры процент разложения глицерина значительно увеличивается, и при температурах около 800°С образуется, в основном, смесь CO, H₂, CO₂, CH₄ и C₂H₄ [50, 51]. Полный пиролиз глицерина можно представить реакцией (66).

$$C_{3}H_{5}(OH)_{3} \rightarrow 4H_{2} + 3CO.$$
 (66)

Конверсия глицерина в монооксид углерода, водород и углеводороды происходит в присутствии воды или водяных паров в атмосфере воздуха по реакции (67) [52]. При паровом реформинге глицерина реакция протекает по схеме (68).

$$C_{3}H_{5}(OH)_{3} + xH_{2}O + yO_{2} \rightarrow$$

$$\rightarrow aCO_{2} + bCO + cH_{2}O + dH_{2} + eC + dCH_{4} + \dots,$$

$$C_{3}H_{8}O_{3}(\Gamma) + 3H_{2}O(\Gamma) \rightarrow 7H_{2}(\Gamma) + 3CO_{2}(\Gamma).$$
(68)

Процессы, протекающие при введении глицерина в пеностекольную шихту, были рассмотрены в работах [5, 53]. Было показано, что при термообработке смеси стеклопорошка и глицерина вспенивания не происходит, поскольку глицерин испаряется при 187°С. Для удержания газов внутри образца необходимо дополнительное введение жидкого стекла. При этом молекулы жидкого стекла окружают глицерин, препятствуя его испарению и сохраняя его до более высоких температур. При нагревании до 393°С происходит самовоспламенение (окисление) глицерина с образованием порообразующих газов и остаточного углерода. Далее остаточный углерод частично окисляется компонентами стекла и водяным паром, что описано выше, а частично остается на стенках пор, окрашивая их в темный цвет. Необходимость присутствия в шихте сульфат-ионов была убедительно показана в работе [54], где в качестве основного стекла было использовано фосфатное стекло, не содержащее серы, которая вводилась дополнительно в виде H_2SO_4 .

Анализируя всю представленную выше информацию, можно сделать ряд выводов. В первую очередь, процессы газовыделения при термической обработке пеностекольных шихт весьма сложны. Формирование порообразующих газов может осуществляться за счет разложения газообразователя, окислительно-восстановительных процессов в стекле, а также взаимодействия порообразователя, шихты и газовой фазы. Во-вторых, выбору и обоснованию конкретного порообразователя внимание уделяется очень редко. При этом подбор порообразующего соединения с учетом химического состава основного сырья позволил бы интенсифицировать вспенивание и получить более качественный материал. Так, к примеру, использование в работе [43] оксидов переходных металлов (СеО) вызывает серьезные сомнения в экономической целесообразности такого выбора.

И, наконец, в работах, рассматривающих процессы газовыделения при термической обработке пеностекольных шихт, описание данных процессов может сильно отличаться или быть крайне схематичным. Так, левая и правая часть реакции (51) соединены знаком обратимой реакции "↔", однако данная реакция является необратимой, что соответствует символу " \rightarrow ". Кроме того, некоторые реакции (например, (53)) приведены без соблюдения стехиометрического равновесия. Также в ряде исследований в качестве связующего компонента используются органические соединения (в частности, поливиниловый спирт [43, 55]). В описании указано, что данное соединение разлагается при 400°С, однако влияние данной реакции на итоговое вспенивание не рассматривается. В то же время в реакциях разложения органических порообразователей (63)—(64) в качестве исходного реагента отсутствует кислород, хотя обжиг ведется в воздушной атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исслелования в области пеностекольных материалов весьма активны в последние годы, и количество работ по теме выросло от 3-12 публикаций в период до 2010 года до 81 в 2020. Вспенивание стекла – это сложный многофакторный процесс, обусловленный разложением порообразователя и взаимодействием его со стекольной шихтой. Основные этапы механизма вспенивания при использовании различных порообразователей были описаны Ф. Шиллом (Чехословакия) и Б.К. Демидовичем (СССР). В данных монографиях была разработана классификация порообразующих веществ, предложены схемы их взаимодействия с силикатной массой и газовыделения, а также рассмотрены основные особенности производства пеностекла.

Основное внимание в публикациях по тематике пеностекла обычно уделяется чисто практическим вопросам использования нетрадиционного сырья либо изучения отдельных аспектов технологии. Обоснование выбора конкретного порообразователя не производится практически никогда, а для выбранного порообразователя гипотезы, описывающие механизм газовыделения при его использовании, приводятся крайне редко.

Исходя из анализа публикаций в высокорейтинговых международных журналах, можно выделить следующие виды веществ, наиболее часто используемых в качестве порообразователей: углерод, карбид кремния, карбонаты щелочноземельных металлов. Выбор карбонатов в качестве порообразователей осуществляется примерно в 20% исследований. Чаще всего применяется CaCO₃ (в форме кальцита или яичной скорлупы), реже доломит CaCO₃ · MgCO₃, и наименее распространено использование Na₂CO₃. Причиной их выбора может быть как отсутствие изменения цвета стекла, так и снижение температуры спекания и вспенивания шихт. В качестве основной реакции газовыделения указывается разложение карбонатов, однако не учитывается их взаимодействие с шихтой.

Вспенивание с использованием различных форм углерода используется более, чем в 30% исследований, а также на подавляющем большинстве промышленных производств пеностекла. Наиболее полно процессы, происходящие при вспенивании стекла с применением углерода, рассмотрены Б.К. Демидовичем. Показано, что газовыделение обеспечивается восстановлением сульфатной серы твердым углеродом в силикатном стекле в атмосфере водяных паров. Вспенивающий газ, присутствующий в закрытых порах, в основном представляет собой смесь СО₂ и СО. Присутствие в готовом пеностекле восстановленной серы нельзя назвать серьезным недостатком. поскольку содержание сульфид-ионов в пеностекле незначительно, а, кроме того, сероводород присутствует только внутри ячеек пеностекла и не может попасть в окружающую среду без нарушения целостности материала. Остаточный углерод распределяется на границе раздела газовой и жидкой фаз, что снижает поверхностную энергию границы раздела, стабилизирует поры и окрашивает итоговое пеностекло в серо-черный цвет. Часто работах совместно с углеродом вводятся добавки, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях: вода, оксид железа, различные оксиды марганца.

Эффективным порообразователем, способным формировать однородную пористую структуру является карбид кремния SiC. Порообразующая активность SiC наблюдается при более высоких температурах, чем для углерода, а реакции SiC с атмосферой и составляющими стекла сложнее, чем реакции углерода. Необходимый для процесса вспенивания кислород может поступать из кислорода, растворенного в стекле, и атмосферы, в которой происходит обжиг. Газообразование также интенсифицируется при дополнительном введение окислителей (MnO₂, Fe₂O₃, TiN, PbO).

Помимо описанных наиболее распространенных порообразователей применяются и другие соединения: нитриды (как самостоятельно, так и в смеси с окислительными добавками), оксиды переходных элементов, органические соединения, среди которых можно особо выделить глицерин, причем процесс вспенивания при его использовании дополнительно осложняется процессами его термического разложения.

Таким образом, выбору и обоснованию конкретного порообразователя в современных исследованиях уделяется очень мало внимания. Предлагаемые схемы реакций газовыделения зачастую неполны и противоречат результатам других исследований. Кроме того, описание реакций крайне схематично, в них не соблюдается стехиометрической равновесие, а также не учитывается влияние прочих компонентов шихты. В то же время, подбор порообразующего соединения с учетом химического состава основного сырья позволил бы интенсифицировать вспенивание и получить более качественный материал.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-00004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975.
- Tsai C.-C. Wang K.-S., Chiou I.-J. Effect of SiO₂-Al₂O₃-flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge // J. Hazard. Mater. B. 2006. V. 134. P. 87.
- Huang C.-H., Wang S.-Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate // Constr. Build. Mater. 2013. V. 43. P. 174.
- Ivanov K.S. Preparation and Properties of Foam Glassceramic from Diatomite // J. Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. 2018. V. 33. № 2. P. 273.
- Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Klimova L.V., Yatsenko L.A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silicacontaining raw materials // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142(1). P. 119.
- da Silva R.C., Kubaski E.T., Tenório-Neto E.T. et al. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 511. P. 177.
- Chen B., Luo Z., Lu A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 3555.
- Amirhosseinia B.A., Mirkazemia S.M., Ghanbaria H. Effect of Temperature and Water Glass Addition on the Microstructure and Physical Properties of Soda-lime Foam Glass // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 83.
- 9. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965.
- Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications / Eds. Scheffler M., Colombo P. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- Lakov L., Toncheva K., Staneva A. et al. Composition, synthesis and properties of color architecture building foam glass obtained from waste packing glass // J. Chem. Technol. Metall. 2013. V. 48. № 2. P. 130.
- Volland S., Kazmina O., Vereshchagin V., Dushkina M. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates // Constr. Build. Mater. 2014. V. 52. P. 361.
- 13. *Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F.* Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 229.
- 14. Vaisman Ya.I., Ketov A.A., Ketov P.A. The Scientific and Technological Aspects of Foam Glass Production // Glass Phys. Chem. 2015. V. 41. № 2. Р. 157. [Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Научные и технологические аспекты производства пеностекла // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 2. С. 214.]

- Petersen R.R., Konig J., Iversen N. et al. The foaming mechanism of glass foams prepared from the mixture of Mn₃O₄, carbon and CRT panel glass // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2839.
- König J., Petersen R.R., Yue Y. Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9793.
- 17. *Steiner A.C.* Foam glass production from vitrified municipal waste fly ashes. PhD thesis. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2006.
- Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 15261.
- 19. *Liu Y., Xie J., Hao P. et al.* Study on Factors Affecting Properties of Foam Glass Made from Waste Glass // J. Renewable Mater. 2021. V. 9. № 2. P. 237.
- König J., Petersen R.R., Yue Y., Suvorov D. Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 4638.
- Hribar U., Spreitzer M., Konig J. Applicability of water glass for the transfer of the glass-foaming process from controlled to air atmosphere // J. Clean. Prod. 2021. V. 282. P. 125428.
- Karandashova N.S., Goltsman B.M., Yatsenko E.A. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 262(1). P. 012020.
- Russel C., Kohl R., Schaeffer H.A. Interaction between oxygen activity of Fe₂O₃ doped soda-lime-silicate glass melts and physically dissolved oxygen // Glastechn. Ber. 1988. V. 61(8). P. 209.
- 24. *Freude E.* Voltammetrische Untersuchungen des Redoxverhaltens polyvalenter Ionen in Glasschmelzen, insbesondere von Technetium. PhD thesis. Erlangen, Erlangen University, 1989.
- 25. *König J., Petersen R.R., Iversen N., Yue Y.* Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 11143.
- Tian Y., Lu P., Zhang S., et al. Mechanism of Surface Depression on Foam Glass // J. Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed. 2016. V. 31. № 3. P. 538.
- Brusatin G., Scarinci G., Zampieri L., Colombo P. // Proc. XIXth Int. Congress on Glass, Edinburgh, Scotland. 2001. V. 2. P. 17.
- Bayer G., Koese S. Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of lightweight materials // Riv. Stn. Sper. Vetro. 1979. V. 9. P. 310.
- Guo Y., Zhang Y., Huang H. et al. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent // Constr. Build. Mater. 2016. V. 125. P. 1093.
- Village M., Sierra T., Lucas F. et al, Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 861.
- Hasheminia S., Nemati A., Eftekhari Yekta B., Alizadeh P. Preparation and characterisation of diopside-based glass-ceramic foams // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 2005.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

- Abdollahi S., Eftekhari Yekta B. Prediction of foaming temperature of glass in the presence of various oxidizers via thermodynamics route // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 25626.
- Bai J., Yang X., Xu S. et al. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash // Mater. Lett. 2014. V. 136. P. 52.
- Jiang C., Huang S., Zhang X., Cheng X. Tailoring pore structure and properties of waste derived ceramic foams for lightweight construction // RSC Advances. 2019. V. 9. P. 36308.
- Vakifahmetoglu C., Semerci T., Soraru G.D. Closed porosity ceramics and glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103(5). P. 2941.
- Bernardo E, Scarinci G, Bertuzzi P. et al. Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams // J. Porous Mater. 2010. V. 17(3). P. 359.
- Bayer G. Foaming of borosilicate glasses by chemical reactions in the temperature range 950–1150°C // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38–39. Part 2. P. 855.
- Méar F., Yot P., Cambon M., Ribes M. Properties and structural characterization of foam glass elaborated from cathode-ray tube // Adv. Appl. Ceram. 2005. V. 104. P. 123.
- Yot P.G., Méar F.O. Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 117.
- 40. Ewais E.M.M., Attia M.A.A., El-Amir A.A.M. et al. Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN // J. Alloys Compd. 2018. V. 747. P. 408.
- Lebullenger R., Chenu S., Rocherullé J. et al. Glass foams for environmental applications // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 2562.
- Llaudis A.S., Orts Tari M.J., Garcia Tena F.J. et al. Foaming of flat glass cullet using Si₃N₄ and MnO₂ powders // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 1953.
- Sasmal N., Garai M., Karmakar B. Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics // Mater. Charact. 2015. V. 103. P. 90.
- Attila Y., Guden M., Tasdemirci A. Foam glass processing using a polishing glass powder residue // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 5869.
- 45. *Cowan J.H., Rostoker D. (Corning, USA).* Batch for producing cellulated glassy bodies from rock. Pat. 3666506 USA. 1972.

- Лазарев Е.В. (ООО "Компания "СТЭС-Владимир"). Способ получения пеностекла. Пат. 2701951 РФ. 2019.
- Фефелов А.Б., Никулин М.Л. (ООО "АйСиЭм Гласс Калуга"). Фракционный утеплитель из вспененного стекла для железнодорожного строительства. Пат. 2681157 РФ. 2019.
- 48. Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Smolii V.A. et al. Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45(2). P. 138. [Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Смолий В.А. и др. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 189.]
- 49. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smoliy V.A., Kosarev A.S. Investigation of a porous structure formation mechanism of a foamed slag glass based on the glycerol foaming mixture // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. V. 7(5). P. 1073.
- Valliyappan T., Bakshi N.N., Dalai A.K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas // Bioresour. Technol. 2008. V. 99(10). P. 4476.
- Fabbri D., Bevoni V., Notari M., Rivetti F. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate // Fuel. 2007. V. 86(5–6). P. 690.
- Douette A.M., Turn S.Q., Wang W., Keffer V.I. Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming // Energy Fuels. 2007. V. 21(6). P. 3499.
- Goltsman B.M., Yatsenko L.A., Yatsenko E.A. Processes of the foaming mixture' components interaction during the foam glass synthesis // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 992. P. 271.
- 54. Gol'tsman B.M., Yatsenko E.A. Synthesis and Foaming of Phosphate Glass Matrices for Complex Microfertilizers // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55(1). P. 107. [Гольцман Б.М., Яценко Е.А. Синтез и вспенивание фосфатных стекломатриц для комплексных микроудобрений // Теорет. Основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 1. С. 116.]
- 55. *Qu Y.-N., Xu J., Su Z.-G. et al.* Lightweight and highstrength glass foams prepared by a novel green spheres hollowing technique // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 2370.

УДК 547.313:66.097.3

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОИЗВОДСТВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

© 2022 г. Е. В. Писаренко^{а,} *, А. Б. Пономарев^b, А. В. Смирнов^c, В. Н. Писаренко^d, А. А. Шевченко^a

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия ^c Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^dООО Синтон, Москва, Россия *e-mail: evpisarenko@mail.ru Поступила в редакцию 27.04.2022 г. После доработки 27.05.2022 г. Принята к публикации 16.06.2022 г.

Выполнен обзор каталитических процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов и различных фракций нефти. Рассмотрены современные традиционные промышленные технологии пиролиза и крекинга различного углеводородного сырья и альтернативные каталитические процессы получения олефинов из метанола (МТО), из угля (СТО), окислительной димеризацией метана в этилен (ОСМ), Фишера–Тропша (FTO), а также дегидрированием углеводородов C_2-C_5 . Приведены конструкции каталитических реакторов, оптимальные режимы их промышленной эксплуатации, эффективные промышленные каталитические системы. Проведен анализ активности и селективности работы новых цеолитсодержащих катализаторов на основе Pt, оксидов Cr, V, Mo, Ga, а также Co, Ni, Sn, Ce, In, Cu, Zn, Fe в реакции дегидрирования легких алканов. Рассмотрено влияние природы активных центров катализаторов, структуры и свойств подложки, методик приготовления катализаторов на эффективность их работы в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования алканов C_2-C_5 .

Ключевые слова: пиролиз, крекинг, дегидрирование легких алканов, катализаторы, технологии получения олефинов, оптимальные режимы эксплуатации реакторов **DOI:** 10.31857/S0040357122050153

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире происходит неvклонный рост производственных мошностей установок получения олефинов при возрастании требований по качеству производимой продукции [1–4]. Увеличение спроса на легкие олефины связано с быстрым ростом потребления полиэтилена и полипропилена – продуктов, полученных на их основе [5]. Этилен является ценным сырьем для производства таких ключевых продуктов химического синтеза как оксид этилена, этилбензол, стирол, винилхлорид и винилацетат, этилен-пропиленовые каучуки. Основную долю в структуре потребления этилена в РФ составляет производство полимеров (70%), винилхлорида-поливинилхлорида (15%), этилбензола-стирола (7%). Производимый в РФ пропилен в основном направляется на внутренний рынок (95%). Пропилен используется в производстве полимеров пропилена (80%), оксида пропилена, пропиловых, бутиловых, гексиловых, октиловых спиртов, кумола, акрилонитрила, эпоксидных смол, пропиленгликоля, масляного альдегида и т.д. [6, 7].

Традиционными способами производства этилена и пропилена являются процессы пиролиза и каталитического крекинга различного углеводородного сырья, причем пропилен является побочным продуктом производства этилена. Необходимо отметить, что использование различных типов сырья оказывает существенное влияние на отношение пропилен/этилен в продуктах реакции установок пиролиза и каталитического крекинга. Так, например, в процессе парового крекинга углеводородов выход этилена и пропилена в зависимости от типа сырья и режимов работы установки составляет 24-55% и 1.5-18% соответственно [8]. Состав сырья может варьироваться от легких алканов С2-С4 до жидких углеводородов, причем при паровом крекинге пропана или бутана выход этилена составляет 23-42%, выход пропилена — 14-21%, в процессе парового крекинга этана выход этилена – 80%, а выход пропилена крайне низкий и составляет около 2.4% [9]. Отмечено, что строительство многочисленных установок парового крекинга этана оказало сильное влияние на производственные мощности по пропилену и способствовало развитию альтернативных технологий его получения (табл.1) [8–10].

В последние годы, несмотря на рост производственных мощностей установок пиролиза и установок крекинга не удовлетворяется растущий спрос рынка, в частности, на пропилен. Мировое производство пропилена в 2016 г. составляло свыше 70 млн. тонн/год, этилена — 173 млн т/год [5], в 2019 г. мировое производство пропилена возросло до 130 млн т/год, этилена — до 185 млн т/год [9], а к 2025 г. мировое производство пропилена составит по прогнозам 192 млн т/год, этилена — 222 млн т/год [11, 12].

В РФ объем производства олефинов в 2018 г. составил 1.97 млн т пропилена и 2.99 млн т этилена [6], в 2020 г. – 2.9 млн т пропилена и 4.26 млн т этилена [13].

Крупнейшими странами-производителями этилена в мире являются США, КНР, Саудовская Аравия, Япония, Германия, Южная Корея, Канада и Сингапур [14]. Известные мировые компании по производству этилена: Exxon Mobil Chemical Co, Saudi Basic Industrial Corp., Dow Chemical Co., Royal Dutch Shell PLC, Sinopec, Total AS, Chevron Philips Chemical Co., LyondellBasell и др. [15].

В РФ этилен производится на предприятиях ПАО "Казаньоргсинтез" (ЭП-640), ПАО "Нижнекамскнефтехим" (ЭП-600), ООО "Ставролен" (ЭП-350), ООО "Газпром нефтехим Салават" (ЭП-340), ООО "Томскнефтехим" (ЭП-300), "Ангарский ЗП" (ЭП-300), АО "СИБУР-нефтехим" (ЭП-300). ПАО "Уфаоргсинтез" (ЭП-210) и др. В последние годы происходит постепенное нарашивание мошностей установок по производству этилена, пропилена, полимеров этилена и пропилена. В 2022 г. планируется введение в эксплуаташию нового этиленового комплекса ЭП-600 на ПАО "Нижнекамскнефтехим", производительно-стью 600 тыс. т этилена/год и 272 тыс. т пропилена/год [14, 16]. ПАО "СИБУР Холдинг" и China Petroleum & Chemical Corporation (Sinopec) создали совместное предприятие на базе "Амурского газохимического комплекса", окончание строительства которого запланировано на 2024 г. Производственные мощности по полиэтилену составят 2300 тыс. т/год и по полипропилену 400 тыс. т/год [14, 17].

Помимо пиролиза и каталитического крекинга углеводородного сырья в РФ для получения пропилена используется дегидрирование пропана (ООО "ЗапСибНефтехим") и дистилляция пропан-пропиленовой фракции (ПАО "Уфаоргсинтез", АО "Сибур-Химпром") [6, 18]. В 2014 г. в РФ введена в эксплуатацию установка С₃ Oleflex на основе процесса UOP в ООО "Тобольск-Полимер" (в наст. вр. ООО "ЗапСибНефтехим"), проектная мощность которой составила 510 тыс. т

пропилена/год. Произведенный дегидрированием пропана пропилен по технологии Oleflex направляется на установку синтеза полипропилена по технологии Innovene, мощностью 500 тыс. т полипропилена/год [19]. С декабря 2016 произошла интеграция производств мономеров и полимеров в единое предприятие ООО "Сибур Тобольск", а в декабре 2020 года ООО "Сибур Тобольск" и ООО "ЗапСибНефтехим" были объединены в ООО "ЗапСибНефтехим". В настоящее время ООО "ЗапСибНефтехим" (г. Тобольск, ПАО "СИ-БУР Холдинг") производит также 500 тыс. т полипропилена по технологии Spheripol и 1500 тыс. т полиэтилена в год. где в качестве сырья используются этилен и пропилен с установки пиролиза углеводородного сырья [20]. В 2023 г. ПАО "Татнефть" введет в эксплуатацию установку получепропилена. Природный газ ния будет перерабатываться в метанол и в дальнейшем в олефины – этилен и пропилен, а также ароматические углеводороды [21].

В связи с растущим спросом на олефины в мировой практике широко используются альтернативные технологии их получения, в частности, дегидрированием алканов C_2-C_5 , а также из метанола (процесс "methanol to olefins" MTO/"methanol to propylene" MTP), из угля (процесс "coal to olefins" CTO) или из биомассы (BMTP).

В РФ имеются также значительные запасы сжиженного газа, как в северных регионах, так и в шельфовой зоне. Сжиженный газ может быть эффективно использован для дальнейшей переработки в оксиды этилена, пропилена, углеводороды моторных топлив. Продажа сырья, такого как сжиженный газ, малорентабельна по сравнению с транспортировкой и продажей жидких ключевых продуктов синтеза, полученных на его основе. Производства переработки сжиженного газа будут высокорентабельными, особенно при строительстве установок на местах газодобычи, что сократит затраты на транспортировку газа и обеспечит северные регионы РФ дешевым дизельным и реактивным топливом.

ТРАДИЦИОННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Традиционными промышленными технологиями производства легких олефинов являются процессы термического пиролиза, парового или пароводородного термического пиролиза [22– 31], каталитического пиролиза [32], пиролиза в присутствии инициирующих добавок [33], каталитического крекинга [34–36], проводимых при повышенных температурах.

В [37] исследована динамика процессов этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза для удовлетворения потребности в олефинах и их рационального использования. Показано, что



Рис. 1. Реактор узла пиролиза углеводородов (бензиновая фракция) 1 – теплообменники; 2 – паросборник; 3 – закалочно-испарительный аппарат; 4 – печь пиролиза; 4а – печь пиролиза этана; 5 – пароперегреватель; 6 – колонна фракционирования; 7 – сепаратор; 8 – отстойник; 9 – отпарная колонна [41].

разработанные модели процессов с учетом нестационарной активности катализаторов, позволяют поддерживать производительность продуктов на выходе из этиленового региона на требуемом уровне [37—40].

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пиролиз является крупнотоннажным промышленным процессом производства этилена и пропилена. Традиционно процессы пиролиза углеводородного сырья проводятся в трубчатых печах при температурах 800–900°С, давлении близком к атмосферному, времени контакта 0.01–0.5 с, в присутствии водяного пара. В зависимости от типа используемого сырья: этан, пропан, бутан, прямогонный бензин или газойль соотношение пропилен/этилен в продуктах реакции изменяется [41–43].

В настоящее время в мире продолжается строительство установок пиролиза легкого углеводородного сырья: этана, пропана, сжиженных углеводородных газов (СУГ) и смешанного сырья [9, 10, 29, 33]. Также особое внимание уделяется глубокой переработке жидких продуктов пиролиза с целью рационального использования продуктов нефтехимического производства с получением алкилароматических углеводородов, в частности бензола [22, 44].

Представленный на рис. 1 реакторный узел пиролиза сконструирован специально для пиролиза углеводородов (или углеводородных фракций нефти или исходной нефракционированной нефти). Первоначально в конце XIX в. использовали пиролиз для получения осветительного газа. Первая промышленная установка пиролиза бензиновой углеводородной фракции нефти была мощностью по этилену 10000 т/год. В радиантной части печи пиролиза пирозмеевики располагались горизонтально, поэтому теплонапряженность подобных печей оказалась невысокой всего 25 тыс. ккал/м² ч [45]. Показано при этом, что использование факельных горелок малоэффективно. Первые промышленные процессы пиролиза углеводородов нефти были созданы практически одновременно в СССР и США в конце 40-х годов XX в.

Так как этилен, пропилен и бутилены при олигомеризации способны образовать высокооктановые авиационные бензины и автомобильные карбюраторные топлива, их производство интенсивно развивалось уже в ходе Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. В первую очередь развитие осуществлялось в направлении увеличения производительности пиролизных установок производства бензиновых углеводородов.

В конструкциях пиролизных печей факельные горелки были переведены на беспламенные горелки при вертикальном расположении змеевиков в печах. При этом трубы радиантных змеевиков были подвергнуты двухстороннему облучению, что позволило увеличить температуру пиролиза до 820-830°С. Трубы для печей изготавливались из высоколегированных сталей методом центробежного литья. Это позволило увеличить срок их эксплуатации при повышенной жесткости пиролиза. В течение последних 70 лет происходит постоянное возрастание производительности пиролизных установок:

- в начале 50-х гг. XX в. 30-60 тыс. т/год по этилену;

 в середине 60-х гг. ХХ в. 100–150 тыс. т/год по этилену;

 в начале 80-х гг. ХХ в. 200–300 тыс. т/год по этилену;

- в середине 80-х гг. XX в. 500-600 тыс. т/год по этилену при времени контакта сырья менее 0.1 с.

К настоящему времени разработаны новые пиролизные печи большой единичной мощности: печи USC (Stone and Webster), Millisecond (Kellog), SRT-VI (ABB-Lummus), LSCC (Linde и Selas), GK-VII (Technip). В [46] предложена математическая модель для решения задачи управления в режиме реального времени процессом пиролиза прямогонного бензина в пиролизных печах SRT-VI с учетом ограничений, накладываемых узлами производства на процесс пиролиза. Ввиду увеличения производительности пиролизных установок себестоимость производимых этилена и пропилена постоянно снижалась. В настоящее время дальнейшее увеличение производительности установок до 750 тыс. т/год по этилену и более уже не приведет к существенному снижению себестоимости этилена и пропилена и потребуется дальнейшая модернизация конструкций реакторов пиролиза при увеличении теплонапряженности труб реактора свыше 70— 90 тыс. ккал/м² ч.

В частности, реакторный блок установки (рис. 1) производства этилена и пропилена состоит, например, для ЭП-300 из 8 параллельно работающих бензиновых и одной этановой печи. Каждая промышленная пиролизная печь состоит из двух камер с общим дымоходом для 4 змеевиков, которые на выходе из печи попарно подключены к двум закалочно-испарительным аппаратам (ЗИА). Смесь сырья в заданном отношении с паром поступает на вход в конвекционную секцию пирозмеевиков, где она нагревается отходящими топочными газами до 600°С. В радиантной зоне под действием излучения экранов беспламенных горелок происходят химические превращения в змеевиках. Нагретый до 850°С пирогаз поступает в ЗИА. где охлаждается до 400°С и далее направляется на компримирование и газофракционирование. Возвратный этан используется в качестве сырья для этановой печи пиролиза.

Анализ работы производств ЭП-600 и ЭП-300 показывает, что значительная часть бензина, поступающая на НПЗ (до 80 мас. %), расходуется на производство этилена и пропилена. Следовательно, количество бензина на производство моторных топлив резко снижено.

Для глубокой переработки нефти на НПЗ необходимо вовлекать в переработку тяжелые фракции нефти — вакуумный газойль и мазут. В традиционно реализуемых в промышленности трубчатых печах их использование малорентабельно по двум причинам:

1. громоздкость технологического оборудования;

2. незначительные сроки эксплуатации змеевиков печи и быстрая закоксованность змеевиков печей.

Усовершенствование трубчатых печей может происходить только в направлении создания более совершенных реакторных аппаратов, позволяющих проводить с большой скоростью единовременно во всем объеме аппарата конверсию углеводородов при небольших временах контакта не превышающих 0.01–0.02 с [41,47,48].

При этом химические реакции должны прерываться на заданных стадиях получения промежуточных продуктов олефинсодержащих соединений. Так как химические реакции осуществляются при повышенных температурах, то тем самым обеспечивается высокая производительность по олефинам при значительной конверсии исходного сырья.

Объем реакторов высокотемпературного высокоскоростного гомогенного пиролиза на порядок меньше объема реакторов с трубчатыми змеевиковыми печами и их металлоемкость также на порядок меньше. Гомогенный высокотемпературный высокоскоростной реактор пиролиза обычно состоит из трех секций (рис. 2): секция образования высокотемпературного теплоносителя, секция смешения высокотемпературного теплоносителя с распыленным в нем микрокапельным сырьем, секция химического реактора крекинга углеводородов в среде пара или пароводородной смеси. На выходе из гомогенного высокотемпературного реактора осуществляется закалка продуктового потока.

Проверка работоспособности реакторов гомогенного высокотемпературного пиролиза осуществлялась как в лабораторных реакторах, так и в опытно-промышленном реакторе производительностью 2400 т/год по этилену.

Следовательно, ввиду высоких мировых цен на этилен и пропилен исключительно актуальной является проблема интенсификации пиролизных установок получения этилена и пропилена при расширении ресурсов сырья, т.е. при переходе от бензиновых фракций нефти к тяжелым фракциям нефти – вакуумному газойлю, мазуту, и т.п. Тем самым высвобождаются сырьевые ресурсы для синтеза автомобильных и дизельных топлив. Из данных, представленных в табл. 2 следует, что из 1 т тяжелого сырья в результате проведения гомогенного пиролиза получается существенное увеличение производительности по этилену, пропилену и бутиленам. При этом резко уменьшается объем реакционной зоны реактора со снижением затрат по высококачественным высокотермическим сплавам [41].

К настоящему времени разработаны несколько модификаций процесса пиролиза: пиролиз на гетерогенных катализаторах (каталитический пиролиз) и пиролиз с инициирующими добавками (галогены и галогенсодержащие вещества, органические пероксиды, пероксид водорода, серосодержащие соединения, водород) [49–52]. Каталитический пиролиз позволяет проводить процесс при более низких температурах, уменьшить скорость коксообразования и увеличить селективность по олефинам.

В заключение следует отметить, что для получения этилена и пропилена полимеризационной чистоты необходима очистка этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) газов пиролиза от ацетиленовых углеводородов и пропан-пропиленовой фракции (ППФ) газов пиролиза от метилацетилена и пропадиена до 1-3 ppm, которая осуществляется проведением селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов на палладий-содержащих катализаторах. Для промышленного процесса селективного гидрирования ацетилено-



Рис. 2. Схема опытно-промышленного реактора высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья 1 — горелка; 2 — камера сгорания; 3 — смеситель углеводородов с высокотемпературным теплоносителем; 4 — реакционная зона реактора; 5 — щелевые закалочные устройства; 6 — подвижная термопара; 7 — футеровка стенки высокотемпературного реактора.

вых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза необходимо использовать катализаторы, препятствующие протеканию реакций олигомеризации и полимеризации этилена/пропилена. Побочные реакции приводят к образованию зеленых и оранжевых масел, загрязняющих вспомогательное оборудование реакторов и способствующих снижению активности катализаторов. В [53–55] показано, что найдены высокоинтенсивные режимы работы каталитических реакторов, при которых происходит не только селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза с уменьшением их содержания до 1-3 ppm, но и с увеличением концентрации олефинов в продуктовом потоке газа. В [56] предложен метод получения высокочистого изобутана и изобутилена из фракции C_4 газов пиролиза за счет интеграции двух адсорбционных установок в заводскую технологическую схему выделения изобутана и изобутилена и предложена модель процессов получения высокочистых изобутилена и изобутана.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Каталитический крекинг играет важную роль в процессах нефтепереработки, поскольку позволяет из тяжелого нефтяного сырья производить не только высокооктановые компоненты мотор-

N⁰	Процесс	Сырье	Основные продукты реакции	
	Традиционные технологии			
1	Пиролиз (термический пиролиз,	Алканы С2-С4, СУГ, нафта,	Легкие продукты пиролиза: метан,	
	каталитический пиролиз, пиролиз с	бензиновая фракция, атмо-	этан, этилен, пропан, пропилен,	
	инициаторами)	сферный газойль, вакуумный	бутан, бутены, пентан, пентены,	
		газойль, мазут, нефтяные	аллены, дивинил	
		остатки	Жидкие продукты пиролиза: наф-	
			тены, бензол, толуол, ксилолы,	
			мезитилен, нафталин, псевдоку-	
			мол и др.	
2	Каталитический крекинг	Олефины C ₄ –C ₈ , бензиновая	Олефины C ₂ –C ₅ , алканы C ₂ –C ₅ ,	
		фракция, атмосферный	дивинил, изопрен, жидкие про-	
		газойль, вакуумный газойль	дукты пиролиза	
3	Каталитический крекинг высокой	Атмосферный газойль, вакуум-	Олефины C ₂ –C ₅ , алканы C ₂ –C ₅ ,	
	жесткости	ный газойль, мазут, тяжелые	дивинил, изопрен, жидкие про-	
		нефтяные остатки	дукты пиролиза	
Альтернативные способы				
4	Дегидрирование пропана (PDH)	Пропан	Пропилен	
5	Процесс газификации угля →	Уголь	Этилен/ пропилен;	
	\rightarrow синтез-газ \rightarrow метанол \rightarrow олефины		вакуумный газойль,	
	(CTO)		мазут (на стадии газификации)	
6	Процесс метанол \rightarrow олефины (МТО)	Метанол	Этилен/пропилен;	
			бутилены, амилены, ароматика	
7	Процесс метанол \rightarrow пропилен (MTP)	Метанол	Пропилен	
8	Процесс газификации биомассы $ ightarrow$	Биомасса	Пропилен	
	\rightarrow синтез-газ \rightarrow метанол \rightarrow олефины			
	(BMTP)			
9	Процесс Фишера-Тропша синтез-	Синтез-газ	Этилен/пропилен; углеводороды	
	газ → олефины (FTO)		бензиновой и дизельной фракции	

Таблица 1. Промышленные технологии получения олефинов

ных топлив, но и значительные количества газа пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ). Сырьем каталитического крекинга являются в основном бензиновая фракция углеводородов нефти, атмосферный газойль, вакуумный газойль, а также нефтяные остатки. Исходное сырье содержит примеси серу- и азотсодержащих соединений, металлы Ni, Fe, V и др., присутствие которых вызывает дезактивацию катализаторов каталитического крекинга.

Каталитический крекинг традиционно проводится в реакторах с движущимися слоями шарикового катализатора, псевдоожиженными слоями микросферического катализатора, в лифт-реакторах с восходящими потоками газокатализаторной смеси при температурах 490–550°С. В регенераторах происходит выжигание кокса с поверхности катализатора при температурах 650–750°С в потоке кислорода или воздуха.

Промышленными катализаторами каталитического крекинга в псевдоожиженном слое катализатора (FCC) являются модифицированные оксидами редкоземельных металлов (La, Ce, Nd, Pr)

ультрастабильные цеолиты типа Ү с различными добавками. Модифицирование редкоземельными металлами способствует повышению активности и термической стабильности катализаторов крекинга. Катализаторы каталитического крекинга (FCC) могут быть ориентированы как на получение максимального выхода ППФ или ББФ с высоким содержанием олефинов $C_3 - C_4$, так и максимального выхода бензиновой или дизельной фракций, переработку тяжелых остатков и т.д. [57, 58]. Цеолиты типа ZSM-5 являются эффективными катализаторами крекинга различного углеводородного сырья [59-62]. В промышленности широко применяются бицеолитные катализаторы крекинга на основе ультрастабильного цеолита Y и добавки ZSM-5. Установлено, что использование высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 в качестве добавки способствует увеличению содержания пропилена в продуктах реакции крекинга. Для повышения стабильности цеолита ZSM-5 часто применяется их фосфатная обработка, не только при проведении реакций каталитического крекинга, но и в реакциях конверсии метанола в

564

	Показатели эксплуатации	ЭП-	-300	ЭП-450	
N⁰		в трубчатых печах	гомогенный	в трубчатых печах	гомогенный
1	Расход сырья, тыс. т.				
	Бензин	970	_	1480	_
	Вакуумный газойль	—	940	—	1460
2	Расход вовлекаемой в переработку	4690	1540	7050	2330
	нефти (типа западно-сибирской), тыс. т.				
3	Выход основных продуктов, тыс. т.:				
	Этилен	300	348	450.0	526
	Пропилен	132	193	193.5	291.6
	Бензол	127	118.5	192	179
	Бутилены и дивинил	79.5	98.8	120.5	149.5
	Метан	180.5	119	273.0	179.7
	Водород	14.5	12	22	18.1
4	Суммарный выход, мас. %				
	Олефины C ₂ -C ₄ ,	52.8	68.1	51.6	66.2
	Ароматические углеводороды С6-С8	13.1	18.9	14.1	19.5

Таблица 2. Показатели эксплуатации установок пиролиза нефтяного сырья (температура теплоносителя гомогенного высокотемпературного пиролиза 1000°С)

олефины (МТО), алкилирования, дегидратации спиртов. В качестве фосфорсодержащих соединений используются различные органические (триметилфосфит (CH₃O)₃P) и неорганические соединения (фосфорная кислота H₃PO₄, фосфаты аммония (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)H₂PO₄) [63]. Активность катализатора ZSM-5 в реакциях крекинга зависит от отношения Al/P, модуля цеолита Si/Al, условий активации катализатора.

В РФ катализаторы каталитического крекинга и гидрокрекинга производятся в основном на предприятиях АО "Газпромнефть-Омский НПЗ" (г. Омск), КНТ Групп (ООО "Стерлитамакский завод катализаторов", г. Стерлитамак и ООО "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов", г. Ишимбай), ООО "Салаватский катализаторный завод" (г. Салават), АО "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза" (г. Ангарск) [64].

На АО "Газпромнефть-Омский НПЗ" производятся катализаторы крекинга: бицеолитный марок А, Б, М, Н и моноцеолитный микросферический [64]. Бицеолитные катализаторы крекинга на основе ультрастабильного цеолита Y и добавки ZSM-5 были разработаны в 2010–2013 гг. для повышения октановых чисел бензина и увеличения выхода олефинов с установок крекинга. В бицеолитных катализаторах крекинга марок А и Б содержание оксидов редкоземельных элементов составляет 10–11 мас. % [65]. Также разработаны бицеолитные катализаторы с пониженным содержанием редкоземельных элементов марок M и H. С 2016 года на АО "Газпромнефть-Омский НПЗ" выпускаются отечественные катализаторы

крекинга марки "Авангард" для повышения выхода углеводородов бензиновой фракции и увеличения октанового числа бензина, удовлетворяющего стандартам Euro-5, а в 2018 г. АО "Газпром нефть" на Омском НПЗ успешно проведены испытания новых катализаторов каталитического крекинга "Селектум" с активной ультраматрицей [66].

В КНТ Групп (ООО "Стерлитамакский завод катализаторов" и ООО "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов") производится микросферический катализатор "Октифайн" (Al_2O_3 – не менее 40 мас. %, Na_2O – не менее 0.3 мас. %, Re_2O_3 – не менее 0.7 – 5 мас. %), гранулированные катализаторы переработки вакуумных газойлей "Адамант-Супер" (Al_2O_3 – 50 мас. %, оксид натрия – 0.35 мас. %, REO – 1.8 мас. %) для достижения максимальной конверсии сырья и минимального выхода тяжелых остатков, и "Адамант-Экстра" (Al_2O_3 – 48 мас. %, Na_2O – 0.25 мас. %, REO – 0.5 мас. %) для максимального выхода олефинов в жирном газе и максимальных октановых чисел бензина [65, 66]

Крупнейшими зарубежными фирмами-производителями промышленных катализаторов каталитического крекинга являются BASF, W.R. Grace, Albemarle Corp., Sinopec Corp., CCIC и др.

В процессе каталитического крекинга в реакторах с псевдоожиженными слоями катализатора (FCC) на многих промышленных предприятиях за рубежом используются катализаторы фирмы BASF. Для получения максимального выхода легких олефинов, например, пропилена, применяется катализатор MPS (maximum propylene solution) на основе цеолитов Y и ZSM-5, также разработаны добавка Evolve для увеличения селективности по бутилену по сравнению с пропиленом и добавка Zip на основе ZSM-5 (содержащая фосфор) для максимального увеличения выхода пропилена и повышения октанового числа бензина. С начала 2020 г. анонсированы несколько новых катализаторов каталитического крекинга: катализатор Fourtune, который увеличивает селективность по бутилену, сырьем является газойль и катализатор Altrium, повышающий выход топлив для различных типов сырья, а также добавка Zeal, увеличивающая выход легких олефинов (селективность по пропилену и выход пропилена), сырьем являются тяжелые остатки или газойль [67].

Катализаторы фирмы W.R. Grace также используются в мировой практике в реакторах с псевдоожиженными слоями катализаторов (ACHIEVE – для нестандартного сырья, ALCY-ON – для достижения максимальной активности, AURORA – устойчивый к истиранию, минимизирует образование кокса и газа для различного типа сырья, GENESIS – максимальная гибкость по показателям крекинга, MIDAS – максимальная конверсия остатков, PMC и ProtAgon – максимальный выход пропилена, REpLaCeR – не содержит редкоземельных металлов, SuRCA – для снижения содержания серы в нафте, и др.) [68]

Эффективно эксплуатируются на зарубежных промышленных предприятиях и катализаторы фирмы Albemarle Corp.: ACTION – для увеличения выхода жидких продуктов реакции, октанового числа и олефинов C₄, AFX – для получения максимального выхода пропилена, UPGRADER – для тяжелого сырья, UPGRADER MD – для максимального выхода средних дистиллятов, DENA-LI AFX новая технология DENALI совместно с AFX – для максимального выхода пропилена и др. Также используются различные добавки: ВСМТ – для улучшения крекинга кубовых остатков, DuraZOOM и PROvantage – для получения максимального выхода пропилена с установки FCC и повышения октанового числа компонентов бензиновой смеси [69].

В настоящее время в промышленности для достижения максимальной производительности по олефинам используются различные технологии каталитического крекинга углеводородного сырья, проводимых при температурах 490–650°С, давлениях 1–5 атм, времени контакта 0.1–2 с [18, 34, 57, 70–77]:

1) процесс Maxofin (KBR Inc.) с двухреакторной схемой Orthoflow, состоящей из реактора с системой внутренних циклонных сепараторов, регенератора, отпарной колонны и распыла сырья, в котором используется катализатор фирмы Grace на основе цеолита типа Y, содержащего РЗЭ с катализаторной добавкой ZSM-5 (Maxofin-3), проводится при температурах 550°С, выход пропилена составляет 18–25 мас. % [34, 71]; 2) процесс MILOS, Middle distillate and Lower Olefins Selective process (Shell Global Solutions) с двухреакторной схемой, в первом лифт-реакторе перерабатывается обычное сырье, например вакуумный газойль, с целью максимального выхода бензина, во втором лифт-реакторе бензин конвертируется в продукты реакции с максимальным выходом олефинов, проводится при температурах 575–600°С, выход пропилена >18 мас. % [71];

3) процесс PetroFCC (UOP) с технологией Rx-CAT и предусматривающий рециркуляцию части закоксованного катализатора в обход регенератора и технологией RxPRO с подачей во второй реактор алкенов C_4-C_7 , полученных в первом реакторе с увеличением выхода пропилена на 5% и более, проводится на катализаторах на основе цеолита Y и ZSM-5 при температуре 580–600°С, соотношении катализатор:сырье 10–20, выход пропилена составляет 21–24 мас. % [34, 35, 71];

4) процесс глубокого каталитического крекинга DCC (Sinopec) тяжелого нефтяного сырья с различными вариантами проведения процесса в режимах максимального выхода пропилена или изоолефинов осуществляется на цеолитных катализаторах: DCC-I (для производства пропилена и этилена), DCC-II (для производства изобутилена и изоамилена), DCC⁺ (усовершенствованный процесс получения пропилена), выход олефинов зависит от типа сырья, парафиновое сырье дает выход пропилена 23 и 6.9 мас. % изобутилена [72];

5) процесс I-FCC селективного крекинга тяжелого сырья с получением этилена, пропилена, бутиленов, Indmax Fluid Catalytic Cracking (Indian Oil Corporation Ltd и Lummus Technology) проводится на цеолитах типа Y и ZSM-5 при температурах 560–600°С, соотношении катализатор : сырье 12-20, выход пропилена составляет >20% [73, 74];

6) процесс крекинга олефинов $C_4 - C_8$ (Total Petrochemicals и UOP) проводится в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 500-600°С, интервале давлений 1-5 атм. При этом достигается соотношение этилен/пропилен в продуктах реакции 4:1, а при интеграции крекинга олефинов с пиролизом нафты выход пропилена на 30% превышает показатели обычного пиролиза нафты. Использование высокоактивного катализатора позволяет уменьшить размеры реактора и сократить эксплуатационные затраты поскольку процесс проводится при высоких объемных скоростях потока без разбавления сырьевого потока паром, при этом достигается высокая степень превращения сырья и высокий выход пропилена. Для регенерации катализатора используется система переключающихся реакторов, схема разделения зависит от того насколько установка интегрирована в систему переработки НПЗ. Катализатор малочувствителен к таким примесям как диены, оксигенаты, соединения серы и азота [18, 75];

7) процесс получения пропилена и этилена Superflex (Lyondell, лицензиар KBR Inc.) из углеводородных фракций $C_4 - C_8$ этиленовых установок и НПЗ проводится в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC), в котором углеводороды С₄-С₈ превращаются в пропилен и этилен. Причем следует отметить, что катализатор устойчив и не требуется предварительная очистка сырья от примесей серы, воды, оксигенатов и азота. Предпочтительное сырье – олефинсодержащие фракции C₄-C₅ с установок пиролиза нафты или фракция С4 с установки каталитического крекинга в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора FCC, нафты коксования или висбрекинга, рафинатов после выделения ароматики или получения МТБЭ, олефиновых фракций С₅₊, выделенных из автобензина, легких фракций процесса Фишера-Тропша. Установка Superflex включает реактор, регенератор катализатора, воздушный компрессор, систему очистки дымовых газов и систему рекуперации тепла. Непрерывная регенерация катализатора дает возможность повысить температуру реакции в сравнении с реакторами с неподвижными слоями катализатора так что увеличивается степень превращения сырья. Таким образом, обеспечивается гибкость процесса Superflex по содержанию парафинов в сырье и позволяет организовать рецикл непрореагировавшего сырья до его исчерпания. Возможно несколько вариантов реализации технологической схемы процесса, включающих полное выделение продуктов на установке, разделение их на соседней этиленовой установке или частичную переработку с выделением возвратных потоков и получением концентрата целевых олефинов. Технология дает возможность получать из обычных фракций С₄-С₅ продукт с суммарным содержанием этилена и пропилена до 70 мас. %, причем пропилена может быть получено вдвое больше, чем этилена. При переработке легкой нафты каталитического крекинга в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC) получают 20 мас. % этилена и 40.1 мас. % пропилена, 19.7 мас. % бензина С₅₊. При переработке легкой нафты коксования получают 19.8 мас. % этилена, 38.7 мас. % пропилена, 22.9 мас. % бензина C₅₊. При переработке фракции С4 пиролиза получают 22.5 мас. % этилена, 48.2 мас. % пропилена, 16.3 мас. % бензина. При переработке фракций С5+ пиролиза производится 22.1 мас. % этилена, 43.8 мас. % пропилена, 15.6 мас. % бензина С₅₊ [76].

Также разработаны и другие процессы, в которых исходным сырьем являются олефины: процесс Propylur (Lurgi AG), процесс Mobil Olefins Interconversion (Mobil Oil), процесс PCC (Exxon Research and Engineering Co), процесс Omega (Asahi Kasei Chemicals Corporation), OCC (Sinoрес) и т.д. [18]

8) процесс каталитического крекинга высокой жесткости HS-FCC (Saudi Aramco/JX Nippon Oil &

Energy Corp./King Fahd University of Petroleum and Minerals, Technip Stone & Webster Process Technology/Axens Solutions) для производства пропилена и высокооктанового бензина проводится в реакторе с нисходящим потоком Downer на цеолитсодержащем катализаторе при температурах 550– 650° С, давлении 1 атм, времени контакта менее 0.4–0.6 с, соотношении катализатор:сырье 10–40, разбавлении паром 1–3%, выход пропилена до 25 мас. % [77, 78],

9) процесс ACO, Advanced Catalytic Olefins (разработан Kellogg Brown & Root и SK Innovation Global Technology) для производится на 10–25% больше олефинов по сравнению с традиционным FCC процессом при сокращении энергозатрат на 7–10%. Условия проведения процесса: температура 650°C, давление 1–2 атм, выход олефинов 65% при соотношении этилен/пропилен в продуктах реакции приблизительно 1 : 1 [74].

10) процесс конверсии остаточного сырья R2P (Axens/Shaw/Total) используется для получения максимального выхода пропилена на катализаторе крекинга высокой жесткости с добавкой ZSM-5. Осуществляется двухступенчатая регенерация катализатора для поддержания высокой активности катализатора и предотвращения его дезактивации.

ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В Северных регионах РФ сосредоточены значительные количества низконапорного природного газа, транспортирование которого в промышленные регионы РФ нерентабельно. В малонапорных скважинах и месторождениях низконапорного газа большие запасы высококачественного метана и легких углеводородов. Они малосернистые и для дальнейшей переработки в целевые продукты не требуют привлечения значительных капиталовложений. Общие запасы низконапорного природного газа исчисляются сотнями миллиардов кубометров. Переработка такого газа в местах добычи сулит большие прибыли, но только при небольших затратах на строительство новых промышленных установок. Огромные технологические пиролизные печи построить в условиях вечной мерзлоты и в зонах с суровым климатом высокозатратно. При этом необходимо отметить, что при промышленном использовании северного природного газа в климатических условиях западных областей РФ и Восточной Сибири РФ прибыль его переработки исключительно большая уже только вследствие высокого качества природного газа. Себестоимость целевых продуктов будет на 20-30% меньше при использовании современных промышленных технологий его переработки. Продукт подобных установок – автомобильный бензин, дизельные и авиационные



Рис. 3. Получение пропана из природного газа криогенным способом 1 – теплообменник, 2 – сепаратор, 3 – турбина, 4 – колонна, 5 – насос, 6 – деэтанизатор [79].

топлива, метанол и ДМЭ. Производимые топлива могут быть легко транспортированы в любые регионы РФ и на мировые рынки.

Ресурсы пропана в РФ в настоящее время практически неограничены, он может быть получен из природного газа, газоконденсата, бензиновых и дизельных фракций нефти, мазута и тяжелых остатков. В частности, по технологиям:

1) получения пропана из природного газа криогенным способом DCP, (двухстороннее выделение пропана) [79]. Криогенный процесс разделения компонентов газа используется для выделения компонентов C_{3+} из природного газа. При этом извлекается более 98% пропана. Высокая эффективность процесса достигается в результате двухколонной дистилляции и турбодетандерного охлаждения. Многопоточные пластинчатые теплообменники также обеспечивают высокоэффективную работу фракционирующего оборудования (рис. 3).

Сухой природный газ с давлением 70 атм охлаждают в теплообменнике 1 до температуры 30°С и вводят в сепаратор 2, в котором разделяются жидкость и газ. Холодный газ высокого давления расширяется до 30 атм в турбине 3, из которой поток газа направляется в колонну 4. Жидкость из 2 подают в нижнюю часть колонны 4. Давление кубового продукта повышают до 33 атм. Продуктовый поток подогревают до 20°С и подают в деэтанизатор 6. Верхний паровой продукт 6 обогащенный этаном сжижают в теплообменнике 1 и подают в колонну 4 в качестве флегмы. Газ, который отбирается из 4, с давлением 30 атм подогревают в 1 и сжимают до давления необходимого для транспортировки в трубопроводах. В случае, когда концентрация пропана велика коэффициент его выделения может достигнуть 99.9%.

2) для получения пропана могут быть использованы не только легкие углеводороды, но и тяжелые углеводороды нефти. В случае если имеются только тяжелые углеводороды нефти типа тяжелых остаточных углеводородов необходимо провести газификацию последних для увеличения ресурсов пропана (рис. 4).

В процессе SGP (Shell Gasification Process) самые тяжелые остаточные углеводороды фракции нефти с высоким содержанием серы и металлов превращаются в чистый синтез-газ и ценные оксиды металлов [80]. Соединения серы извлекают обычным способом. Очистка газов осуществляется вследствие перевода газообразных серосодержащих соединений в элементарную серу. В процессе SGP остаточные фракции нефти, имеющие низкую цену как топлива, превращаются в ценный чистый газ и побочные продукты. Этот газ может быть использован как топливо газовых турбин, для получения водорода, метанола и моторных топлив. SGP – рентабельное техническое решение проблемы использования остаточных углеводородных фракций нефти вследствие того, что они практически имеют нулевую цену как топлива.

Углеводородное сырье от природного газа до тяжелых остатков нефти вакуммной разгонки продуктов крекинга и асфальтита подают в реактор и газифицируют чистым кислородом и паром. Суммарная реакция экзотермическая и дает газ, содержащий СО, H_2 и металлы. В зависимости от дальнейшего использования синтез-газа задают давление от 1–65 атм. SGP проводят в реакторах с огнеупорной футеровкой с котлом утилизатором ориентированным на выработку пара с давление ем 100 атм (около 2.5 т пара на 1 т сырья). Газы, выходящие из котла утилизатора имеют температуру близкую к температуре пара и они далее по-



Рис. 4. Упрощенная схема процесса газофазного парциального окисления природного газа фирмы Shell. 1 – реактор парциального окисления, 2 – сепаратор, 3 – реактор сероочистки, 4 – скруббер, 5, 6, 7, 8, 9 – теплообменники [80].

ступают в экономайзер. Из газа отмывают в две ступени сажу и золу. После концевого скруббера газ практически отмыт от углеводородных частиц и его селективно очищают от кислых компонентов. Балансовую воду из секции отмывки селективно очищают от кислых компонентов, сажи и золы. Затем лепешку снятую с фильтра окисляют в ценные оксиды прежде всего V_2O_5 . Чистый фильтрат возвращают в скруббер. В родственном процессе SCGP газифицируют вместо нефтяных остатков угли. Реактор имеет другую конфигурацию, но туже самую технологическую схему. В мире построено 150 подобных установок.

Для достижения высокой степени использования нефти и получения ключевых продуктов химического и нефтехимического синтеза необходимо использовать термокаталитические процессы переработки тяжелых фракций нефти, например, вакуумного газойля и мазута. Обычно их переработка осуществляется в две стадии. Первая стадия термический крекинг нефти в светлые продукты и вторая стадия — каталитическая переработка светлых продуктов, полученных на первой стадии, в целевые ключевые продуты. Традиционно в качестве первой стадии используется висбрекинг тяжелых остатков, в результате его реализации получается газ, нафта, газойль, и остаток висбрекинга – смола. В процессе висбрекинга обычно используются аппараты змеевикового типа, сырье поставляется в печь висбрекинга, где нагревается до высокой температуры, вызывая частично испарение сырья и легкий крекинг. Поток резко охлаждают газойлем или нижним продуктом колонны первичной ректификации для предотвращения крекинга углеводородов. Парожидкостная смесь поступает в ректификационную колонну для разделения на газ, нафту, газойль и остаток висбрекинга – смолу. Смола может быть подвергнута вакуумной отпарке для отбора газойля, оставшегося от висбрекинга. Условия проведения процесса: температура на выходе из печи 850—910°С, повышение температуры на выходе из печи позволяет ужесточить условия проведения процесса — снизить вязкость и повысить конверсию сырья. Продукты висбрекинга: газ 3.1 мас. %, нафта 79.0 мас. %, газойль — 14.5 мас. %, остаток висбрекинга остальное. В мире построено более 50 подобных установок [81].

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ.

Процессы глубокой переработки нефти должны обеспечить степень переработки нефти на 95— 96 мас. % в целевые продукты. В противном случае, не удается получить последние с низкой себестоимостью. В первую очередь это относится как к тяжелым фракциям углеводородов, так и к легким углеводородам типа метана, которые на нефтехимических производствах образуются в заметных количествах в качестве побочных продуктов. Во многих случаях метан используется как топливный газ. Однако в настоящее время есть несколько путей его переработки:

1) метан \rightarrow синтез газ \rightarrow метанол и ДМЭ \rightarrow \rightarrow олефины (МТО)

2) метан \rightarrow синтез-газ \rightarrow метанол и ДМЭ \rightarrow \rightarrow пропилен (МТР)

3) метан \rightarrow синтез газ \rightarrow олефины по процессу Фишера Тропша (FTO)

4) окислительная димеризация метана в этилен (ОСМ)

ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНЫ (МТО/СТО)

Процесс получения олефинов из метанола (МТО) заключается в конверсии метана, угля

(СТО) или биомассы по различным технологиям в синтез-газ, который на низкотемпературных медноцинковых катализаторах с различными промоторами конвертируется в метанол и диметиловый эфир [82, 83] и их последующего каталитического превращения на гетерогенных катализаторах типа ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22 и др., на силикоалюмофосфатах SAPO и др. [84–90] в олефиновые углеводороды C_2-C_4 [91, 92] и/или экологически чистые моторные топлива МТG [93].

Следует отметить, что перспективным новым процессом является реакция парциальной конверсии природного газа в энергетических машинах, газовых турбинах, карбюраторных и дизельных двигателях [94]. При этом при протекании химических реакций вырабатываются как синтез-газ, так и электроэнергия исключительно необходимая в условиях Крайнего Севера и Полярных регионов РФ. Из синтез-газа в пилотном каталитическом реакторе новой конструкции получают метанол, диметиловый эфир и насыщенные и ненасыщенные углеводороды. Производимый метанол имеет высокую степень очистки и при проведении процессов ректификации схема ректификации упрощается, что приводит к снижению себестоимости метанола по сравнению с традиционными промышленными технологиями [93, 94].

Технология МТО получения олефинов из метанола в последние годы интенсивно развивается [97]. В частности, в Китае в 2014—2020 гг. наблюдается наращивание производственных мощностей получения олефинов по технологии "уголь в олефины" СТО, причем в качестве исходного сырья получения синтез-газа используется дешевый уголь, а не природный газ [98].

Во внутренней Монголии в области, примыкающей к Дальневосточному региону РФ в Baotou Shenhua корпорацией "Shenhua Group" в 2010 г. по проекту завершено строительство крупного нефтехимического комплекса, в основе которого реализованы проекты: 1) уголь в МЕГА метанол 2) уголь в ДМЭ, 3) уголь в бензин, 4) уголь в моторные топлива по способу Фишера-Тропша, 5) уголь в жидкое топливо, получаемое прямым его ожижением. На данном промышленном комплексе по процессу парокислородной конверсии должно производиться 12 млн м³/сутки метана, 1.83 млн т/год метанола, 0.6 млн т/год олефинов (процесс МТО), 0.3 млн т/год полиэтилена, 0.3 млн т/год полипропилена, очистка синтез-газа от H₂S хемосорбцией на цинковых поглотителях, а очистка от СО2 на абсорбционных установках метанолом при низкой температуре [98, 99]. К концу 2019 года в Китае было построено и введено в эксплуатацию 14 установок получения олефинов из метанола (DMTO), суммарной производительностью по этилену и пропилену 7.670 млн. т/год [100].

В настоящее время основные запасы нефти и газа в РФ сосредоточены в Северных и Арктических (Заполярных) регионах, что затрудняет строительство и эксплуатацию промышленных установок переработки углеводородов. В тоже время крупные месторождения угля сосредоточены в Южных регионах Восточной Сибири (Кузбасс, Алдан, Учуро-Амурский регион), уголь в них находится близко к поверхности земли, поэтому его добыча возможна открытым способом и, следовательно, будет недорогой.

Реализация процессов СТО (coal to olefins) в Восточных регионах РФ, располагающих большими запасами угля в областях южнее Станового хребта, будут высокорентабельными ввиду высокого качества угля, залегающего в них.

ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША (FTO)

В процессе FTO происходит конверсия метана в синтез-газ, который по реакции Фишера– Тропша превращается в углеводороды – легкие олефины и компоненты топлив. Катализаторами процесса Фишера–Тропша являются железо, кобальт, никель, рутений. Этот вариант является энергоемким и металлоемким, в первую очередь в отношении каталитического оборудования.

В Средней Азии (Узбекистан) по технологии Фишера—Тропша в июне 2022 года осуществлен пуск завода, производящего дизельное топливо (724 тыс. т/год), авиакеросин (307 тыс. т/год), нафту (437 тыс. т/год) и сжиженный газ (53 тыс. т/год) [101].

Для увеличения производительности процесса по ароматическим углеводородам и изопарафинам могут использоваться каталитические системы, включающие как катализатор Фишера-Тропша, так и цеолит типа MFI [9, 102]. Показана эффективность использования подобных каталитических систем в последовательно расположенных двух реакторах по сравнению с гибридным катализатором, размещенном в одном реакторе. В [102] олефины С2-С4 производятся из синтез-газа (CO + H_2) в двух реакторах. В первый реактор загружен катализатор Фишера-Тропша К/Fe-Cu/AlO_x, во второй реактор – катализатор крекинга H-ZSM-5 (SiO2/Al₂O₃ = 280). Следует отметить, что конверсия СО составила 95.8%, выход углеводородов – 63,8% при проведении реакций FTO и крекинга при температурах 300°С и 500°С соответственно, давлении 10 атм.

ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА (ОСМ)

Реакция окислительной конденсации (димеризации) метана является перспективным одностадийным способом получения этилена на основе природного газа [103–105].

Окислительная димеризация метана это реакция низкотемпературного парциального окисле-

571

ния метана в присутствии катализаторов. Наиболее перспективными являются катализаторы на основе цеолитов и оксидов кремния. При использовании катализаторов NaCl-Mn/SiO₂ удается достичь 40% конверсии метана при 80% селективности по этилену. Условия реакции: время контакта 1.0-9.0 с, температура 700-800°С, мольное отношение метан:воздух 0.4-0.8 [106]. Для проведения этого процесса разработаны конструкция каталитического реактора и условия его эксплуатации, позволяющие осуществлять получение низших олефинов в течение нескольких десятков минут. Показано, что в реакторе объема 20 см³, заполненном кварцевой насадкой при объемных скоростях газового потока 2000 ч⁻¹. отношении CH_4 /воздух = 0.55, температуре в реакторе до 650°С не происходит реакций образования этана и этилена. При температурах 750°С реакция протекает в отсутствии катализатора при конверсии метана 5% и селективности по этилену 70%, на выход продуктов реакции влияет температура смеси и время нахождения в реакторе. При 800° С и мольном отношении CH₄/воздух = 0.55 минимальное время контакта при котором образуется CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ составляет $\acute{6}$ с. При снижении времени контакта в этих условиях исчезают как продукты реакции (кроме метана), так и продукты глубокого окисления СО и СО₂.

Реализация подобных процессов в промышленности исключительно высокорентабельна, а целевые продукты олефины будут получены с низкой себестоимостью, так как реакторы дешевы и дополнительных затрат на проведение данных процессов не требуется.

ПРОЦЕСС ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ОЛЕФИНЫ С₂-С₅

Процесс дегидрирования легких алканов в олефины привлекает все большее внимание как альтернативный экономически эффективный промышленный способ получения олефинов [1-5, 107]. Проводятся многочисленные исследования в области разработки новых эффективных каталитических систем окислительного и неокислительного дегидрирования алканов С2-С5 [1-3, 108–115], разработке кинетических и реакторных моделей, моделированию процессов дегидрирования алканов С2-С5 с целью установления оптимальной загрузки катализаторов в реакторы, оптимальной конструкции каталитических реакторов проведения процесса и оптимальных режимов работы реакторного оборудования [116-123]. Ежегодно публикуются свыше 300 научных статей в высокорейтинговых журналах, посвященных данной проблеме [8-11, 18]. К настояшему времени установлены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования и синтезированы высокоактивные и селективные каталитические системы, которые в будущем могут быть успешно внедрены в промышленное производство [1, 2, 108-115, 117, 124-134].

Термодинамический анализ процессов получения олефинов дегидрированием пропана

Процесс дегидрирования легких алканов C_2-C_5 традиционно проводится при температурах 550–700°С и давлении атмосферном, выше и ниже атмосферного. Равновесная конверсия легких алканов при этих условиях не превышает 50% при достаточно высокой селективности по алкенам, которая составляет около 90%. Равновесная конверсия легких алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле и разветвленности алканов ($C_2 < C_3 < C_4 < i-C_4$).

При проведении процесса дегидрирования легких алканов C_2-C_5 в каталитических реакторах, протекают химические реакции дегидрирования и крекинга алканов, гидрирования алкенов и коксообразования (на примере процесса дегидрирования пропана в пропилен):

$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	$\Delta H^0_{298} = 124.3$ кДж/моль
$C_3H_8 + H_2 = C_2H_6 + CH_4$	$\Delta H_{298}^0 = -55.0 \text{ кДж/моль}$
$\mathbf{C}_3\mathbf{H}_8 = \mathbf{C}\mathbf{H}_4 + \mathbf{C}_2\mathbf{H}_4$	$\Delta H_{298}^0 = 81.3$ кДж/моль
$\mathbf{C}_2\mathbf{H}_4 + \mathbf{H}_2 = \mathbf{C}_2\mathbf{H}_6$	$\Delta H_{298}^0 = -136.3 \text{ кДж/моль}$
$C_3H_8 = 3C + 4H_2$	$\Delta H_{298}^0 = 497.7 \ \mathrm{кДж/моль}.$

При добавлении пара в реакторе протекают реакции парового риформинга алканов и реакция паровой конверсии оксида углерода:

 $C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2$ $\Delta H^0_{298} = 103.9 \text{ кДж/моль}$ $C_3H_6 + 3H_2O = 3CO + 6H_2$ $\Delta H^0_{298} = 373.4 \text{ кДж/моль}$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $\Delta H^0_{298} = -41.2 \text{ кДж/моль}.$

Установлено, что добавление пара способствует снижению коксообразования и увеличению длительности межрегенерационного пробега катализатора. Однако в присутствии пара протекают реакции риформинга алканов и алкенов, а также реакция паровой конверсии оксида углерода. Добавление водорода препятствует коксообразованию, но из-за разбавления реакционной смеси приводит к уменьшению равновесной концентрации алкенов.

Термодинамический анализ реакции дегидрирования пропана в пропилен представлен на рис. 5–7. Приведены зависимости изменения энергии Гиббса, констант равновесия целевой и побочных реакций, а также равновесная конверсия пропана от температуры реакции при различных давлениях.

Установлено, что основные проблемы при проведении реакций дегидрирования легких алканов на различных катализаторах заключаются в быстром закоксовывании катализаторов, их невысокой активности и селективности, а также необходимости проведения частых регенераций катализатора. Поэтому разработка новых высокоэффективных катализаторов производства олефинов из легких алканов является исключительно актуальной проблемой. При этом особый интерес представляют катализаторы, в которых процесс окислительного дегидрирования проводится не кислородом воздуха, а кислородом, внедренным в решетку катализатора, что позволяет существенно повысить срок эксплуатации промышленных катализаторов.

Промышленные каталитические процессы дегидрирования легких алканов

Известны промышленные процессы дегидрирования легких алканов: Catofin (ABB Lummus) [1, 2, 124–127], Oleflex (UOP) [1, 3, 128, 129], STAR (Uhde) [1, 3, 130, 131], FBD-4 (Snamprogetti и Yarsintez) [1, 3] и PDH (Linde-BASF) [1, 3, 132]. В последние годы разработаны новые технологии процесса дегидрирования легких алканов: ADHO (China University of Petroleum), FCDh (Dow Chemical) [1, 133], K-PRO (KBR) [1, 134]. Следует также отметить, что на большинстве промышленных предприятий используются технологии Catofin (ABB Lummus) или Oleflex (UOP).

Каталитические процессы дегидрирования легких алканов проводятся при температурах 550–700°С, давлениях 0.2–6 атм, объемных скоростях подачи сырья 0.5–13 ч⁻¹ в реакторах со стационарными, псевдоожиженными или движущимися слоями катализатора. При проведении процесса дегидрирования легких алканов при повышенных температурах увеличивается скорость протекания побочных реакций крекинга легких алканов, что приводит к закоксовыванию

катализаторов, уменьшению их активности и длительности межрегенерационной эксплуатации.

Условия проведения известных промышленных процессов получения легких алкенов (этилена, пропилена, бутилена) и срок службы катализаторов, представлены в табл. 3.

Дегидрирование алканов C_3-C_4 по технологии **Catofin (ABB Lummus)** представляет непрерывный каталитический процесс. Свыше 30 промышленных установок в мире используют технологию Catofin для производства пропилена, *н*-бутилена и изобутилена дегидрированием пропана, *н*-бутана и изобутана, а также для производства бутадиена. В настоящее время по технологии Catofin действуют девять заводов дегидрирования пропана в пропилен, производительностью свыше 5 млн т пропилена/год, шесть заводов по технологии Catofin дегидрирования изобутана в изобутилен, производительностью свыше 3 млн т изобутилена/год и два завода совместного производства пропилена и изобутилена [124].

Реакторный блок процесса Catofin состоит из 3-8 параллельно работающих горизонтальных адиабатических реакторов со стационарными слоями катализатора, в которых протекают пронессы легидрирования/регенерации/очистки. причем для завершения одного полного цикла требуется 15-30 мин. Режим работы каталитического реактора: дегидрирование (12 мин), очистка (3 мин), регенерация (12 мин), очистка (3 мин) [3, 124, 125]. Тепло, накопленное на стадии регенерании катализатора, используется в лальнейшем на стадии проведения эндотермической реакции дегидрирования алканов. Температура проведения процесса составляет 560-650°С, давление 0.2-0.5 атм, расход сырья менее 1 ч⁻¹. Реакцию проводят при давлениях ниже атмосферного для того, чтобы увеличить конверсию исходного сырья и выход олефинов.

На рис. 8 представлена принципиальная схема процесса дегидрирования пропана по технологии Catofin. Установка получения легких олефинов Catofin включает реакторный блок и блок разделения продуктов реакции. Непрерывность работы установки достигается за счет параллельно работающих реакторов.

Сырьевой поток пропана смешивается с потоком пропана, поступающем из куба колонны стабилизации 10, испаряется в 4, подогревается в печи 1 до температуры реакции и подается в реакторы 2, работающих в режимах: реакция(2b)/регенерация(2c)/очистка(2a). Продуктовый поток газа после охлаждения компримируют в 6 и направляют в секцию разделения 11, 12, где происходит разделение инертных газов, водорода и легких углеводородов от сжиженных продуктов реакции. Этан, пропан и пропилен направляются в секцию очистки продуктового потока: деэтанизатор 9 и колонну стабилизации 10. Непрореагировавший пропан рециклом возвращается в реакторы де-



Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса целевой и побочных реакций от температуры



Рис. 6. Зависимость константы равновесия целевой и побочных реакций от температуры

гидрирования 2. Воздух для регенерации катализатора подогревают в 15 и пропускают через слой катализатора в реакторе 2с. Выжигание кокса сопровождается разогревом катализатора до температуры, при которой можно начинать подачу сырья. По окончании регенерации катализатора реактор вакуумируют и готовят к следующему рабочему циклу.

Катализатор для процесса Catofin на основе оксида хрома, промотированного щелочными

металлами Na или K фирмы Clariant имеет следующий состав: K(Na)(1-2 мас. %)-CrO_x(18-20 мас. %)/Al₂O₃. Срок эксплуатации катализатора составляет 2–3 года, затем происходит замена отработанного катализатора [124].

Также Clariant разработан теплогенерирующий металлооксидный материал HGM на основе оксида меди, нанесенного на альфа-оксид алюминия или на алюминат кальция, для повышения селективности по олефинам и выхода продуктов



Рис. 7. Зависимость равновесной конверсии пропана от температуры при различных давлениях

на установках Catofin. Металлооксидный материал HGM загружается в слой катализатора, в котором подвергается окислению и восстановлению в ходе цикла, при этом выделяется тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции дегидрирования. Кроме того, предлагается использовать два алюмохромовых катализатора, отличающихся химическим составом и активностью. Катализатор лобового слоя содержит 5–25 мас. % Cr_2O_3 и 0.1–1.0 мас. % ZrO₂. Второй катализатор содержит меньше хрома и дополнительно модифицирован Ni и/или Pt. [1, 125, 126].

Преимуществом процесса Catofin являются высокая селективность по олефинам 88-89% (>88% для пропана и >89% для изобутана) и высокая конверсия алканов C₃-C₄ 48-65% (>45% для пропана и >53% для изобутана); отсутствие рециркуляции водорода или пара: использование недорогого катализатора, не содержащего благородные металлы; низкие расходные нормы по сырью; щелочная очистка (отсутствие работы с хлором); легкость масштабирования установки (производительность 1 линии составляет свыше 1000 кт пропилена и изобутилена в год). К недостаткам относится цикличный режим процесса и необходимость дополнительных затрат для обеспечения непрерывной работы, а также токсичные соединения хрома в составе катализатора.

В 2020 г. Clariant анонсировала строительство нового завода по производству катализаторов для процесса дегидрирования пропана в пропилен Catofin в г. Цзясин (Jiaxing), провинция Чжэцзян (Zhejiang), Китай. Окончание строительства завода и выход на полные производственные мощности планируется к 2022 г. [127].

Другим крупнотоннажным промышленным процессом получения пропилена и изобутилена дегидрированием пропана и изобутана является процесс Oleflex (UOP). Установка получения легких олефинов Oleflex включает три основных блока: реакторный блок, блок непрерывной регенерации катализатора и блок разделения продуктов реакции. Таким образом, установка Oleflex состоит из последовательно работающих 3-4 вертикальных адиабатических реакторов радиального типа с движущимся слоем сферического полиметаллического катализатора K(Na)Pt-Sn/Al₂O₃, теплообменников для нагрева исходного сырья и межступенчатого нагрева продуктового потока газа, блока регенерации катализатора и блока разделения продуктов реакции. В качестве разбавителя используется водородсодержащий газ (ВСГ). Процесс Oleflex проводится при давлении 1-3 атм, температуре 525–705°С, расходе сырья (WHSV) 4–13 ч⁻¹. Срок эксплуатации катализатора составляет 1-3 года. Восстановление активности катализатора происходит в установке непрерывного действия (CCR) путем обработки катализатора смесью хлор-воздух. Восстановленный катализатор вводится в первый реактор, причем продолжительность цикла составляет 5-10 дней [3, 128]. На установках Oleflex производятся пропилен, изобутилен и олефины C_3/C_4 .

Принципиальная схема процесса по технологии Oleflex, представлена на рис. 9.

Сырьевой поток пропана и газ рецикла смешиваются с водородсодержащим газом (ВСГ), нагревается в теплообменнике 1, затем печи 2 и проходит систему последовательно расположенных реакторов радиального типа 3 с движущимся слоем катализатора и промежуточным подогре-
K-PRO [134]	KBR	Реактор с псевдо- ожиженным слоем катализатора	c	I	≈600	1.5		I	Непрерывная регенерация	46	≈45	87-90
FCDh [133]	Dow Chemical Company	Реактор с псевдо- ожиженным слоем катализатора	Сланцевый газ, С ₂ –С ₃	Pt-Ga-K-/Si-Al ₂ O ₃	≈600	1.0		N_2	Непрерывная регенерация	1	≈45	≈93
ADHO [1]	China University of Petroleum	Реактор с псевдо- ожиженным слоем катализатора	C ₃ /C ₄	Смешанные оксиды	200–650	I	1 - 10	Нет	Непрерывная регенерация	I	≈50	06≈
STAR [130, 131]	UHDE	Трубчатый реактор со стационарным слоем катализа- тора и адиабати- ческий оксиреак- тор	Алканы С ₃ –С ₄	Pt-Sn/ZnAl ₂ O ₄ / CaO–Al ₂ O ₃	480–620	5-6	0.5 - 10	Пар	Реакция 6 ч, регенерация 2 ч	>5	≈35	80—90
FBD-4 [1, 3]	Snamprogetti u Yar- sintez	Реактор с псевдо- ожиженным слоем катализатора	Алканы С ₃ –С ₄	CrO _x /Al ₂ O ₃	550-600	1.1–1.5	Ι	Нет	Непрерывная регенерация	'	45-50	8085
PDH [132]	Linde-BASF	Трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора	Алканы С ₃ –С ₄	Pt-Sn/ZrO ₂	550-650	>1	-	Нет	Реакция 6 ч, регенерация 3 ч	>2	40-45	56
Oleflex [128]	UOP	Реактор с движу- щимся слоем ката- лизатора	Алканы С ₃ –С ₄	K(Na)(0–1%)– Pt(<1%)–Sn (1– 2%)/ Al ₂ O ₃	525-705	1-3	4-13	H ₂	Непрерывная работа 5–10 дней	1–3	30 - 40	8858
Catofin [124–127]	ABB& Lummus	Адиабатический реактор со стацио- нарным слоем катализатора	Алканы С ₃ –С ₄ (пропан, изобутан или С ₃ /С ₄)	K(Na) (1–2%)– CrO _x (18–20%)/ Al ₂ O ₃ Clariant	560-650	0.2-0.5	<1	Нет	Дегидрирование/ регенерация/ очистка Продолжитель- ность полного цикла 15—30 мин	2—3 года	4550	>88 для пропана, >89 для изобутана
Процесс	Разработчик технологии	Конструкция реактора	Chipbe	Катализатор	T, ^o C	P, atm	WHSV, 4 ⁻¹	Газ-разбавитель	Режимы работы реакторного узла	Срок службы катализатора	Конверсия,%	Селективность, %
	O O Catofin [124–127] Oleflex [128] PDH [132] FBD-4 [1, 3] STAR [130, 131] ADHO [1] FCDh [133] K-PRO [134]	Процесс Catofin [124-127] Oleflex [128] PDH [132] FBD-4[1, 3] STAR [130, 131] ADHO [1] FCDh [133] K-PRO [134] Разработчик ABB& Lummus UOP Linde-BASF Snamprogetti и Yar- UHDE China University of Dow Chemical KBR технологии Texнологии UOP Linde-BASF Snamprogetti и Yar- UHDE Petroleum Company	Процесс Catofin [124–127] Oleflex [128] PDH [132] FBD-4 [1, 3] STAR [130, 131] ADHO [1] FCDh [133] K-PRO [134] Разработчик ABB& Lummus UOP Linde-BASF Snamprogetti u Yar- UHDE China University of Dow Chemical KBR технологии ADHO [1] FCDh [133] KIR Etroleum Company Конструкция AJuadaTurteckuň Peakrop c JBu Xy- Tpy6чатый peakrop Peakrop c ncebuo- Peakro	Процесс Catofin [124–127] Oleftex [128] PDH [132] FBD-4[1, 3] STAR [130, 131] ADHO[1] FCDh [133] K-PRO[134] Разработчик ABB& Lummus UOP Linde-BASF Snamprogeti u Yar- UHDE Petroleum Company Конструкция Ациабатический Peakrop с движу- Tpyбчатый реакrop Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Разработчик Ациабатический Peakrop с движу- Tpyбчатый реакrop Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Разлизатора Ациабатический Peakrop с движу- Tpyбчатый реакrop Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Peakrop с псевдо- Реактора Алиабатический Peakrop с девдо- Topo и ациабати- Peakrop с псевдо- Peakrop c псевдо- Peakrop с псевдо- Peakrop c псевдо-	IDDUCC Catofin [124-127] Obefrex [128] PDH [132] FBD-4 [1,3] STAR [130, 131] ADHO [11] FCDh [133] K-PRO [134] Pappa6orunx ABB& Lummus UOP Linde-BASF Snamprogetti v Yar- UHDE China University of Dow Chemical K-PRO [134] K-PRO [134] Pappa6orunx ABB& Lummus UOP Linde-BASF Snamprogetti v Yar- UHDE Petroleum Dow Chemical KBR Kentrykuns Annökmrutecknik Peakropo corauno- Lunwe scioew kara- corauno- Top for anno- Petroleum Company Kentrykuns Annökmrutecknik Peakropo corauno- Lunwe scioew kara- corauno- Top for anno- Petroleum Company Kentrykuns Anname Coore Anname scioew kara- corauno- Peakropo crecuto- Poor P	ThouceCauofin [124–127]Oleflex [128]PDH [132]FBD-4[1,3]STAR [130, 131]ADH0[1]FCDh [133]K-PR0[134]PapaforuuxABB& LummusUOPLinde-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEChina University ofDow ChemicalKBRRwnerpyuurusAzmafarruvexuitPearrop curauno-Inide-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEChina University ofDow ChemicalKBRKwnerpyuurusAzmafarruvexuitPearrop curauno-Inide-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEChina University ofDow ChemicalKBRKwnerpyuurusAzmafarruvexuitPearrop curauno-Inide-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEPerrobumCompanyKwnerpyuurusAzmafarruvexuitPearrop curauno-Inide-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEPerrobumCompanyKwnerpyuurusAzmafarruvexuitPearrop curauno-Inite-BASFSnamprogetti t Yar-UHDEPerrobumPearrop cureuxo-KwnerpyuurusAzmafarruvexuitInite-CovInite-CovAzwatuniarrop aRestrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-KwnerpyurusArmanus crockInite-CovArmanusarrop aRestrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-LopheArmanusarrop aRestrom antanafarru-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-LopheArmanusarrop aRestrom antanafarru-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Pearrop cureuxo-Lophe	TipoleceCalofin [124-127]Oleflex [128]PDH [132]FBD-4[1.3]FAD [13]ADHO [1]FCDh [13]K-PRO [134]PayafoorumABB& LummusUOPLinde-BASFSnampogetti n Yar-UHDEChina University ofDow ChemicalKuRRevolucioniABB& LummusUOPLinde-BASFSnampogetti n Yar-UHDEChina University ofDow ChemicalKBRKoverpysuusAundámivecculiPearcop canauco-Iniversity ofDow ChemicalDow ChemicalKBRKoverpysuusAundámivecculiPearcop canauco-Iniversity ofDow ChemicalCompanyKBRKoverpysuusAundámivecculiPearcop canauco-Iniversity ofDow ChemicalPearcop canauco-RevolucioniManaropacorauno-corauno-Iniversity ofDow ChemicalPearcop canauco-RevolucioniManaropacorauno-initezacorauno-Tow ManaropaConouro-Pearcop caneuro-RevolucioniManaropacorauno-Initezacoreon warranisaropacorauno-Pearcop caneuro-Pearcop caneuro-RevolucioniManarofacoreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropaRamarofaRevolucioniManarofacoreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropaRamarofaRopomiu, usoformatiRoboCoo_4/3,03,coreon warranisaropacoreon warranisaropacoreon warranisaropaRamarofa	ThouseCuotin [12+127]Otelrer [124]DOH [138]PDH [132]FBD-1 [1,3]STAR [130, 13]ADH0 [1]FCDh [133]K-PR0 [134]PaysforurusABB& LummusUOPLinde-BASFSnamprogetti Yar- SintezUHDEChinu University of SintezDow Chemical RetrontemKBRKonerpyxunsAlmB& LummusUOPLinde-BASFSnamprogetti Yar- SintezUHDEChinu University of SintezDow Chemical RetrontemKBRKonerpyxunsAundarrivecxultPearcop canuou- nuncei cuown kara- neuron and marriversityPearcop canuou- nuncei cuown kara- nuncei cuo	ThouseTadin [12+1.21]Oeffer [128]PDH [123]FBD-4[1.3]STAR [13,1]ADHO [1]FCDh [13]K-PRO [134]PaynőrounAB& LummaUOPLinde-BASFSnanpogetit Xra-UHDEPeartop tresuoPeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-KoterpystusAB& LummaUOPLinde-BASFSnanpogetit Xra-UHDEPeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-KoterpystusAbañamesztiPeartop cumazoPeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-percojaAnañamezcoAnañamezcoAnañamezcoPeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-percojaAnañamezcoAnañamezcoAnañamezcoCompanyPostopat anañamoCompanytapea da nationarizoAnañamezcoAnañamezcoAnañamezcoConvalatina-Peartop tresuo-tapea da nationarizoAnaña Cy-CiAneina Cy-CiAneina Cy-CiAneina Cy-CiPercondin excipeasetapea da nationarizoAnoina trasferPercondin excipeasePeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-tapea da nationarizoAnoina trasferPercondin excipeasePeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-tapea da nationarizoAnaina Cy-CiAneina Cy-CiAneina Cy-CiAneina Cy-CiPercondin excipeasePeartop tresuo-tapea da nationarizoPercondin excipeasePeartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-Peartop tresuo-tapea da nationarizoAneina Cy-Ci </td <td>ItematicalCardin (124-127)Oeffree (128)PDH (123)FBD-1(1,3)STAR (13,1,1)ADHO (111)FCD (133)K-FPO (134)PayelorencePayelorenceABBA LharmassUOPLinde-BASFSamposetti r'Air-UHEChaina University ofDow ChainalKBBAReverporumAnbal LinamasUOPLinde-BASFSamposetti r'Air-UHEChaina University ofDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianJoneson contrantmost controlmost controlMasterDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianControlmost controlmost controlMasterDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianControlmost controlmost controlmost controlMasterKoverporControlmost controlmost controlmost controlmost controlMasterKopenAntana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4KopenControlMost controlmost controlmost controlmost controlmost controlMost controlKopenControlMost controlmost controlmost controlmost controlMost controlMost controlKopenMost controlMost controlmost controlmost controlmost controlMost controlKopenMost controlMost controlMost controlmost controlMost controlMost controlKopenMost controlMost controlM</td> <td>Thene:Curlen (124-12)Orther (13)FPD-4 (1.3)FPD-4 (1.3)STAR (13), 101FCD(113)FCD(113)K-PRO(13)PrepriorMBK LammaOPDPInde-BAFSampregetur Ya.UDPrecipe currentsPrecipe cure</td> <td>Theorecondit[3-12]Optica[33]FBD-1[1,3]FBD-1[1,3]FAD-1[1,3]FCD [13]FCD [13]</td>	ItematicalCardin (124-127)Oeffree (128)PDH (123)FBD-1(1,3)STAR (13,1,1)ADHO (111)FCD (133)K-FPO (134)PayelorencePayelorenceABBA LharmassUOPLinde-BASFSamposetti r'Air-UHEChaina University ofDow ChainalKBBAReverporumAnbal LinamasUOPLinde-BASFSamposetti r'Air-UHEChaina University ofDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianJoneson contrantmost controlmost controlMasterDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianControlmost controlmost controlMasterDow ChainalKBBAKoverporumAnbal ArianControlmost controlmost controlmost controlMasterKoverporControlmost controlmost controlmost controlmost controlMasterKopenAntana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4Antana Cy-C4KopenControlMost controlmost controlmost controlmost controlmost controlMost controlKopenControlMost controlmost controlmost controlmost controlMost controlMost controlKopenMost controlMost controlmost controlmost controlmost controlMost controlKopenMost controlMost controlMost controlmost controlMost controlMost controlKopenMost controlMost controlM	Thene:Curlen (124-12)Orther (13)FPD-4 (1.3)FPD-4 (1.3)STAR (13), 101FCD(113)FCD(113)K-PRO(13)PrepriorMBK LammaOPDPInde-BAFSampregetur Ya.UDPrecipe currentsPrecipe cure	Theorecondit[3-12]Optica[33]FBD-1[1,3]FBD-1[1,3]FAD-1[1,3]FCD [13]FCD [13]

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ

575



пропан на рецикл

Рис. 8. Схема установки Catofin (CB&Lummus) дегидрирования пропана 1– печь, 2а – реактор на очистке, 2b – ректор на потоке, 2с – реактор на повторном нагреве, 3, 4, 14 – теплообменники, 5, 7, 13 – холодильники, 6 – компрессор, 8 – испаритель, 9 – деэтанизатор, 10 – колонна стабилизации, 11 – низкотемпературная секция, 12 – короткоцикловая адсорбция, 15 – воздухонагреватель [124].

вом газового потока в печах 2. Продуктовый поток после последнего реактора охлаждается в теплообменнике и поступает в секцию разделения и стабилизации: продуктовый поток сжимается в компрессоре 5, поступает в осушитель 6, затем в узел 7 криогенного выделения ВСГ (93-95% об. H_2), проходит сепаратор 8, турбоэкспандер 9, а отделенная в сепараторе 8 жидкая фаза направляется на установку селективного гидрирования ацетилена и диолефинов (процесс SHP) до содержания их в продуктах реакции менее 5 ррт, после которой продуктовый поток проходит деэтанизатор 11, в котором отделяются легкие углеводороды и колонну стабилизации 12 выделения целевого продукта реакции пропилена. Непрореагировавший пропан после колонны стабилизации 12 смешивается с исходным сырьевым потоком пропана, водородсодержащим газом и поступает в первый реактор синтеза пропилена. Часть ВСГ из секции разделения 7 возвращается на стадию дегидрирования, а избыток газа выводится с установки. Выход водорода составляет приблизительно 3.6 мас. % на свежее сырье. Катализатор перемещается из реактора в реактор, проходит регенератор 4 и возвращается в первый каталитический реактор.

Преимущества процесса Oleflex: конверсия 30–40%, селективность по олефинам свыше 85% при чистоте продукта 99.5–99.8 мас. %, низкие эксплуатационные и капитальные затраты, высокая активность, стабильность и длительность

эксплуатации катализатора, непрерывность процесса и возможность замены катализатора без остановки производства [128, 129].

Установки Oleflex легко интегрируются с установками алкилирования углеводородов для производства высокооктановых компонентов топлив, или димеризации изобутилена с последующим гидрированием для производства изооктана. Комбинированный процесс называется UOP Indirect alkylation process InALk.

Процесс парового риформинга **STAR** – steam active reforming разработан фирмой Philips Petroleum Company, в 1999 году права перешли к фирме Uhde. По данной технологии производится пропилен, изобутилен и водород высокой чистоты (побочный продукт) [130, 131].

Установка STAR включает (рис. 10): блок подготовки сырья, реакционный блок и блок разделения продуктов реакции. Исходное сырье направляется в блок подготовки сырья для отделения тяжелых компонентов и возможных примесей. Далее сырье (пропан или изобутан) нагревается, смешивается с технологическим паром и подается в трубы парового риформера с внешним обогревом, заполненные катализатором. Продуктовый поток после первого реактора охлаждается. Тепло продуктового потока используется для нагрева потока сырья и генерации пара высокого давления. Пар, содержащийся в технологическом газе, конденсируется, а тепло рекуперируется путем нагрева ректификационных колонн в блоке



Рис. 9. Схема установки Oleflex (UOP) дегидрирования пропана 1– теплообменник, 2 – печи, 3 – каталитические реакторы, 4 –установка непрерывной регенерации катализатора, 5 – компрессор, 6 – осушитель газа, 7 – узел выделения водорода, 8 – сепаратор, 9 –турбоэкспандер, 10 – установка селективного гидрирования ацетилена и диолефинов (процесс SHP), 11– деэтанизатор, 12– колонна стабилизации [128].

фракционирования. Сухой газ сжимается, частично конденсируется, причем жидкая фаза направляется в блок фракционирования, а газовая фаза в блок разделения газа. В криогенном процессе удаляются неконденсирующиеся вещества. При использования короткоцикловой адсорбции КЦА возможно получение водорода высокой чистоты. Блок фракционирования включает отпарную колонну для удаления легких неконденсирующихся веществ и колонну стабилизации, которую используют для отделения продуктового потока пропилена (изобутилена) от непрореагировавшего пропана (или изобутана). Непрореагировавшие легкие алканы (пропан или изобутан) направляются в блок подготовки сырья.

Принципиальная схема процесса дегидрирования алканов C_3-C_4 по технологии STAR (Uhde), представлена на рис. 11.

Процесс проводится в двухреакторной схеме, состоящей из последовательно работающих каталитических реакторов — трубчатой печи с неподвижным слоем катализатора (конвертер Uhde) и потолочными горелками для сжигания топлива, а также второго адиабатического окси-реактора (аналог вторичного конвертера Uhde), в который подается парокислородная смесь для избирательного сжигания части образовавшегося в первом реакторе водорода, и поддержания необходимого температурного режима проведения эндотермической реакции дегидрирования алканов C₃-C₄. Реакция проводится в интервале давлений 4–9 атм, температур 480-620°С, расхода сырья (WHSV) $0.5-10 \, \text{ч}^{-1}$. После рекуперации тепла (вырабатывается пар высокого давления, подогревается исходное сырье и кипятильники колонн секции фракционирования) продуктовый газ компримируют, выделяют целевой продукт олефины (пропилен или изобутилен) от непрореагировавших парафинов (С₃ или С₄) и легких продуктов крекинга. Пар, подаваемый в каталитические конвертеры Uhde, используется в качестве разбавителя для снижения парциального давления реагентов, достижения высокой конверсии алканов С₃-С₄ и высокой селективности по олефинам. Так, например, конверсия пропана составляет 30-40% при селективности по пропилену 80-90%. Кроме того, добавление пара способствует снижению скорости коксообразования на катализаторе, тем самым увеличивается время цикла от нескольких минут до нескольких часов. Сжигание водорода обеспечивает тепло, необходимое для дополнительной конверсии пропана. Для поддержания активности катализатора требуется периодическая регенерация катализатора. Поскольку катализатор должен быть стабильным в присутствии пара, используется полиметаллический катализатор на основе платины, промотированный кальцием и алюминатом цинка Pt-Sn/ZnAl₂O₄/CaO(Mg)-Al₂O₃. Катализатор показывает высокую селективность при конверсии пропана близкой к равновесной. Продолжительность цикла работы катализатора в



Рис. 10. Схематическое представление процесса STAR (Uhde) дегидрирования алканов C_3-C_4 [130].

процессе дегидрирования 6 ч до процесса его регенерации. Время цикла составляет не менее 8 ч: 6 ч процесса и 2 ч времени регенерации. Регенерация катализатора осуществляется за счет выжигания кокса с поверхности катализатора и повторного окисления металла воздухом. Срок службы подобного катализатора составляет более 5 лет.

Преимуществом технологии STAR (UhDe) является использование реакторов со стационарными слоями катализаторов, отсутствие движущегося слоя катализатора и клапанов горячего переключения, это обеспечивает надежную работу установки. Кратчайшее время пуска и останова реактора в случае аварийной ситуации; более короткий перезапуск из "горячего резерва" [1, 130, 131].

Процесс дегидрирования легких парафинов в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора (**FBD** – Fluidized Bed Dehydrogenation) paspa6oтан Snamprogetti и Yarsintez. Реакция дегидрирования алканов проводится в интервале давлений 1.1-1.5 атм, температур 550-600°С на катализаторе CrO_x/Al₂O₃, промотированного щелочными металлами [1, 3]. Конверсия алканов составляет 45-50% при селективности по алкенам 80-85% (табл. 3). Тепло, необходимое для проведения реакции дегидрирования, обеспечивается нагреванием катализатора в регенераторе до температур выше 700°С. Катализатор непрерывно циркулирует из реактора в регенератор в котором выжигается кокс, осажденный на катализаторе (рис. 12). Однако в связи с тем, что количество кокса невелико, в регенераторе сжигается дополнительное топливо для поддержания необходимого температурного режима в реакторе дегидрирования алканов.

Основными преимуществами технологии FBD является изотермический режим проведения процесса в результате интенсивного перемешивания в реакторах с кипящим слоем катализатора, что способствует интенсификации процессов массо- и теплопередачи. Однако необходима разработка устойчивых к истиранию в кипящем слое катализаторов.

Процесс **PDH (Linde-BASF)** проводят на установке дегидрирования легких парафинов, состоящей из трех параллельно работающих трубчатых реакторов (двумя в режиме дегидрирования и одного в режиме регенерации катализатора) со стационарными слоями катализатора Pt-Sn/ZrO₂ при температурах 550–650°С, давлении >1 атм. Поток сырья разбавляется паром, а смесь воздуха и пара используют для регенерации катализатора, и реактор продувают до и после стадии регенерации [132]. При этом продолжительность реакции 6 часов, регенерации катализатора 3 ч. Селективность по пропилену составляет свыше 90% при конверсии сырья 40-45%. Срок службы катализатора составляет свыше 2 лет.

В Китайском Университете Нефтехимии (the China University of Petroleum) разработана новая технология дегидрирования C_3/C_4 (ADHO) в 2016 г., которая прошла промышленную апробацию в Shandong Hengyuan Petrochemical Company Limited. Для проведения процесса используется реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. Процесс проводится при температурах 500–650°С, расходе сырья 1–10 ч⁻¹. При этом достигается конверсия пропана около 50% при селективности по пропилену свыше 90% [1].

В 2016 г. Dow Chemical Company заявила о разработке новой технологии каталитического дегидрирования (FCDh) в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, которая может быть эффективно использована для переработки сланцевого газа. Процесс проводится при температуре 600°С и давлении 1 атм на катализаторе Pt-Ga-K/Si-Al₂O₃, при этом достигается селективность по пропилену 93%, при конверсии про-



Рис. 11. Схема установки STAR (Uhde) дегидрирования алканов C_3-C_4 . 1– печь риформинга STAR, 2– реактор окислительной конверсии алканов, 3, 4, 5 – теплообменники, 6- подогреватель сырья, 7 – паровой барабан, 8 – осушитель газа, 9 – компрессор сырого газа [131].

пана 45%. Преимуществом разработанной технологии является сокращение капитальных затрат, а также сокращение затрат энергии на производство 1 т пропилена, сокрашение выбросов диоксида углерода по сравнению с традиционными промышленными процессами. Кроме того, сокрашается время транспортировки дезактивированного катализатора между реакторным блоком и блоком регенерации катализатора. Разработанная конструкция реактор/регенератор катализатора позволяет при необходимости легко масштабировать процесс до достижения требуемой производительности процесса. В 2019 г. Dow Chemical Сотрапу объявила о реализации запатентованной технологии каталитического дегидрирования в псевдоожиженном слое (FCDh) на одной из установок крекинга смешенного сырья в Плакемине, штат Луизиана [133].

В 2019 г. **КВ** сообщила о новом процессе дегидрирования пропана в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора **К-РRO**, а в 2020 г. выиграла первый коммерческий контракт на но вую технологию дегидрирования пропана К-РRO для строительства завода по производству пропилена, мощностью 600000 т/год в Азии. Ввод установки в эксплуатацию запланирован на 2023 г. [134]. Технология К-PRO основана на использовании реактора каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем Orthoflow от KBR (промышленный процесс К-СОТ). Разработан новый катализатор дегидрирования пропана, не содержащий хром и драгоценные металлы. Процесс проводится при температуре 600°С и давлении 1.5 атм при этом достигается конверсия пропана 45% при



Рис. 12. Схема установки FDB (Snamprogetti и Yarsintez) дегидрирования алканов C_3-C_4 [3].

селективности по пропилену 87—90%. Используется непрерывная регенерация катализатора [1, 134].

В промышленности в настоящее время, в основном реализованы технологии Catofin и Oleflex. Используемые промышленные катализаторы процессов нуждаются в дальнейшем усовершенствовании и разработке.

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Среди известных катализаторов конверсии легких алканов в олефины перспективны цеолитсодержащие катализаторы. Зарубежными фирмами синтезируются с начала 70-х годов прошлого века высококремнистые цеолиты типа ZSM-5, ZSM-11 и т.п. В РФ получены их аналоги ЦВК, ЦВМ, ЦВН, ультрасил. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

В каталитических реакциях цеолиты используются с промоторами. Их условно можно разделить на две категории. К первой относятся благородные металлы (Pt, Rh, Pd), ко второй – элементы I, II, III групп Периодической таблицы (Cu, Zn, Cd, Ga, ...). Наибольшей промотирующей активностью обладают Ga³⁺, Zn²⁺. Они чаще всего используются зарубежными фирмами при синтезе промышленных катализаторов.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по разработке эффективных катализаторов дегидрирования легких алканов. Наиболее широко используются катализаторы на основе Pt, оксидов хрома, ванадия, молибдена, галлия, индия, циркония и железа [1–3].

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Катализаторы на основе Pt являются эффективными катализаторами дегидрирования легких алканов. В промышленном процессе Oleflex фирмы UOP используется Pt-содержащий катализатор K(Na)-Pt-Sn/Al₂O₃ в реакторе с движущимся слоем катализатора. Большое число исследований посвящено разработке новых активных, селективных и стабильных каталитических систем на основе платины [1–6, 135–155].

В качестве промоторов Pt-содержащих катализаторов чаще всего используются Sn [135], Zn [136, 137], Cu [138, 139], Co [140], Ce [140], Ge [141], Ga [142], In [143, 144], Fe [145], Mn [146] и др. Показано, что дисперсность и стабильность частиц платины на поверхности носителя оказывают влияние на каталитические свойства Pt-содержащих катализаторов. Высокая дисперсность частиц Pt обеспечивает доступность активных центров для протекания каталитической реакции дегидрирования легких алканов, а хорошая стабильность частиц Pt препятствует их спеканию при жестких условиях синтеза и позволяет

значительно увеличить срок службы каталитических систем.

Установлено, что дисперсность и стабильность Pt частиш непосредственно связана с взаимодействием металл-носитель. Известно, что сильное взаимолействие металл-носитель может значительно облегчить диспергирование частиц платины на носителе, позволит равномерно распределить малые кластеры платины по поверхности носителя и уменьшить подвижность частиц платины при жестких условиях синтеза, что затруднит агломерацию частиц платины на носителе при проведении каталитической реакции [135-146]. Эффективными носителями катализаторов дегидрирования легких алканов являются: $SiO_{2}[147], \gamma - Al_{2}O_{3}[148], \theta - Al_{2}O_{3}[149, 151], TiO_{2} - Al_{2}O_{3}, \theta$ CeO₂, CeO₂-Al₂O₃, Mg(Al)O [153], цеолиты Na-Beta, Sn-Si-Beta, Sn-Beta [152], ZSM-5 [154], Na-ZSM-5, Na-MOR, Na-Y, silicate-1, SBA-15, Na-MCM-22, МСМ-41, различные наноуглеродные материалы и др. Ранее показано, что катализаторы Pt/Al₂O₃ при проведении процесса дегидрирования пропана с добавлением кислорода воздуха гораздо быстрее подвергаются спеканию, чем в атмосфере водорода. Носитель на основе у-Al₂O₃ обладает высокой удельной плошалью поверхности. термической стабильностью, и механической прочностью [148]. Недостатком подобного носителя является слабое взаимодействие металл-носитель и сильная кислотность Al₂O₃. Для уменьшения кислотности поверхности Al₂O₃ добавляют щелочные металлы Li, Na, K. Применение подобных промоторов позволяет уменьшить скорость протекания побочных реакций коксообразования, гидрогенолиза и изомеризации. Zn и Mg также являются эффективными металлами-модификаторами, добавление которых приводит к образованию фазы шпинели – менее кислотной и более термически устойчивой. Также широко применяются и другие модификации оксида алюминия, обладающие меньшей кислотностью поверхности, например, α-Al₂O₃ и Θ-Al₂O₃ [3, 149, 151].

Показатели работы Pt-содержащих и биметаллических PtSn-содержащих катализаторов дегидрирования пропана представлены в табл. 4.

Катализ на одиночном атоме Pt_1 представляет особый интерес для предотвращения протекания побочных реакций. В [147] представлен ультрастабильный и селективный катализатор PtGa-Pb/SiO₂ дегидрирования пропана на Pt₁, включенного в интерметаллид PtGa, содержащего ансамбли Pt₃, которые могут избирательно блокироваться осаждением свинца, а одиночные атомы Pt₁, изолируются на поверхности каталитически инертным Ga. Катализатор PtGa-Pb/SiO₂ при 600°С показывает конверсию 30% в течение 96 ч без потери активности при селективности по пропилену 99.6% (табл. 4).

		Усл	овия прс	оведения	процесса	-	Исходная/конечная	ţ	Дезактивация
Š	Состав катализатора	T, °C	P, atm	WHSV, _H ⁻¹	состав сырья	- Исходная/конечная конверсия, %	селективность $S_{\mathrm{C_3H_6}},\%$	Время работы, ч	катализатора $\Delta X, \%$ (или $k_{\mathrm{D}}, \mathrm{q}^{-1}$)
[147]	Катализ на одиноч- ном атоме платины Pt ₁ PtGa-Pb/SiO ₂	600	-	30.7	C ₃ H ₈ : H ₂ : He 3.9 : 5 : 40	30/30	9.66/99.66	96	I
[149]	$\begin{array}{l} Pt_{0.5}Sn_{0.75}/\Theta-Al_2O_3\\ Pt_{0.5}Sn_{0.75}/\Theta-Al_2O_3\\ Pt_{0.5}Sn_{0.75}/\Theta-Al_2O_3\\ Pt_{0.5}Sn_{1.0}/\Theta-Al_2O_3\\ Pt_{0.5}Sn_{1.0}/\Theta-Al_2O_3\\ Pt_{0.5}Sn_{1.5}/\Theta-Al_2O_3\\ \end{array}$	600 600 650 600 600		1	$C_{3}H_{8}: H_{2}$ 3:2	28.8/25.5 (5 ч) 28.8/22.9 (15 ч) 37.4/25.4 22.6/19.9 17.5/13.5	91.4/91.0 91.4/89.5 84.4/73.9 86.3/86.6 87.4/85.4	ہ ہ ہ م	$\Delta X = 11.4$ $\Delta X = 20.5$ $\Delta X = 32.1$ $\Delta X = 11.9$ $\Delta X = 22.9$
[151]	Рt _{0.3} Sn _{0.2} K _{0.5} /Ө-Al ₂ O ₃ носители получены разными способами (4 носителя)	600	-	4	C ₃ H ₈ : H ₂ 1 : 0.5	40.1/38.4 39.9/38.2 40.4/35.2 38.9/32.1	95.5 95.2 94.3 95.4	25 25 25 25	$\Delta X = 9.4$ $\Delta X = 4.2$ $\Delta X = 12.9$ $\Delta X = 17.5$
[152]	Pt/Sn2.00-Beta	570	1	2400	$C_3H_8:H_2:N_2$ 1:1:8	50/45 (48 ч)	>99 (48 ч)	159	$k_{\rm D} = 0.006 {\rm y}^{-1}$
[153]	PtSn-Mg(3Zn)AlO	550		18.9	$C_3H_8:H_2:N_2$ 1:0.15:4	55.3/40.6	66<	14.2	$\Delta X = 26.5$
[154]	PtSnNa/ZFS PtSnNa/ZSM-5	590	1	3.0	$C_3H_8:H_2$ 1:0.25	41.9/36.4 (8 ч) 34.1/28.4 (8 ч)	99.1/99.4 (8 ч) 98.7/98.8 (8 ч)	100	$\Delta X = 13.1$ $\Delta X = 16.7$
[155]	K-Pt _{1.4} Sn/MFI	600	1	Ι	C_3H_8 : N_2 1:3.2	58/36	61/69	40	$\Delta X = 37.9$
$k_{\rm D} = \{lr$	$\eta[(1 - X_{\text{final}})/X_{\text{final}}] - \ln[(1 - X_{\text{final}})]]$	$X_{\rm intial}/X_{\rm in}$	tial]}/t, ΔX	$\zeta = (X_0 - X_f)$	$X_0 \times 100.$				

Таблина 4. Показатели работы Pt-и PtSn-солержащих катализаторов легилорования легких алканов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ

581

Установлено, что биметаллические катализаторы на основе PtSn на различных носителях являются эффективными каталитическими системами для проведения реакций окислительного и неокислительного дегидрирования легких алканов [148–151]. Предполагается, что имеет место "геометрический" и "электронный" эффект влияния олова. Показано, что модифицирование оловом катализаторов содержаших платину приводит к выделению агрегированных кластеров Pt, что способствует уменьшению скоростей протекания реакций гидрогенолиза и коксообразования, увеличивает селективность по олефинам и стабильность работы PtSn катализаторов [1-3, 151]. Перенос электронов от Sn к Pt увеличивает электронную плотность Pt и уменьшает энергию активации десорбшии олефинов, что также способствует повышению селективности по олефинам.

Представлена новая стратегия синтеза катализатора Pt/Sn-Beta, которая позволяет стабилизировать Pt кластеры на изолированных центрах Sn в структуре цеолита типа Beta [152]. Процесс проводится в три этапа: удаление атомов Al из каркаса цеолита с образованием в структуре цеолита дефектов, внедрение атомов Sn в образовавшиеся вакансии с получением Sn-Beta и посадка Pt на поверхность Sn-содержащего цеолита с получением катализатора Pt-Sn/Beta. Катализатор Pt/Sn_{2 00}-Beta в реакции дегидрирования пропана, проводимой при температуре 570°С, атмосферном давлении (состав сырья: 10% об. C₃H₈, 10% H₂, инерт N₂) показывает начальную конверсию 50% и селективность по пропилену >99% при константе скорости дезактивации 0.006 ч⁻¹ и продолжительности эксперимента 159 ч.

В [153] исследовалось влияние Zn на характеристики работы катализатора, содержащего PtSn. Установлено промотирующее действие цинка на работу биметаллического катализатора, содержащего платину и олово. Наилучшие результаты достигнуты для катализатора PtSn-Mg(3Zn)AlO, причем конверсия пропана падает с 55.3 до 40.6% при времени проведения эксперимента 14.2 ч, температуре $T = 550^{\circ}$ С, давлении 1 атм, мольном отношении H₂: C₃H₈: N₂ = 0.15: 1:4 и расходе сырья 18.9 ч⁻¹.

Кислотные свойства поверхности катализатора, поровая структура и размер кристаллитов влияют на глубину протекании реакции дегидрирования легких алканов. Модифицированные цеолиты ZSM-5 широко используются в промышленности, характеризуются гидротермальной и химической стабильностью и благодаря своим свойствам являются эффективными катализаторами дегидрирования легких алканов. Однако сильные кислотные центры цеолитов приводят к протеканию нежелательных побочных реакций. Поэтому проводятся научные исследования с целью изменения свойств модифицированных цеолитов ZSM-5. Подтверждено, что введение металлов таких как Na, K, Mg может уменьшить кислотность поверхности катализатора и улучшить взаимодействие металл-носитель. Установлено, что катализаторы PtSnNa/ZSM-5 [154], PtSnNa/ZFS [154], K-PtSn/MFI [155] показывают высокую активность и селективность по олефинам.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ХРОМА

Катализаторы на основе оксида хрома используются в промышленности в последние десятилетия в процессах Catofin и FBD-4. Установлено, что в катализаторах на основе оксидов хрома CrO_r присутствуют Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , изолирован-ный Cr^{n+} , олигомерные Cr^{n+} , кристаллиты Cr_2O_3 . Катализаторы на основе оксидов хрома характеризуются высокой реакционной способностью, селективностью, но невысокой стабильностью, что требует проведения частых регенераций катализатора [156-165]. Показано, что на каталитические свойства катализаторов на основе хрома оказывают влияние как содержание хрома в образце, его степень окисления, используемый носитель, так и метод приготовления катализатора. Носителями подобных катализаторов могут быть: SiO₂ [156], Al₂O₃ [157, 159], SiO₂-Al₂O₃ [2], SiO₂-ZrO₂ [2], ZrO₂ [160–162], Si-Beta [163], ZSM-5 [164], SBA-15, CMK-3, MCM-41, MSS [165] и др.

В [156] изучено влияние кристалличности ZrO_2 и распределения CrO_x в $CrZrO_x$, нанесенном на носитель SiO₂ на активность, селективность и стабильность работы катализатора в реакции дегидрирования пропана. Показано, что при температуре реакции 550°C, атмосферном давлении и составе сырья $C_3H_8: N_2 = 2:3$ начальная конверсия пропана составляет 20% при селективности по пропилену 92% (табл. 5). Установлено, что использование носителей на основе SiO₂ с низкой кислотностью уменьшает скорость реакции коксообразования и увеличивает длительность цикла работы Cr-содержащих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии СО₂. При этом необходимо добиться прочного закрепления диспергированных частиц активной фазы на поверхности носителя.

Оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, является одним из широко используемых катализаторов дегидрирования легких алканов. Однако существенным недостатком данных катализаторов является быстрая дезактивация вследствие коксообразования. В [157] установлено, что сила взаимодействия металл-носитель увеличивается с возрастанием температуры предварительной обработки катализатора водородом, а катализатор с более сильным взаимодействием металл-носитель показывает более высокую каталитическую стабильность.

			Усл	овия проведс	зния процес-	ca		Исходная/конечная	David	Дезактивация
No	Состав катализатора	J°,T	P, atm	Расход газа, мл/мин	WHSV, 4 ⁻¹	состав сырья	исходная/консуная конверсия, %	селективность $S_{ m C_3H_6}, \%$	реми работы, ч	катализатора ∆ <i>X</i> , %(или k _D ,ч ^{−1})
[156]	CrZ-O _x (30%)/SiO ₂	550	1	I	7.54	C ₃ H ₈ : N ₂ 2:3	20/16	92/90	5	$\Delta X = 20$
[157]	Cr/Al ₂ O ₃	580	1	20	I	$N_2: C_3H_8$ 19:1	27/22.5	96.5/94	20	$\Delta X = 16.7$
[158]	Cr (8.1%)–Zr(5%)– K(1%)–O	550	1	30	1.2	C ₃ H ₈ :He 1:14	45/8.5	94.5/97	4	$\Delta X = 81.1$
[159]	Cr ₂ O ₃ (18%)/Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (kom.)	600	1	∞	I	C ₃ H ₈	33.2/20.4 40.4/12.8	90.4/84.7 87.7/71	3	$k_{\rm D} = 0.26 {\rm y}^{-1}$ $k_{\rm D} = 0.61 {\rm y}^{-1}$
[160]	Ca _{0.6} /Cr–ZrO _x P _{1.25} –Cs _{1.5} /Cr–ZrO	550	1	I	5.89	$C_3H_8:N_2$ 2:3	35/8.5 30.6/16.9	85.9/96 93.7/94	1	$\Delta X = 75.7$ $\Delta X = 44.8$
[161]	Cr(7%)–ZrO ₂	550	1	20	I	$C_3H_8: CO_2: N_2$ 1:2:37	68/37	59/75	5	$\Delta X = 45.6$
[162]	Cr(10%)/ZrO ₂	550	1	20	I	$C_3H_8: CO_2: He$ 1:2.6:36.4	39/20	81/67.5	5	$\Delta X = 48.7$
[163]	Cr _{0.5} SiBeta Cr ₇ SiBeta	550	1	30	1.2	$CO_2: C_3H_8: He$ 5: 1: 9	12.5/8.5 33.3/11.5	80/83 81.6/90	4	$\Delta X = 32$ $\Delta X = 65.5$
[164]	Cr(5%)/ZSM-5	550	1	I	0.59	$\begin{array}{c} C_3H_8:N_2\\ 1:19\end{array}$	59/32.6	71/94.2	50	$\Delta X = 44.7$
[165]	Cr(7%)/MSS (мезо- пористые кремне- земные сферы)	600	-	I	10.6	$\begin{array}{c} C_3H_8:CO_2:Ar\\ 2:8:8\end{array}$	55/29	06/08	3.5	$\Delta X = 47.3$

Таблица 5. Показатели работы Ст-содержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

583

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ

Табли	ща 6. Показатели работ	ы V-сод	ержащих і	катализатор	ов дегидриров	ания легких алка	IHOB			
			Ус	ловия прове	дения процесса		Исходная/	Исходная/	Виема	Дезактивноция
õ	Состав катализатора	T, ^o C	P, atm	расход газа, мл/мин	WHSV, ⁴⁻¹	состав сырья, %	конечная конверсия, %	конечная селективность, %	pa6oth, 4	катализатора ∆ <i>X</i> или k _D , ч ^{−1}
[166]	Co(4%)-V(1%)/Al ₂ O ₃	550	1	I	1.2	C ₃ H ₈ : Ar 1 : 19	21/15.7	97.5/98.3	Ś	$\Delta X = 25.2$
[167]	VO _x /Al ₂ O ₃	580	1	30	0.71	18% C ₃ H ₈ , 82% Ar	13.5/10.5	68/16	S	$\Delta X = 22.2$
[168]	P-VO _x (10%)/Al ₂ O ₃	610	1	30	I	$C_3H_8:N_2$ 1:4	10/27.5	82/87.5	6	I
[169]	VO _x (1.25%)–SiO ₂	580	1	16.5	I	C_3H_8 : Ar 1 : 10	16.5/14.5	94.5/93.2	6	$\Delta X = 12.1$
[170]	V(3%)-DMSN	600	1	68	I	C ₃ H ₈ : N ₂ 2:15	39.5/16.5	92.2/91.9	6.5	$\Delta X = 58.2$
[171]	VO _x (10%)/SiBeta	600	1	20	I	$\begin{array}{c} C_3H_8 \colon N_2 \\ 1 \colon 19 \end{array}$	38/22.5	91.6/96	6	$\Delta X = 40.8$
[172]	V(15%)-Zr(15%)/ZSM-5	550	1	60	9000 мл/г кат ч	$\begin{array}{c} C_3H_8 \colon N_2 \\ 1 \colon 19 \end{array}$	35.5/35	86.5/89	6	$\Delta X = 1.43$
[173]	VO _x (5%)/AC (активированный уголь)	550	1	I	6000 мл/г кат ч	33% C ₃ H ₈ , 33% CO ₂ , 34% He	10.5/6.2	37/51	4	$\Delta X = 42.9$
[174]	V(12%)Mg(4%)O/AC	420	-	43	I	11% C ₃ H ₈ , 23% O ₂ , 66% N ₂	5.5/8	15/28	24	I
[175]	V(6.8%)-MCM-41	600	1	15	-	$\begin{array}{c} C_3H_8 \colon CO_2 \colon Ar\\ 1:4:4 \end{array}$	42/29	16/68	2	$\Delta X = 31$

ПИСАРЕНКО и др.

584

			-	Условия прове.	дения процесс	,a	Исходная/	Исходная/		Дезактивноция
Š	Состав катализатора	T, °C	P, atm	расход газа, мл/мин	WHSV, 4 ⁻¹	состав сырыя, %	конечная конверсия, %	конечная селективность, %	время работы, ч	катализатора Δ <i>X</i> или k _D , ч ⁻¹
[176]	Со/Al ₂ O ₃ (гидротерм.)	590	-	20	2.9	$C_3H_8: H_2: N_2$ 1:0.8:3.2	23/21.1	97.1/97.3	Ś	$\Delta X = 8.26$
[177]	Co(5.7%)/Al ₂ O ₃	600	-1	I	16.0	C ₃ H ₈ : N ₂ 0.5	30.5/18.5	93/ 93.9	9	$\Delta X = 39.3$
[178]	Co ₃ O ₄ (5%)/Al ₂ O ₃	560	1	12	I	C_3H_8	8/21	77.6/83.6	6	I
[179]	Ni ₃ Ga/Al ₂ O ₃	600	1	20	I	C_3H_8 : Ar 1 : 9	30.5/10	65.5/92.5	20	$\Delta X = 67.2$
[180]	Ga(5%)N/SiO ₂	600	1	30	I	C ₃ H ₈ : CO ₂ : N ₂ 1:4:5	18.5/18	90/94	12	$\Delta X = 2.7$
[181]	$In_2O_3-Ga_2O_3$	600	1	20	I	$C_3H_8:N_2$ 1:19	18/4	34/30	6.5	$\Delta X = 77.8$
[182]	CoO _x (0.5%)/SiBeta	600	1	20	I	$C_3H_8:N_2$ 1:19	40/39.5	98.3/98.5	9	$\Delta X = 1.25$
[183]	Co ₃ O ₄ /ZIF-8	250	1	20	I	$C_3H_8:O_2:N_2$ 1:1:38	18.5/18.3	23/25	20	$\Delta X = 1.08$
184	Ni(0.2%)- Zn(0.06%)/S-1	600	1	I	7.4	C_3H_8 : Ar 1:3.3	32.5/20.5	90.5/90	8	$\Delta X = 36.9$
[185]	MPS-Ga MFI	600	-	20	I	$\begin{array}{c} C_3H_8:N_2\\ 1:19\end{array}$	8/6	69.5/79	S	$\Delta X = 11.1$

Таблица 7. Показатели работы Со, Ni, Ga-содержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56

№ 5 2022

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ

585

Дезактивноция	рсми катализатора ΔX боты, ч или $k_{\rm D}$, ч ⁻¹	72 $\Delta X = 1.54$	$\Delta X = 46.2$	$\Delta X = 6.04$	4	5 $\Delta X = 43.3$	10 $\Delta X = 32$	4 $\Delta X = 24$
۳ 	, %							
Исходная/	конечная селективность	74.7/75	86/89	93.5/94.5	48.6/33	70.5/73	95.3/96	92.5/93.5
Исходная/	конечная конверсия, %	13/12.8	32.5/17.5	14.9/14	13.3/19.5	15/8.5	19.7/13.4	5/3.8
	состав сырья, %	$\begin{array}{l} \text{He}:\text{C}_3\text{H}_8\text{:}\text{O}_2\\ 4:4:1 \end{array}$	C ₃ H ₈ : Ar 1 : 19	C_3H_8 : N_2 1 : 19	$C_{3}H_{8}: He: O_{2}$ 2:27:1	C_3H_8 : N_2 1 : 4	$C_3H_8:N_2$ 1:19	$C_3H_8:N_2$ 1:19
оведения процесса	WHSV, 4 ⁻¹	I	1	I	I	4.7	I	6000 мл/(г кат ч)
Условия пр	расход газа, мл/мин	18	20	20	30	20	20	I
	P, atm		-	-	1	1	1	-
	T, °C	500	600	600	450	600	600	600
	Состав катализатора	Графитовый С ₃ N ₄	PT-MCNs, MCNs – модифицированные микропористые угле- родные наносферы Т – триэтилфосфат	Мезопористый углерод	Упорядоченный мезо- пористый углерод СМК-3	Fe/NC/SiO2	Углерод, извлеченный из оболочки каштана мягчайшего (CMS)	Многостенные угле- родные нанотрубки (УНТ)
	Ž	[186]	[187]	[188]	[189]	[061]	[161]	[192]

Таблица 8. Показатели работы углеродсодержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 5 2022

586

ПИСАРЕНКО и др.

Предложен в качестве носителя стержнеобразный Al_2O_3 , полученный гидротермальным способом, который имеет более низкую кислотность поверхности по сравнению с коммерческим оксидом алюминия [159]. В качестве активного компонента использовали Cr_2O_3 . Установлена оптимальная температура прокаливания катализатора 800°С. Показано, что количество кокса на образце Cr-Al-800 составило 3.6%, против 15.7% на катализаторе сравнения при температуре проведения реакции дегидрирования 600°С, атмосферном давлении и расходе пропана 8 мл/мин. Конверсия пропана составила 20.4%, селективность по пропилену 84.7% при продолжительности эксперимента 180 мин.

Оксид циркония также представляет интерес в качестве носителя для Cr-содержащих катализаторов окислительного и неокислительного дегидрирования пропана [160–162]. Катализаторы Cr–Zr–O_x показывают высокую активность в реакции дегидрирования пропана благодаря синергетическому эффекту CrO_x и ZrO₂ [160]. Однако их недостатком является низкая селективность по пропилену и быстрая дезактивация вследствие коксообразования. В качестве промоторов предлагается использовать Cs, Ca, P.

В [163–165] носителями Сг-содержащих катализаторов являются цеолиты типа Beta, ZSM-5, MSS. Достигаются высокие показатели конверсии пропана и селективности по пропилену (табл. 5).

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

Нанесенные на различные носители V-содержащие катализаторы широко используются для проведения реакций окислительного дегидрирования пропана [166–175]. В качестве окислителей часто используются O_2 и CO_2 , реже N_2O . Сильное влияние на каталитические свойства V-содержащих катализаторов оказывают структура носителя и метод приготовления катализатора. Носителями подобных катализаторов являются Al_2O_3 [166–168], SiO₂ [169, 170], цеолиты SiBeta [171], ZSM-5 [172], активированный уголь [173, 174], V/MCM-41 [174, 175], мезопористые материалы типа V/SBA-15 и др. (табл. 6).

Установлено, что каталитические системы VO_x/Al_2O_3 показывают высокую активность и селективность в реакции дегидрирования легких алканов [166–168]. Исследовано влияние носителей γ -Al₂O₃, Θ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, Θ , α -Al₂O₃ на активность работы катализаторов VO_x [167]. Наилучшие результаты по активности показали образцы катализаторов, нанесенные на Θ -Al₂O₃ и Θ , α -Al₂O₃, при селективности >90%. Установлено, что модифицирование PH₃ катализаторов VO_x/Al₂O₃ позволяет увеличить стабильность работы ката-

лизаторов и уменьшить скорость коксообразования [168].

Изучено влияние различных прекурсоров ванадия на эффективность работы катализаторов VO_x —SiO₂ [169]. В качестве носителей могут эффективно использоваться дендритные наночастицы SiO₂ [170]. Показано, что селективность по пропилену зависит от температуры проведения процесса и содержания ванадия.

Установлено, что цеолиты типа SiBeta [171], ZSM-5 [172] и мезопористые материалы MCM-41 [174, 175], содержащие ванадий показывают высокую активность и селективность в реакции окислительного дегидрирования легких алканов. Показано влияние содержания ванадия в подобных каталитических системах на конверсию пропана, селективность по пропилену, а также на скорость дезактивации катализатора.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ГАЛИЯ И ДРУГИХ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катализаторы на основе кобальта, никеля, галлия и других металлов также используются при проведении реакций окислительного и неокислительного дегидрирования пропана. Результаты экспериментальных исследований подобных каталитических систем представлены в табл. 7.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Углеродные гранулы, нанотрубки и нановолокна используются как в лабораторных исследованиях, так и в промышленности в основном в качестве адсорбентов для разделения газообразных химических соединений, а также носителей для катализаторов гидрирования, алкилирования, изомеризации.

Некоторые эффективные углеродсодержащие катализаторы, используемые при проведении реакций дегидрирования легких алканов, представлены в табл. 8.

Применение углерода в качестве носителя для катализаторов весьма перспективно, так как углерод – нейтральное вещество с развитой пористой структурой и значительной площадью внутренней поверхности. Он термостоек, каталитическая поверхность его однородна, экологически безопасен. Последнее способствует созданию на его основе высокоселективных и активных катализаторов со значительным сроком их эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный спрос на мировых рынках на низшие олефины (этилен, пропилен, бутилен). Причем потребности в них неуклонно возрастают, хотя они и производятся в количествах, превышающих десятки миллионов т/год. Из них получают α -олефины, оксиды этилена и пропилена, стирол, уксусную кислоту, пропиловый, бутиловый, октиловый спирты, моторные топлива и т.п. В настоящее время активно развиваются технологии производства низших олефинов дегидрированием легких алканов C₂–C₅. Подробно рассматриваются способы производства низших алканов из природного газа, сжиженного газа и сланцевого газа, а также различных фракций нефти.

Анализируются реакции дегидрирования низших алканов на гетерогенных катализаторах различного типа. Значительное внимание уделяется катализаторам Pt-Ga, Pt-Zn на поверхности разных каталитических подложек. Показано, что подобные катализаторы обладают повышенной каталитической активностью в реакции дегидрирования алканов. Перспективными являются также катализаторы Pt-Sn/ZSM-5. Они обладают стабильной каталитической активностью. Обсуждаются свойства одноатомных Pt катализаторов на нанометаллических сплавных подложках. Представлены новые каталитические системы на основе оксидов хрома, ванадия, а также катализаторы содержащие кобальт, никель, галлий и другие активные металлы.

Рассмотрены современные промышленные технологии процессов дегидрирования легких алканов C_2-C_4 Catofin (ABB Lummus), Oleflex (UOP), STAR (Uhde), FBD-4 (Snamprogetti и Yarsintez), PDH (Linde-BASF), а также новые технологии ADHO (China University of Petroleum), FCDh (Dow Chemical), K-PRO (KBR). Определены основные показатели работы технологического оборудования и основные показатели процессов по производительности и селективности.

Показано, что общее количество, например, пропана в добываемом природном газе, сжиженном газе и сланцевом газе недостаточно для удовлетворения общих потребностей промышленности в пропилене. Аналогичное, справедливо для этана и бутана. Поэтому разрабатываются процессы получения низших алканов и алкенов за счет пиролиза и крекинга тяжелых углеводородов. Излагаются технологии и конструкции реакторных узлов пиролиза и крекинга углеводородов бензиновых, дизельных фракций, а также фракций мазута и вакуумных газойлей. Приводятся основные характеристики процессов ЭП-300, ЭП-600. Несмотря на большие мощности указанных выше производств, не представляется возможным полностью удовлетворить возрастающие запросы промышленности в бензиновых, дизельных и авиационных топливах, поэтому особое внимание уделяется производству алканов и алкенов из мазута и вакуумного газойля.

Перечисленные выше процессы, осуществляющие конверсию углеводородов в трубчатых печах, уже практически достигли своей предельной производительности при высокорентабельном производстве низших олефинов. Это происходит вследствие того, что промышленные реакторы крупногабаритные и металлоемкие, а производства олефинов осуществляются с большими расходными нормами по углеводородному сырью. Для резкого повышения рентабельности подобных производств, следует использовать высокоскоростные высокотемпературные реакторы гомогенного пиролиза углеводородов. В них нагрев сырья и проведение реакций пиролиза осуществляется непосредственно в реакционной зоне при быстрой закалке продуктов реакций на выходе из реакционной зоны. В несколько раз сокрашается объем реактора, его металлоемкость и расход теплоносителя при одновременном увеличении конверсии углеводородов в олефины. Подобные показатели работы реактора обеспечивают высокую рентабельность производств.

Также эффективными и высокорентабельными альтернативными способами производства олефинов является процессы МТО на основе метанола и СТО на основе угля. Разработаны технологии процессов получения олефинов окислительной конденсацией метана (ОСМ), процесс Фишера–Тропша (FTO) и др.

Проанализированы основные катализаторы, эксплуатируемые в промышленных процессах получения олефинов, определены их производственные характеристики и основные свойства.

На основе приведенного обзора следует, что в ближайшие 20–25 лет очевидных проблем в производстве низших олефинов ожидать не следует. Необходимо только проводить работы по увеличению рентабельности действующих производств.

Следует отметить, что отечественные модифицированные цеолиты Pt-Cu-Zn-Na/MFI [193], Pt-Sn-Na/MFI [194] являются перспективными катализаторами дегидрирования легких алканов в олефины и могут быть рекомендованы для промышленного использования. Разработан способ синтеза подобных каталитических систем [193-195]. Предлагается новая стратегия диспергирования каталитически активных металлов, таких как Pt, на носителях MFI, позволяющая получать более стабильные и активные катализаторы дегидрирования легких алканов. Разработанный метод пропитки-прокаливания-промывки (ICW) может быть применен к различным металлам-модификаторам, носителям и является усовершенствованием традиционного метода влажной пропитки (IWI) [195]. Преимушество разработанного метода заключается в том, что он позволяет равномерно распределить наночастицы металловмодификаторов на носителе и может быть использован не только для получения катализаторов дегидрирования легких алканов, но и катализаторов реакции МТО, получения диметилового эфира, изомеризации, и многих других промышленно важных процессов.

Работа (раздел дегидрирование) выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

This work (dehydrogenation section) was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, contract number N075-00697-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T. et al. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 5. P. 3315.
- 2. *Liu S., Zhang B., Liu G.* Metal-based catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins // Reaction Chemistry & Engineering. 2021. V. 6. № 1. P. 9.
- Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chemical Reviews. 2014. V. 519. № 114. P. 10613.
- 4. Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В. Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. Т. 4. С. 28.
- 5. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. и др. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья // Нефтегазохимия. 2016. Т. 2. С. 38.
- 6. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2019. 70 с.
- Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. м.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2020. 74 с.
- 8. *Boulamanti A., Moya J.A.* Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 68. P. 1205.
- Zhao Z., Jiang J., Wang F. An economic analysis of twenty light olefin production pathways // J. Energy Chemistry. 2021. V. 56. P. 193.
- Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. New Trends in Olefin Production // Engineering. 2017. V. 3. P. 171.
- Barrasa C. Light Olefins Market Trends [электронный ресурс] // 2020. Режим доступа: https://ihsmarkit.com/topic/light-olefins-market-trends.html
- Lewandowski S. The next wave of regional ethylene capacity additions [электронный pecypc] // 13.08.2018. Режим доступа: https://ihsmarkit.com/researchanalysis/ethylene-capacity.html
- Производство этилена в России в 2020 году выросло на 40% [электронный ресурс] // Информационно-аналитический Центр RUPEC. 3.03.2021. Режим доступа: https://rupec.ru/news/46298/
- 14. Жагфаров Ф.Г., Геяси П.А. Современное состояние производства этилена // Булатовские чтения. 2018. Т. 5. С. 88.

15. *Брагинский О.Б.* Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 14.

589

- 16. "Нижнекамскнефтехим": "Этилен-600" будет введен в срок несмотря на пандемию [электронный ресурс] // Сайт ПАО "Нижнекамскнефтехим" 27.07.2020. Режим доступа: www.nknh.ru/pressroom/publications/nizhnekamskneftekhim-etilen-600-budet-vveden-v-srok-nesmotrya-na-pandemiyu/
- 17. СИБУР и SINOPEC создали СП на базе Амурского газохимического комплекса [электронный ресурс] // Сайт ПАО "СИБУР Холдинг" 28.12.2020. Режим доступа: www.sibur.ru/press-center/news/SIBUR-i-SINOPEC-sozdali-sovmestnoe-predpriyatie-nabaze-Amurskogo-gazokhimicheskogo-kompleksa
- 18. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
- 19. Первая установка производства пропилена по технологии UOP в России вышла на проектную мощность, помогая снизить мировой дефицит пропилена [электронный ресурс] // Сайт Honeywell 19.12.2014. Режим доступа: ngv.ru/pr/pervayaustanovka-proizvodstva-propilena-po-tekhnologiiuop-v-rossii-vyshla-na-proektnuyu-moshchnost/
- 20. Мы в СИБУРЕ [электронный ресурс] // Сайт ООО "ЗапСибНефтехим" 2021. Режим доступа: www.sibur.ru/zapsibneftekhim/about/in_sibur/
- 21. Рустам Минниханов запустил на "ТАНЕКО" три новых производства [электронный ресурс] // Сайт ПАО "Татнефть". 26.05.2021. Режим доступа: https://www.tatneft.ru/
- 22. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Гасанзаде Г.Г. и др. Технологический режим установки термического пиролиза углеводородов в сочетании с качественным составом тяжёлой смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2018. № 5. С. 11.
- 23. Ерофеев В.И., Маскаев Г.П. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 8-5. С. 880.
- 24. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Совместный термический пиролиз ШФЛУ и прямогонного бензина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 9-2. С. 260.
- 25. Ерофеев В.И., Маскаев Г.П. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Совместный термический пиролиз этановой фракции и прямогонного бензина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 9-2. С. 264.
- 26. Ерофеев В.И., Маскаев Г.П. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз ШФЛУ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 9-1. С. 88.
- 27. Демиденко М.Н., Магарил Р.З., Магарил Е.Р. Замена водяного пара на водород в процессе пиролиза // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2014. № 6. С. 95.

- 28. Меньщиков В.А., Гольдитейн Л.Х., Семенов И.П. Пиролиз в токе водорода – технология и экономика // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2014. № 6. С. 102.
- 29. Сафин Д.Х., Зарипов Р.Т., Сафаров Р.А., Калимуллин Ф.М. и др. Некоторые особенности процесса совместного пиролиза этана и сжиженных углеводородных газов // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 7. С. 49.
- 30. Алиев А.М., Таиров А.З., Гусейнова А.М., Исмаилов Н.Р. Оптимальное управление процессом пиролиза парафиновых углеводородов C_2-C_4 и их смесей // Теорет. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 473. [Aliev A.M., Tairov A.Z., Guseinova A.M., Ismailov N.R. Optimal control of process of pyrolysis of paraffinic hydrocarbons C_2-C_4 and their mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. Р. 406.]
- 31. Кталхерман М.Г., Намятов И.Г., Емелькин В.А. Влияние определяющих параметров на процесс пиролиза сжиженных нефтяных газов в высокотемпературном потоке теплоносителя // Теорет. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 603. [*Ktalkherman M.G., Emel'Kin V.A., Namyatov I.G.* Effect of governing parameters on pyrolysis of liquefied petroleum gases in the high-temperature heat carrier // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 6. Р. 667.]
- 32. Морозов А.Ю., Каратун О.Н., Ельцова А.С. Получение низкомолекулярных олефинов в процессе каталитического пиролиза бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 1. С. 15.
- Хафизов И.Ф., Мусин Р.Р. Современные тенденции развития процесса пиролиза // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 231.
- 34. Чудинов А.Н., Рябов В.Г., Першин Д.В. Влияние состава и свойств сырьевых компонентов каталитического крекинга на выход пропилена // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2020. № 1. С. 40.
- 35. Ганцев А.В., Виниченко М.В. Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга нефтяного сырья // Universum: химия и биология. 2019. Т. 66. № 12. С. 68.
- 36. Халайзаде Т.Р.О., Юсубов Ф.В.О. Математическое моделирование процесса каталитического крекинга // Булатовские чтения. 2020. Т. 5. С. 307.
- 37. Алиев А.М., Сафаров А.Р., Османова И.И., Гусейнова А.М., Балаев И.В. Обеспечение стабильности работы этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза за счет учета динамики протекания входящих в него процессов // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 545. [Aliyev A.M., Safarov A.R., Osmanova I.I., Guseynova A.M., Balayev I.V. Ensuring the stability of operation of the ethylene region of a chemical and technological complex for processing gases of cracking and pyrolysis by taking into account the dynamics of the processes // Theor. Found.Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. Р. 805.]
- 38. Алиев А.М., Сафаров А.Р., Османова И.И., Гусейнова А.М., Мамедов З.А. Оптимальное проектирование химико-технологического комплекса по совместной переработке газов крекинга и пиролиза // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 628. [Aliyev A.M., Safarov A.R., Osmanova I.I., Quseynova A.M., Mamedov Z.A. Optimal design of a chemi-

cal-technological complex for coprocessing cracking and pyrolysis gases // Theor. Found.Chem. Eng. 2018. V. 52. № 6. P. 956.]

- 39. Алиев А.М., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М. Расчет этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза // Теорет. осн. хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 397. [Aliev A.M., Safarov A.R., Guseinova A.M. Calculation of ethylene region of chemical technological complex for processing of cracking and pyrolysis gases // Theor. Found.Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 404.]
- 40. Алиев А.М., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М. Расчет химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза на основе кинетических моделей процессов // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 569. [Aliyev A.M., Safarov A.R., Guseynova A.M. Full calculation of a chemical-technological complex for processing of cracking and pyrolysis gases based on the kinetic models of the processes // Theor. Found.Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 716.]
- 41. *Мухина Т.В., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е.* Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
- 42. Арапов Д.В., Тихомиров С.Г., Подвальный С.Л., Курицын В.А., Карманова О.В. Математическое моделирование промышленных процессов пиролиза бензина в трубчатых печах // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 649.
- 43. Алиев А.М., Таиров А., Гусейнова А.М., Исмаилов Н.Р., Шахтахтинский Т.Н. Оптимальный позонный подвод топливного газа к змеевику этановой пиролизной печи // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 698.
- 44. Bondaletov V.G., Bondaletova L.I. Improving the efficiency of high-temperature processes for producing lower olefins via deep-processing of by-products // Resource-Efficient Technologies. 2016. V. 2. P. 186.
- 45. Справочник нефтехимика. М.: Химия, 1978. 490 с.
- 46. *Арапов Д.В.* Оптимизация пиролизных печей типа SRT-VI крупнотоннажной этиленовой установки // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 244. [*Arapov D.V.* Optimization of SRT-VI pyrolysis furnaces of high-capacity ethylene plant // Theor. Found.Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. Р. 357.]
- 47. Астафьева И.Н., Писаренко В.Н. Моделирование процесса высокотемпературного пиролиза тяжелого углеводородного сырья // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32. № 8. С. 102.
- 48. Астафьева И.Н., Писаренко В.Н. Численное исследование течения многокомпонентной реагирующей среды в реакторе высокотемпературного пиролиза // Деп. в ВИНИТИ 9.06.1989 г., № 3840 89. РЖ Химия. 1990. № 4.
- 49. Dadaeva G.Ch., Yusif-zade A.A., Mamedkhanova S.A. Catalytic pyrolysis on Azerbaijan zeolits // Theoretical & Applied Science. 2020. V. 82. № 2. P. 48.
- 50. Цадкин М.А., Колесов С.В., Хабибуллин Р.Р., Гимаев Р.Н. Катализаторы пиролиза углеводородного сырья на основе хлорида бария для промышленного применения // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 126.
- 51. Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю. Моделирование пиролиза кубовых остатков переработки нефти в присутствии алюмосиликатов // Вестник

Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020. Т. 42. № 4. С. 27.

- 52. Бухаркин А.К. Каталитический пиролиз керосиновой фракции в присутствии инициирующих добавок // Наука и технология углеводородов. 2003. № 3. С. 10.
- 53. Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. Р. 446. [Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Ильинова А.А., Писаренко В.Н. Моделирование процесса очистки этилена от ацетиленовых углеводородов на палладиевых нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
- 54. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Писаренко В.Н. Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладийоксидных нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 309.
- 55. Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Mamchenkov N.A., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling of highly selective process of ethylene production from ethane-ethylene fractions of pyrolysis gasses // 23rd Int. Cong. Chem. & Proc. Eng. and 21st Conf. Proc. Integr., Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Reac. eng., catalysis and kinetics. PRES. 2018. № 1. P. 85.
- 56. Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н. Получение чистых изобутана и изобутилена в технологической системе с рециркуляционными узлами // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 376.
- 57. Пинаева Л.Г., Доронин В.П., Белый А.С., Лавренов А.В. и др. Современные катализаторы нефтепереработки: научно-технический уровень и обеспечение российскими катализаторами предприятий топливно-энергетического комплекса России // Мир нефтепродуктов. 2020. № 2. С. 6.
- Fakhroleslam M., Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation // Fuel. 2019. V. 252. P. 553.
- 59. Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. и др. Крекинг бутан-бутиленовой фракции на модифицированном цеолите ZSM-5 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 156.
- 60. Лиу Ж.Л., Ванг И.Д., Жанг Р., Лиу Х.И. и др. Глубокий каталитический крекинг модельных соединений различных классов легких углеводородов на мезопористом катализаторе на основе цеолита ZSM-5 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 149.
- 61. Хомяков И.С., Боженкова Г.С., Брагина О.О. Исследование каталитической активности модифицированных высококремнеземных цеолитов типа MFI в процессе превращения прямогонных бензинов // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 5. С. 562. [Khomyakov I.S., Bozhenkova G.S., Bragina O.O. Investigation of catalytic activity of modified high-silica zeolite of mfi type in the process of converting straight-run gasoline // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 832.]
- 62. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теорет. осн. хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 77. [Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. Pro-

duction of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 71.]

- 63. *Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M.* Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 7342.
- 64. *Фрейман Л.Л.* Рынок катализаторов нефтепереработки. Часть II. Производство // Вестник химической промышленности. 2017. Т. 97. № 4. С. 18.
- 65. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В. и др. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 9.
- 66. *Креслине П*. Катализаторы развития // Сибирская нефть. 2020. № 76. С. 40.
- 67. FCC catalysts // Сайт BASF, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: catalysts.basf.com/products-and-industries/process-catalysts/fcc-refiningcatalysts
- FCC Catalyst Applications // Сайт GRACE, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/fcc-catalysts
- Fluid catalytic cracking // Сайт ПАО Albemarle, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.albemarle.com/businesses/catalysts/fluid-catalytic-cracking
- 70. Копылов А.Ю., Арсланов Р.М. Глубокая интеграция нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств на основе современных технологий как новый отраслевой тренд // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 5. С. 32.
- Переработка нефти. Информационный технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НТД. 2017. 609 с.
- 72. Sinopec's DCC-PLUS technology successfully applied in Thailand // Focus on catalysis. 2016. № 7. P. 3.
- 73. Indmax Fluid Catalytic Cracking for Maximum Olefins // Сайт mcdermott, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.mcdermott.com/getattachment/a851f30f-a504-4174-9f40-62fb6c047f16/FCC-for-Maximum-Olefins.asp
- 74. Falco M. New catalytic processes for production of olefins // Сайт oil&gas portal, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: http://www.oil-gasportal.com/new-catalytic-process-for-production-of-olefins/
- 75. Vermeiren W., Andersen J., James R., Wei D. Meeting the changes needs of the light olefins market// Hydrocarbon engineering, Oct. 2003.
- 76. Пропилен // Нефтегазовые технологии. 2005. № 10. С. 82.
- Akah A., Al-Ghrami M. Maximizing propylene production via FCC technology // Appl Petrochem Res. 2015. V. 5. P. 377.
- HS-FCC High Severity FCC // Сайт Axens, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.axens.net/product/process-licensing/11004/hs-fcc-high-severity-fcc.html
- 79. Процесс Cryomax DCP (двухколонное выделение пропана) // Нефтегазовые технологии. 2004. № 4. Р. 40.
- 80. Gasification technology [электронный ресурс] // Сайт Shell PLC, дата обращения 20.06.2022 Режим доступа: https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/refinery-technology/gasification-technology.html
- Handbook of petroleum refining. Mc. Grow Hill. 2003 V. 12. P. 91.

- 82. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование процесса конверсии синтез-газа в метанол: новые тенденции в повышении рентабельности метанольных производств. // Теорет. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. №2. С. 115. [*Pisarenko E.V., Pisarenko V.N.* Analysis and modeling of synthesis gas conversion to methanol: new trends toward increasing methanol production profitability // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 2. Р.105.]
- 83. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Минигулов Р.М., Абаскулиев Д.А. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения метанола из природного газа. // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 12. [Pisarenko E.V., Pisarenko V.N., Abaskuliev D.A., Minigulov R.M. Power- and resource-saving process for producing methanol from natural gas // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 1. P.14.]
- 84. Wang S., Zhang L., Li S., Qin Z. et al. Tuning the siting of aluminum in ZSM-11 zeolite and regulating its catalytic performance in the conversion of methanol to olefins // J. Catalysis. 2019. V. 377. P. 81.
- Rami M.D., Taghizadeh M., Akhoundzadeh H. Synthesis and characterization of nano-sized hierarchical porous AuSAPO-34 catalyst for MTO reaction: Special insight on the influence of TX-100 as a cheap and green surfactant // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 285. P. 259.
- Wang X., Li R., Yuan F., Li Z. et al. Excellent catalytic performance for methanol to olefins over SAPO-34 synthesized by controlling hydrothermal temperature // Catalysis Communication. 2018. V. 108. P. 64.
- 87. *Aghaei E., Haghighi M.* Hydrothermal synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34: High-performance and long-lifetime catalyst with various ceria contents for methanol to light olefins conversion // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 270. P. 227.
- Dyballa M., Becker P., Trefz D., Klemm E. et al. Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22 // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 510. P. 233.
- Han Z., Zhou F., Liu Y., Qiao K. et al. Synthesis of gallium-containing ZSM-5 zeolites by the seed-induced method and catalytic performance of GaZSM-5 and AlZSM-5 during the conversion of methanol to olefins // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019. V. 103. P. 149.
- 90. Бабаева Т.А. Эффект влияния природы редкоземельных элементов на свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 2. С. 42.
- 91. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Кинетика реакции синтеза олефинов на основе метанола и диметилового эфира // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 6. С. 623. [*Pisarenko E.V., Pisarenko V.N.* Kinetics of the reaction of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 6. P. 822.]
- 92. Хиврич Е.Н., Батова Т.И., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Туркова Т.В. Влияние реакционной среды на конверсию диметилового эфира в низшие олефины на цеолитных катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 6. С. 9.
- 93. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Саркисов П.Д. Интенсификация процессов переработки природного газа в ключевые продукты нефтехимического синтеза и моторные топлива // Теорет. осн. хим. тех-

нологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 521. [*Pisarenko E.V., Pisarenko V.N., Sarkisov P.D.* Intensification of natural gas conversion to the key products of petrochemical synthesis and engine fuels // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 5. P. 617.]

- 94. Пискунов С.Е., Абаскулиев Д.А., Писаренко В.Н. Способ получения синтез-газа. Пат. 2158711 РФ. 2000.
- 95. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Абаскулиев Д.А. Способ получения метанола. Пат. 2472765 РФ. 2013.
- 96. Писаренко В.Н., Бан А.Г., Абаскулиев Д.А. Способ получения метанола. Пат. 2203214 РФ. 2001.
- 97. Сафин Д.Х., Миниеулов Ф.Г., Сафаров Р.А., Зарипов Р.Т. и др. Сравнительная характеристика технологий получения этилена пиролизом этана и конверсией метанола МТО // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 2. С. 18.
- 98. В Китае запущен завод по переработке угля в олефины от 28.08.2010 // Сайт Химический портал № 1 в России, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: chem.ru/news/5724-v-kitae-zapuschen-zavod-po-pererabotke-uglya-v-olefiny.html
- 99. Sutton M. (Davy ProcessTechnology), Roberts P. (JohnsonMatthey) Пропилен и этилен из угля // Нефтегазовые технологи. 2007. № 11. С. 110.
- 100. Ye M., Tian P., Liu Z. DMTO: A Sustainable Methanol-to-Olefins Technology // Engineering. 2021. V. 7. P. 17–21.
- 101. На Uzbekistan GTL впервые начали производить синтетическую нефть [электронный ресурс] // сайт Spot.uz, дата обращения: 20.06.22. Режим доступа: https://www.spot.uz/ru/2022/06/20/synthetic-fuel/
- 102. Lee Y.-J., Park J.-Y., Jun K.-W., Bae J. W., Viswanadham N. Enhanced production of C2-C4 Olefins directly from synthesis gas // Catalysis Letters. 2008. I. 1-2. P. 149–154.
- 103. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В., Зыскин А.Г. и др. Кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса окислительной конденсации метана на катализаторе LiMnW/SiO₂ // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 1. С.3.
- 104. *Меньщиков В.А., Синев М.Ю*. Производство этилена из природного газа методом окислительной конденсации метана // Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 25.
- 105. Дедов А.Г., Локтев А.С., Нипан Г.Д., Дорохов С.Н. и др. Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных материалов LI–W–Mn–O–SiO₂ // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 171.
- 106. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков Ю.С. Окислительная конденсация метана – новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов // Успехи химии. 1988. Т. 8. С. 385.
- 107. Бабак В.Н., Бабак Т.Б., Закиев С.Е., Холпанов Л.П. Теоретическое исследование дегидрирования углеводородов при высоких температурах // Теорет. осн. хим. технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 78.
- 108. *Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н.* Дегидрирование пропана на V_xO_y/H–Ti–MCM-41 // Химия, физика и технология поверхности. 2014. Т. 5. № 2. С. 174.
- 109. Varzaneh A.Z., Moghaddam M.S., Darian J.T. Окислительное дегидрирование пропана на ванадие-

вом катализаторе на основе нано-HZSM-5 // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 17.

- 110. Туракулова А.О., Харланов А.Н., Леванов А.В., Лунин В.В. Окислительное дегидрирование пропана на сложном нанесенном катализаторе VO_x/CeZrO/ Al₂O₃// Журн. физической химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 769.
- 111. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Ерофеев В.И. Каталитическая активность Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов С₃-С₄ // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 564.
- 112. Байрамгулова Р.И., Трапезникова Е.Ф. Катализаторы дегидрирования легких алканов // Нефтегазовое дело. 2019. № 4. С. 173.
- 113. Вахмистров В.Е., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Калинин В.Н. и др. Многостадийный кластерный синтез и окислительно-восстановительное модифицирование высококремнистых цеолитов хромом // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1090.
- 114. Тедеева М.А., Кустов А.Л., Прибытков П.В., Стрекалова А.А. и др. Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ на нанесенных монометаллических MO_y/SiO₂ и биметаллических катализаторах CrO_xMO_y/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni) // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 40.
- 115. Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Лапидус А.Л. Дегидрирование пропана в присутствии СО₂ на хром- и галлийоксидных катализаторах // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 704.
- 116. Котельникова А.Ю., Хлыбова Н.В., Котельников Д.А., Руднев Н.А. Моделирование процесса дегидрирования пропана в трубчатом реакторе с помощью метода вычислительной гидродинамики // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 91.
- 117. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А. Процесс получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 3. С. 89.
- 118. *Нагиев А.Г., Мамедов Д.И.* Синтез оптимальных пространственных псевдоструктур имитации порового строения зерна катализатора на основе концепции фракталов // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 3. С. 324.
- 119. Горовиц Б.И., Тойкка А.М., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Термодинамические закономерности гетерогенных систем с химическим взаимодействием // Теорет. осн. хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 258.
- 120. Волин Ю.М., Островский Г.М. Три этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем // Теорет. осн. хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 302.
- 121. Слинько М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теорет. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 16.
- 122. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Островский Г.М. Интегрированное проектирование энерго- и ресурсосберегающих химико-технологических процессов и систем управления: стратегия, методы и

применение // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 29.

- 123. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теорет. осн. хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
- 124. Catofin propane/butanede hydrogenation [электронный pecypc] // Сайт Lummus Technology, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: https://www.lummustechnology.com/Process-Technologies/Petrochemicals/Propylene-Production/Propane-Butane-Dehydrogenation
- 125. Каюмов Н.А., Назаров А.А., Поникаров С.И., Вилохина П.В. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратурное оформление // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 15. С. 303.
- 126. Catalysts for on-purpose propylene production and the dehydrogenation of hydrocarbons [электронный pecypc] // Сайт Clariant, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: https://www.clariant.com/en/Business-Units/Catalysts/Petrochemical-and-Refining-Catalysts/On Purpose Propylene
- 127. Clariant to build new production site for CATOFIN™ catalysts in Jiaxing // Сайт Digital Refining Processing, Operation & Maintenance or 18.09.2020. Режим доступа: www.digitalrefining.com/news/1006181/clariantto-build-new-production-site-for-catofin-catalysts-in-jiaxing
- 128. Honeywell Successfully Commissions Second C₃ Oleflex[™] Unit For Zhejiang Satellite [электронныйреcypc] // Сайт Honeywell, датаобращения: 02.06.2021. Режим доступа: https://www.honeywell.com/en-s/newsroom/pressreleases/2019/09/ honeywell-successfully-commissions-second-c3-oleflex-unit-for-zhejiang-satellite.
- 129. *Maddah H.A.* A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia // American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences. 2018. V. 4. № 1. P. 49.
- 130. STAR process® Most reliable dehydrogenation technology for propylene and isobutylene production [электронныйресурс] // Сайт thyssenkrupp AG, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: https:// www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/ products-and-services/chemical-plants-and-processes/dehydrogenation-plants.
- 131. The Uhde STAR process: Oxydehydrogenation of light paraffins to olefins, http://www.thyssenkrupp-thde.de/fileadmin/documents/brochures/ uhde_brochures_pdf_en_12.pdf.
- 132. Lopez J. BASF, Linde plan to jointly develop butadiene technology, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: http://www.icis.com/resources/news/2014/06/03/ 9786384/basf-linde-plan-to-jointly-develop-butadienetechnology/
- 133. Dow to Retrofit Louisiana Cracker With Fluidized Catalytic Dehydrogenation (FCDh) Technology to Produce On-Purpose Propylene hydrocarbons [электронныйресурс] // Сайт Dow от 20.08.19. Режим доступа: https://investors.dow.com/en/news/newsdetails/2019/Dowto-Retrofit-Louisiana-Cracker-With-Fluidized-Catalytic-Dehydrogenation-FCDh-Technology-to-Produce-On-Purpose-Propylene/default.aspx.

- 134. K-PROTM KBR Propane Dehydrogenation, http://211.81.63.130/cache/9/03/www.refpet.com/ e287efcbfeedd5379272-cb0e86272745/TS-VII-houvikSarkar.pdf.
- 135. Иванушкин Г.Г., Смирнов А.В., Коц П.А., Иванова И.И. Модифицирование кислотных свойств подложки для катализаторов дегидрирования пропана Pt-Sn/BEA // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 453.
- 136. Wang Y., Hu Z.-H., Lv X., Chen L., Yuan Z.-Y. Ultra small PtZn bimetallic nanoclusters encapsulated in silicalite-1 zeolite with superior performance for propane dehydrogenation // J. Catalysis. 2020. V. 385. P. 61.
- 137. Zhou W., Liu J., Wang J., Lin L. et al. Transformation of Propane over ZnSnPt Modified Defective HZSM-5 Zeolites: The Crucial Role of Hydroxyl Nests Concentration // Catalysts. 2019. V. 571. P. 1.
- 138. Li Y.-X., Li J., Yang X., Wang X. et al. Preparation of CeO₂-Modified Mg(Al)O-Supported Pt-Cu Alloy Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Precursors and Their Catalytic Behavior for Direct Dehydrogenation of Propane // Transactions of Tianjin University. 2019. V. 25. P. 169.
- 139. *Sun G., Zhao Z.-J., Mu R., Zha S. et al.* Breaking the scaling relationship via thermally stable Pt/Cu single atom alloys for catalytic dehydrogenation // Nature Communications. 2018. V. 9. P. 4454.
- 140. Naseri M., Zangeneh F.T., Taeb A. The effect of Ce, Zn and Co on Pt-based catalysts in propane dehydrogenation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. V. 126. P. 477.
- 141. *Rimaz S., Luwei C., Sibudjing K., Borgna A.* Promoting effect of Ge on Pt-based catalysts for dehydrogenation of propane to propylene // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 588. P. 117.
- 142. Бельская О.Б., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Бухтияров В.И. Катализаторы Pt/(Ga)Al₂O₃, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 132.
- 143. Tolek W., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Enhanced Stability and Propene Yield in Propane Dehydrogenation on PtIn/Mg(Al)O Catalysts with Various In Loadings // Topics in Catalysis. 2018. V. 61. P. 1624.
- 144. Long L.-L., Xia K., Lang W.-Z., Shen L.-L. et al. The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2017. V. 51. P. 271.
- 145. Yang C., Wu Z., Zhang G., Sheng H. et al. Promotion of Pd nanoparticles by Fe and formation of a Pd₃Fe intermetallic alloy for propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2019. V. 323. P. 123.
- 146. Fan D. et al. Mn-doping induced changes in Pt dispersion and Pt_xMn_y alloying extent on Pt/Mn-DMSN catalyst with enhanced propane dehydrogenation stability // Journal of Catalysis. 2020. V. 389. P. 450.
- 147. Nakaya Y., Hirayama J., Yamazoe S. et al. Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation // Nature Communications. 2020. V. 11. № 1. P. 28.
- 148. Gorczyca A., Raybaud P., Moizan V., Joly Y., Chizallet C. Atomistic Models for Highly-Dispersed PtSn/γ-Al₂O₃ Catalysts: Ductility and Dilution Affect the Affinity for Hydrogen // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3941.
- 149. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. Dehydrogenation of alkane to light olefin over PtSn/θ-

Al₂O₃ catalyst: Effects of Sn loading // Catalysis Today. 2014. V. 232. P. 53.

- 150. Srisakwattana T., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Preparation of aluminum magnesium oxide by different methods for use as PtSn catalyst supports in propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2020. V. 358. P. 90.
- 151. *Shi Y., Li X., Rong X., Gu B. et al.* Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/θ-Al₂O₃ for propane dehydrogenation // RSC Advances. 2017. V. 32. № 7. P. 19841.
- 152. Xu Z., Yue Y., Bao X. et al. Propane Dehydrogenation over Pt Clusters Localized at the Sn Single-Site in Zeolite Framework // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 1. P. 818.
- 153. *Wu X., Zhang Q., Chen L. et al.* Enhanced catalytic performance of PtSn catalysts for propane dehydrogenation by a Zn-modified Mg(Al)O support // Fuel Processing Technology. 2020. V. 198. P. 106.
- 154. Wang Y., Zhou Y., Zhou S., He Q., Zhong Y. Effect of Morphological Structure of PtSnNa/ZSM-5 on Its Catalytic Performance in Propane Dehydrogenation // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2020. V. 22. № 1. P. 87.
- 155. *Liu L., Lopez-Haro M., Lopes C.W., Meira D.M. et al.* Atomic-level understanding on the evolution behavior of subnanometric Pt and Sn species during high-temperature treatments for generation of dense PtSn clusters in zeolites // J. Catalysis. 2020. V. 391. P. 11.
- 156. Shanlei H., Otroshchenko T., Dan Z., Lund H., Kondratenko E.V. The effect of ZrO₂ crystallinity in CrZrO_x/SiO₂ on non-oxidative propane dehydrogenation // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 590. P. 117.
- 157. *Hu Z.-P., Wang Z., Yuan Z.-Y. et al.* Cr/Al2O3 catalysts with strong metal-support interactions for stable catalytic dehydrogenation of propane to propylene // Molecular Catalysis. 2020. V. 493. P. 111.
- 158. Wegrzyniak A., Rokicińska A., Hędrzak E., Michorczyk B. et al. High-performance Cr–Zr–O and Cr–Zr–K–O catalysts prepared by nanocasting for dehydrogenation of propane to propene // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 24. P. 6059.
- 159. *Gao X.-Y., Lu W.-D., Hu S.-Z., Li W.-C., Lu A.-H.* Rod-shaped porous alumina-supported Cr₂O₃ catalyst with low acidity for propane dehydrogenation // Chinese J. Catalysis. 2019. V. 40. №2. P. 184.
- 160. *Shanlei H., Otroshchenko T., Dan Z., Lund H., Kondratenko E. V.* Catalytic non-oxidative propane dehydrogenation over promoted Cr–Zr–O_x: Effect of promoter on propene selectivity and stability // Catalysis Communications. 2020. V. 138. P. 105.
- 161. Xie Z., Ren Y., Li J., Zhao Z. et al. Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO₂ for the dehydrogenation of propane with CO₂ // J.f Catalysis. 2019. V. 372. P. 206.
- 162. Oliveira J., Volanti D.P., Bueno J., Ferreira A.P. Effect of CO₂ in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over Cr/ZrO₂ catalysts //Applied Catalysis A: General. 2018. V. 558. P. 55.
- 163. Michorczyk P., Zenczak-Tomera K., Michorczyk B. et al. Effect of dealumination on the catalytic performance of Cr-containing Beta zeolite in carbon dioxide assisted propane dehydrogenation // J. CO₂ Utilization. 2020. V. 36. P. 54.
- 164. Hu Z.-P., Wang Y., Yang D., Yuan Z.-Y. CrO_x supported on high-silica HZSM-5 for propane dehydrogenation // J. Energy Chemistry. 2020. V. 47. P. 225.

- 165. Wang H.-M., Chen Y., Yan X., Lang W.-Z., Guo Y.-J. Cr doped mesoporous silica spheres for propane dehydrogenation in the presence of CO₂: Effect of Cr adding time in sol-gel process // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 284. P. 69.
- 166. Jeon N., Seo O. et al. Non-oxidative propane dehydrogenation over alumina-supported Co–V oxide catalysts // Applied Catalysis A, General. 2021. V. 614. P. 118.
- 167. *Shan Y.-L., Zhao W.-T., Zhao S.-L. et al.* Effects of alumina phases on the structure and performance of VO_x/Al_2O_3 catalysts in non-oxidative propane dehydrogenation // Molecular Catalysis. 2021. V. 504. P. 111.
- 168. Gu Y., Liu H. Yang M. et al. Highly stable phosphine modified VO_x/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 274. P. 119.
- 169. *Hu P., Chen Y., Yan X., Lang W.-Z., Guo Y.-J.* Correlation of vanadium precursor and structure-performance of porous VO_x−SiO₂ solids for catalytic dehydrogenation of propane // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. № 10. P. 4065.
- 170. *Liu Q., Yang Z. et al.* Vanadium-containing dendritic mesoporous silica nanoparticles: Multifunctional catalysts for the oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane to propylene // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 282. P. 133.
- 171. Chen C., Sun M., Hu Z. et al. Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to propylene // Chinese Journal of Catalysis. 2020. V. 41. № 2. P. 276.
- 172. Farsad A., Lawson S., Rezaei F., Rownaghi A.A. Oxidative Dehydrogenation of Propane over 3D Printed Mixed Metal Oxides/H-ZSM-5 Monolithic Catalysts Using CO₂ as an Oxidant // Catalysis Today. 2021. V. 374. P. 173.
- 173. Djinović P., Zavašnik J., Teržan J., Jerman I. Role of CO₂ During Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Bulk and Activated-Carbon Supported Cerium and Vanadium Based Catalysts // Catalysis Letters. 2021. V. 151. P. 2816.
- 174. *Miranda G. P., Martins V. J., Neto F. et al.* Oxidative dehydrogenation of propane: Developing catalysts containing VO_x, V–P–O and V–Mg–O species supported on MCM-41 and activated carbon // Catalysis Today. 2020. V. 348. P. 148.
- 175. Han Z.-F., Xue X.-L., Wu J.-M. et al. Preparation and catalytic properties of mesoporous nV-MCM-41 for propane oxidative dehydrogenation in the presence of CO₂ // Chinese Journal of Catalysis. 2018. V. 39. № 6. P. 1099.
- 176. Dai. Y., Gu. J., Tian. S., Wu. Y. et al. γ-Al₂O₃ sheet-stabilized isolate Co²⁺ for catalytic propane dehydrogenation // J. Catalysis. 2020. V. 381. P. 482.
- 177. Li X., Wang P., Wang H., Li C. Effects of the state of Co species in Co/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation // Applied Surface Science. 2018. V. 441. P. 688.
- 178. Sun Y., Wu Y., Shan H., Li C. Studies on the Nature of Active Cobalt Species for the Production of Methane and Propylene in Catalytic Dehydrogenation of Propane // Catalysis Letters. 2015. V. 145. P. 1413.
- 179. *He Y., Song Y., Cullen D.A., Laursen S.* Selective and Stable Non-Noble Metal Intermetallic Compound Catalyst for the Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene // J. American Chemical Society. 2018. V. 140. № 43. P. 14010.

- 180. Zhang L., Wang Z.-Y., Song J. et al. Facile synthesis of SiO₂ supported GaN as an active catalyst for CO₂ enhanced dehydrogenation of propane // J. CO₂ Utilization. 2020. V. 38. P. 306.
- 181. Tan S., Gil L.B. et al. Catalytic propane dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃ mixed oxides // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 498. P. 167.
- 182. Chen C., Zhang S., Wang Z., Yuan Z.-Y. Ultrasmall Co confined in the silanols of dealuminated beta zeolite: A highly active and selective catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene // J. Catalysis. 2020. V. 383. P. 77.
- 183. Wang L., Ao C., Zhai Y. et al. Highly active and stable Co₃O₄ catalyst for the Low-temperature oxidative dehydrogenation of propane // Inorganic Chemistry Communications. 2020. V. 112. P. 107.
- 184. Huang C., Han D., Guan L. et al. Bimetallic Ni-Zn site anchored in siliceous zeolite framework for synergistically boosting propane dehydrogenation // Fuel. 2022. V. 307. 121.
- 185. Choi S.-W., Kim W.-G., So J.-S. et al. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity // J. Catalysis. 2017. V. 345. P. 113.
- 186. Cao L., Dai P., Zhu L. et al. Graphitic carbon nitride catalyzes selective oxidative dehydrogenation of propane // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 262. P. 118.
- 187. Pan S.-F., Yin J.-L., Zhu X.-L. et al. P-modified microporous carbon nanospheres for direct propane dehydrogenation reactions // Carbon. 2019. V. 152. P. 855.
- 188. *Hu Z.-P., Ren J.-T., Yang D. et al.* Mesoporous carbons as metal-free catalysts for propane dehydrogenation: Effect of the pore structure and surface property // Chinese J. Catalysis. 2019. V. 40. № 9. P. 1385.
- 189. Węgrzyniak A., Jarczewski S., Kuśtrowski P., Michorczyk P. Influence of carbon precursor on porosity, surface composition and catalytic behaviour of CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene // J. Porous Materials. 2018. V. 25. P. 687.
- 190. *Li Y., Zhang Q., Yu X. et al.* Efficient Fe based catalyst with nitrogen doped carbon material modification for propane non-oxidative dehydrogenation n// Carbon Resources Conversion. 2020. V. 3. P. 140.
- 191. *Hu Z.-P., Zhao H., Chen C., Yuan Z.-Y.* Castaneamollissima shell-derived porous carbons as metal-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of propane to propylene // Catalysis Today. 2018. V. 316. P. 214.
- 192. Hu Z.-P., Chen C., Ren J.-T., Yuan Z.-Y. Direct dehydrogenation of propane to propylene on surface-oxidized multiwall carbon nanotubes // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 559. P. 85.
- 193. Патент РФ 2751701 Пономарев А.Б., Смирнов А.В, Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Катализатор дегидрирования пропана и способ получения пропилена с его использованием. Заявл. 2020138961 от 27.11.2020, Опубл. 15.07.2021, бюл № 20.
- 194. Патент РФ 2751703 Пономарев А.Б., Смирнов А.В, Шостаковский М.В., Писаренко Е.В Цеолитный катализатор дегидрирования пропан.а и способ получения пропилена с использованием этого катализатора Заявл. 2020137003 от 11.11.2020, Опубл. 15.07.2021, бюл № 20
- 195. Ponomaryov A.B., Smirnov A.V., Pisarenko E.V., Shostakovsky M.V. Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation //Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 339. P. 112010.

УДК 66.011:544.461:519.233.5

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К РАСЧЕТАМ ПО ТОПОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

© 2022 г. А. А. Пушкин^{а,} *, В. С. Римкевич^а, И. В. Гиренко^а

^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

*e-mail: pushkin@ascnet.ru Поступила в редакцию 25.11.2021 г. После доработки 02.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Статья посвящена вычислению кинетических характеристик химических реакций в технологической цепи фторидно-аммониевой переработки алюмосиликатного сырья с целью извлечения полезных компонентов. Изучаются реакция фторирования золы гидродифторидом аммония и реакция разложения с сублимацией фтораммониевых солей. В работе для расчета кинетических характеристик используется параметрический регрессионный и корреляционный анализы. Расчет кинетики реакции фторирования проводится по степенному закону, а реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей – по уравнению Ерофеева—Авраами. Исследуются дифференциальные и интегральные кинетические кривые обеих реакций, строятся расчетные функции отклика. Построенная линейная регрессионная модель подвергается проверке при помощи пяти статистических гипотез, а именно гипотез об однородности дисперсии воспроизводимости, об адекватности регрессионной модели, о значимости коэффициентов регрессии, о практической значимости функции отклика и о значимости коэффициента корреляции. Для расчетов используется продукты сжигания углей из золоотвала Благовещенской ТЭЦ.

Ключевые слова: фторидно-аммониевая переработка, константа скорости, коэффициент формы кривой, энергия активации, линейная регрессия, функция отклика

DOI: 10.31857/S0040357122050165

введение

В настоящее время в ИГиП ДВО РАН разрабатывается фторидно-аммониевая (ФА) технология комплексной переработки силикатного и алюмосиликатного сырья, которая, используя твердофазные реакции с гидродифторидом NH₄HF₂ и фторидом NH₄F аммония, позволяет извлекать полезные компоненты из вышеупомянутого сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат. Достоинством этой технологии является использование сублимации гексафторосиликата аммония, который образуется после фторирования исходного сырья. Преимуществом химического обогащения с применением сублимации гексафторосиликата аммония является отсутствие образования отходов, что улучшает экологию, уменьшает затраты на хранение и утилизацию отходов [1-4]. Основным сдерживающим фактором в развитии ФА технологии переработки алюмосиликатов являлось отсутствие ее реализации в промышленном масштабе, поэтому эта технология приобретает новый импульс в связи с проблемой импортозамещения. Так, например, UC Rusal до

2023 г. начнет опытно-промышленное производство глинозема из каолиновых руд на Ачинском глиноземном комбинате. А к 2024 г. UC Rusal построит завод мощностью 1 млн т глинозема в год [5].

Большой интерес в РФ вызывают накапливаюшиеся золошлаковые отхолы промышленных предприятий теплоэнергетики. При сжигании углей содержание многих полезных компонентов в золошлаковых отходах возрастает в 5-6 раз: оксидов алюминия до (15-25%), железа до (6-15%), кремния до (40-60%), кроме того, в золе наблюдаются в виде микродобавок около 50 элементов периодической системы. По сложности и многокомпонентности вешественного состава отходы ТЭЦ соответствуют техногенным месторождениям нерудных и рудных полезных ископаемых, находящихся на поверхности и не требующих расходов на добычу из недр, причем их запасы значительны и постоянно увеличиваются [6–9]. В Благовещенске Амурской области, например, в результате сжигания угля в 4-х котлах Благовещенской ТЭЦ ежегодное поступление золы составляет 150 тыс. тонн, а ее общее на-копление в золоотвале — 3.5 млн тонн [10, 11].

Изучение кинетики XP требует математической обработки результатов экспериментов с целью сравнения их с XP, изучавшимися ранее [12, 13].

Целью данной работы является расчет кинетических характеристик топохимических (ТХ) реакций фторирования гидродифторидом аммония (ГДФА) золы из Золоотвала Благовещенской ТЭЦ (ЗБТЭЦ), и реакций разложения с сублимацией фтораммониевых солей в процессе термообработки. Компьютерный расчет проводится с применением параметрического регрессионного и корреляционного анализа (РКА) [14, 15].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ХР фторирования алюмосиликатов является ТХ поскольку среди реагентов (Р) и продуктов (П), обязательно присутствуют твердые вещества [16]. Интегральные кинетические кривые (ИКК) изучаемых ХР монотонно возрастают или убывают в ходе реакции, поэтому в качестве пара-

метрических функций (ПФ) $\alpha^{i}(t)$ выберем степенной (i = 0) и экспоненциальный (i = 2) законы, относящиеся к ТХ уравнениям ускоряющегося типа, а также ТХ уравнение Ерофеева—Авраами (i = 1) сигмоидного типа

$$\begin{cases} \alpha^{0}(t) = c_{r}t^{c_{s}}, \quad i = 0\\ \alpha^{1}(t) = 1 - \exp(-c_{r}t^{c_{s}}), \quad i = 1, \\ \alpha^{2}(t) = 1 - \exp(-c_{r}t), \quad i = 2, \end{cases}$$
(1)

где $\alpha^{i}(t) - i$ -ая ПФ, c_{r} и c_{s} – константа скорости (КС) и коэффициент формы кинетической кривой (КФ), соответственно [16–18].

Регрессионные модели (PM), строящиеся на основе нелинейных $\Pi \Phi$, также нелинейны. После проведения замен (2) и (3), аналогичных заменам в [12],

$$x^{i} = \begin{cases} \ln(t), & i = 0, 1 \\ t, & i = 2 \end{cases}$$
(2)

И

$$y^{i} = \begin{cases} \ln(\alpha^{0}(t)), & i = 0\\ \ln(-\ln(1-\alpha^{1}(t))), & i = 1, \\ \ln(1-\alpha^{2}(t)), & i = 2 \end{cases}$$
(3)

получим линейную РМ для *i*-ой ПФ

$$y^{i} = (b_{0})^{i} + (b_{1})^{i} x^{i}, \qquad (4)$$

где в формулах (2)–(4) индекс *i* (*i* = 0,1,2) нумерует линейные регрессионные модели (ЛРМ), соответствующие $\Pi \Phi \alpha^{i}(t)$; x^{i} и y^{i} – обобщенные абсциссы и ординаты; $(b_0)^i$ и $(b_1)^i$ – первый и второй коэффициенты ЛРМ.

Точечные оценки коэффициентов ЛРМ $(b_0^*)_j^i \, \mathrm{u} \, (b_1^*)_j^i$ рассчитываются методом наименьших квадратов (МНК) по уравнению (4), в котором $x_{jk}^i = x^i(t)\Big|_{t=t_{jk}}$, а $y_{jk}^i = y^i(t)\Big|_{t=t_{jk}}^{\alpha^i = \alpha_{jk}}$, индекс $j \, (j = 0, 1, ..., m)$ нумерует исследуемые температуры T_j , $k \, (k = 0, 1, ..., n_j)$ – моменты отсчетов времени (МОВ), t_{jk} и α_{jk} – массивы экспериментальных значений МОВ и степеней превращения вещества (СПВ), в общем случае размерностей $(n_j;m), n_j um$ – количества МОВ при температуре T_j .

Точечные оценки $(c_r^*)_j^i$ и $(c_s^*)_j^i$ кинетических параметров c_r и c_s , соответственно, для *i*-ой ЛРМ при температуре T_i вычисляются по формулам

$$\begin{cases} (c_r^*)_j^i = (x^i)^{-1} (b_0^*)_j^i, \quad (c_s^*)_j^i = (b_1^*)_j^i, \quad i = 0, 1 \\ (c_r^*)_j^i = (b_1^*)_j^i, \quad i = 2. \end{cases}$$
(5)

После подстановки точечных оценок параметров $(c_r^*)_j^i$ и $(c_s^*)_j^i$ в *i*-ую ПФ $\alpha^i(t)$ получим *i*-ую функцию отклика (ФО) $\alpha_i^i(t)$ при температуре T_i

$$\begin{cases} \alpha_{j}^{0}(t) = (c_{r}^{*})_{j}^{0} t^{(c_{s}^{*})_{j}^{0}}, \quad i = 0\\ \alpha_{j}^{1}(t) = 1 - \exp\left(-(c_{r}^{*})_{j}^{1} t^{(c_{s}^{*})_{j}^{1}}\right), \quad i = 1. \end{cases}$$
(6)
$$\alpha_{j}^{2}(t) = 1 - \exp\left(-(c_{r}^{*})_{j}^{2}t\right), \quad i = 2. \end{cases}$$

Энергию активации (ЭА) E^i вычисляют по уравнению Аррениуса для КС [19], которое представимо в виде уравнения ЛРМ без свободного члена (7)

$$ln((c_r)_j^i) = -\frac{E^i}{R} \left(\frac{1}{T_i}\right). \tag{7}$$

Предварительный выбор между ЛРМ при каждой температуре выполняем по минимуму погрешностей аппроксимаций (ПА) [20], которые рассчитываются как относительные средние ошибки аппроксимации

$$\varepsilon_{j}^{i} = \frac{1}{n_{j}} \sum_{k=0}^{n_{j}} \left| \frac{\alpha_{jk}\left(t_{jk}\right) - \alpha_{j}^{i}\left(t\right) \Big|_{t=t_{jk}}}{\alpha_{jk}\left(t_{jk}\right)} \right|, \qquad (8)$$

где $\alpha_{j}^{i}(t)\Big|_{t=t_{jk}}$ – расчетные значения *i*-ой ФО $\alpha_{j}^{i}(t)$ в МОВ t_{jk} .

Расчет погрешностей коэффициентов ЛРМ, имеющих интервальные оценки, осуществляется в соответствии с [21]

$$\left[\left(b_{0}^{*}\right)_{j}^{i}-t_{\beta}\frac{\sqrt{p}}{\sigma_{\varepsilon}^{*}}\left(b_{0}^{*}\right)_{j}^{i};\left(b_{0}^{*}\right)_{j}^{i}+t_{\beta}\frac{\sqrt{p}}{\sigma_{\varepsilon}^{*}}\left(b_{0}^{*}\right)_{j}^{i}\right]$$
(9)

И

$$\left[\left(b_{l}^{*} \right)_{j}^{i} - t_{\beta} \frac{\sqrt{p} \sigma_{x}^{*}}{\sigma_{\varepsilon}^{*}} \left(b_{l}^{*} \right)_{j}^{i}; \left(b_{l}^{*} \right)_{j}^{i} + t_{\beta} \frac{\sqrt{p} \sigma_{x}^{*}}{\sigma_{\varepsilon}^{*}} \left(b_{l}^{*} \right)_{j}^{i} \right], \quad (10)$$

где t_{β} — критические точки распределения Стьюдента для уровня значимости β и числа степеней $\sqrt{\sum_{i} (i - i)^2}$

свободы $p = n_j - 2$, $\sigma_x^* = \sqrt{\frac{\sum (x_{jk}^i - \overline{x_{jk}^i})^2}{n_j}}$, σ_{ε}^* – точечная оценка среднеквадратического отклонения экс-

периментальных значений y_{jk}^{i} от ординат ЛРМ y_{jk}^{i*} ,

вычисляемого по формуле $\sigma_{\varepsilon}^* = \sqrt{\frac{\sum \left(y_{jk}^i - y_{jk}^{i*}\right)^2}{n_j}}.$

Погрешности кинетических параметров связаны с погрешностями коэффициентов ЛРМ, в частности, погрешности КФ $(c_s)^i_j$ для i = 0, 1 и погрешности КС $(c_r)^i_j$ для i = 2 совпадают с погрешностями коэффициентов ЛРМ $(b_1)^i_j$. Относительные погрешности КС $(c_r)^i_j$ для i = 0, 1 в силу ее связи со свободным членом $(b_0)^i_j$ по формуле: $(b_0)^i_j = \ln((c_r)^i_j)$, равны абсолютным погрешностям $(b_0)^i_j$ и вычисляются в соответствии с (9) по формуле

$$\frac{\Delta(c_r)_j^i}{(c_r)_j^i} = t_\beta \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\epsilon^*}.$$
(11)

После предварительного отбора модели реакции и последующего расчета по этой модели статистических характеристик ХР проводится статистическая проверка гипотез РКА с возможной коррекцией отбора модели, а, следовательно, и соответствующих характеристик.

В первую очередь, проверяется однородность дисперсии воспроизводимости (ДВ) с целью установления допустимости применения РКА. В качестве нулевой выбираем следующую гипотезу H_0 : ДВ равны по всему факторному пространству (ФП). Проверка гипотезы выполняется методом Снедекора–Фишера: 1) рассчитываются оценки ДВ $(\sigma_{jk}^*)^2$ путем проведения l_{jk}

измерений в каждой точке $\Phi\Pi(t_{jk}, \alpha_{jk})$; 2) строится F-отношение максимальной и минималь-

ной ДВ
$$(f^*(h_1; h_2))_j = \left(\frac{(\sigma_{\max}^*)^2}{(\sigma_{\min}^*)^2}\right)_j$$
 по всему ФП при

каждой температуре T_j . Критическое значение $f_{\beta}(h_1;h_2)$ выбирается по таблице F-распределения на уровне значимости β и числах степеней свободы (ЧСС) h_1 и h_2 для $\left(\left(\sigma_{\max}^*\right)^2\right)_j$ и $\left(\left(\sigma_{\min}^*\right)^2\right)_j$, соответственно. Нулевая гипотеза принимается, если

$$(f^*(h_1;h_2))_j < f_\beta(h_1;h_2).$$
 (12)

Для проверки адекватности ЛРМ при помощи Fотношения Снедекора—Фишера сравниваются остаточная дисперсия (ОД) $(\sigma_R^2)_j^i$ и общая ДВ $(\sigma_y^2)_j^i$. ОД

вычисляется по формуле
$$(\sigma_R^2)_j^i = \frac{\sum_{k=1}^{n_j} (y_{jk}^i - y_{jk}^{i*})^2}{p}$$
, где $(y_{jk}^i - y_{jk}^{i*}) -$ отклонения значений обобщенной ординаты y_{jk}^i в точке t_{jk} от ее ординаты регрессии y_{jk}^{i*} . ДВ — по формуле $(\sigma_y^2)_j^i = \frac{\sum_{k=0}^{n_j} \sum_{l=0}^{l_{jk}} (y_{jkl}^i - \overline{y_{jk}^i})^2}{n_j (l_{jk} - 1)}$, где $(y_{jkl}^i - \overline{y_{jk}^i}) -$ отклонение экспериментальных значений перемен-

ной y_{jkl}^{i} от их математических ожиданий $\overline{y_{jk}^{i}}$ в каждой точке $\Phi\Pi$, индексы *j* и *k* нумеруют каждое из l_{jk} измерений в каждой из $\sum_{j=0}^{m} n_{j}$ точек $\Phi\Pi$.

Рассчитываются статистики $(f^*(p_1, p_2))_j^i = \frac{(\sigma_y^2)_j^i}{(\sigma_R^2)_j^i},$

если $(\sigma_y^2)_j^i > (\sigma_R^2)_j^i$, где p_1 и p_2 – ЧСС для ОД и ДВ; или $(f^*(p_1, p_2))_j^i = \frac{(\sigma_R^2)_j^i}{(\sigma_y^2)_j^i}$, если $(\sigma_R^2)_j^i > (\sigma_y^2)_j^i$, где p_1 и p_2 – ЧСС для ДВ и ОД, соответственно. Нулевая гипотеза H_0 : дисперсии равны $(\sigma_y^2)_j^i = (\sigma_R^2)_j^i$, альтернативная гипотеза H_1 : дисперсии не равны $(\sigma_y^2)_j^i \neq (\sigma_R^2)_j^i$. Далее проверяем

$$\begin{cases} \left(\sigma_y^2\right)_j^i > \left(\sigma_R^2\right)_j^i \rightarrow \left(f^*(p_1, p_2)\right)_j^i < f_\beta(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза} \quad H_0 \quad \text{не отклоняется,} \\ \left(\sigma_R^2\right)_j^i > \left(\sigma_y^2\right)_j^i \rightarrow \left(f^*(p_1, p_2)\right)_j^i > f_\beta(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза} \quad H_1 \quad \text{принимается,} \end{cases}$$

где $f_{\beta}(p_1, p_2)$ – коэффициент Фишера на уровне значимости β с ЧСС p_1 и p_2 , имеющими тот же смысл, как и в случае статистики $(f^*(p_1, p_2))^i$.

Значимость коэффициентов ЛРМ проверяется с применением *t*-критерия Стьюдента. Нулевая гипотеза H₀: коэффициент ЛРМ $(b_{\gamma})_{j}^{i} = 0$, ($\gamma = 0$, 1). Рассчитывается статистика

$$t^*\left(\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i\right) = \frac{\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i}{\sigma^*\left[\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i\right]},$$
где $\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i$ и $\sigma^*\left[\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i\right] -$ то

 $(b_{\gamma})_{j}^{i}$ и его стандартной ошибки $\sigma[(b_{\gamma})_{j}^{i}]$. Расчетное значение статистики $t^{*}((b_{\gamma}^{*})_{j}^{i})$ сравнивается с табличным значением t_{β} . Коэффициент считается значимым, если

$$t^*\left(\left(b_{\gamma}^*\right)_j^i\right) \ge t_{\beta}.$$
 (14)

ЛРМ имеет практическую ценность, если коэффициент корреляции (КК) и показатель согласованности Стьюдента (ПСС), $(r_{xy})_{i}^{i} =$

$$=\frac{\sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i y_{jk}^i - \frac{1}{n_j} \left(\sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i\right) \left(\sum_{k=0}^{n_j} y_{jk}^i\right)}{\sqrt{\left[\sum_{k=0}^{n_j} \left(x_{jk}^i\right)^2 - \frac{1}{n_j} \left(\sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i\right)^2\right] \left[\sum_{k=0}^{n_j} \left(y_{jk}^i\right)^2 - \frac{1}{n_j} \left(\sum_{k=0}^{n_j} y_{jk}^i\right)^2\right]}}$$

и $(t_r)_j^i = (r_{xy})_j^i \sqrt{\frac{n_j - 2}{1 - r_{xy}^2}}$, соответственно, удовле-

творяют неравенствам

$$\begin{cases} (r_{xy})_{j}^{i} > 0.7 \\ (t_{r})_{j}^{i} > t_{\beta} \end{cases}$$
(15)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторируемым Р для ХР спекания выбрана электромагнитная фракция (ЭФ) золы состава в мас. %: SiO₂ – 54.27; Al₂O₃ – 21.01; Fe₃O₄ – 7.82; TiO₂ – 0.66; CaO – 8.24; MnO – 0.30; MgO – 2.49; Na₂O – 0.40; K₂O – 1.23; P₂O₅ – 0.08; SO₃ – 0.27; п.п.п. – 2.91 [10]. ЭФ составляет 88.7 мас. % пробы золы из ЗБТЭЦ и характеризуется высоким содержанием глинозема и низким содержанием серы. По данным минералогического анализа, в электромагнитной фракции преобладают прозрачные и полупрозрачные частицы раскристаллизованого пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна полевых шпатов и кварца с включениями магнетита и гематита [11]. Исходное сырье перед фторированием истиралось в планетарной мельнице "Пульверизетте 5" до размеров частиц менее 25 мкм, в которой происходило постоянное перемешивание мелющихся частиц и мелющих тел, в результате чего воздействие мелющих тел на частицы, находящиеся в равных условиях и испытывающих большое количество ударов, усредняется, и частицы приобретают приблизительно форму сфер с диаметром около 25 мкм.

В качестве фторирующего Р использовался ГДФА (NH₄HF₂) марки ч. д. а., который при комнатной температуре менее агрессивен и более экологичен, например, чем фтор или плавиковая кислота. Но при нагревании выше точки плавления (126.8°С), становится химически активным реагентом.

Р, взятые в заданных соотношениях, растирали, перемешивали и помещали в фарфоровые чашки. ФА обработку осуществляли внутри сушильного шкафа SNOL 20/300, поддерживающего температуру с точностью 0.1%, неравномерность температуры внутри сушильного шкафа составляла менее 4%.

Спекание происходило при фторирования золы ГДФА и продолжалось в течение 0.5–4.5 ч при температурах 50–200°С. В ходе XP образовывался по данным рентгенофазового анализа порошок спекшихся гексафторосиликата (ГФСА) (SiO₂ + 3NH₄HF₂ = (NH₄)₂SiF₆ + NH₃↑ + 2H₂O↑), гексафтороалюмината (ГФАА) (Al₂O₃ + 6NH₄HF₂ = $= 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O↑)$ и небольшого количества гексафтортитаната (ГФТА) (TiO₂ + 3NH₄HF₂ = $= (NH_4)_2TiF_6 + 2H_2O↑ + NH_3↑)$ аммония, минерала (Ca, Y)F₂ (CaO + NH₄HF₂ = CaF₂ + H₂O↑ + $+ NH_3↑$), гематита (4Fe₃O₄ + O₂ = 6Fe₂O₃) и незначительного количества фторидов щелочных металлов NaF и KF (Na₂O + NH₄HF₂ = 2NaF + $+ H_2O↑ + NH_3↑$ и K₂O + NH₄HF₂ = 2KF + H₂O↑ + $+ NH_3↑$), а также улетучивались аммиак (NH₃), фтороводород (HF) и пары воды (H₂O).

Термообработка получившегося после фторирования спека при температурах $350-550^{\circ}$ С с разложением ГФАА (2(NH₄)₃AlF₆ = 2AlF₃ + + 6NH₃↑ + 6HF↑) и сублимацией ГФСА ((NH₄)₂SiF₆ = (NH₄)₂SiF₆↑) и незначительного количества ГФТА ((NH₄)₂TiF₆ = (NH₄)₂TiF₆↑) проводилась в платиновых тиглях. В работе [22] ГФТА и ГФСА разделялись пирогидролизом

(13)

при температуре при температурах 500-800°C в течение 3-5 ч. Сублимирующий ГФСА оседал на стенках сосуда при температурах 270-25°C, а улетучивающиеся после разложения ГФАА аммиак и фтороводород отводились через отверстие в крышке при помощи трубки в сосуд с водой. Оставшийся после улетучивания твердый осадок представлял собой смесь фторида алюминия, гематита и минерала (Ca, Y)F₂ и незначительного количества фторидов щелочных металлов (NaF и KF). Этот твердый осадок после выщелачивания водой с растворением щелочных фторидов, подвергался выщелачиванию соляной кислотой при $T = 50 - 60^{\circ}$ С и выдержке 3 ч. В результате образовывался раствор хлорида железа $FeCl_3$ ($Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$), который отделялся фильтрованием от нерастворимого в соляной кислоте осадка фторидов алюминия и кальция. Хлорид железа гидролизовался под действием аммиачной воды (25 мас. % NH3) при T = $= 80^{\circ}$ С и pH = 7-8 с образованием красного железооксидного пигмента Fe₂O₃ (2FeCl₃ $+ 6NH_4OH = Fe_2O_3\downarrow + 6NH_4CI + 3H_2O)$, который выпадал в осадок, выдерживался при заданной температуре не менее 1 ч и отделялся путем фильтрования от хлорида аммония NH₄Cl.

Осадок фторидов кальция и алюминия подвергался фторированию ГДФА при температуре 180°С, после чего образовавшийся растворимый ГФАА отделялся водой от непрореагировавшего обогащенного редкими и другими элементами минерала-концентратора (Са, Y)F₂. Раствор ГФАА гидролизовался аммиачной водой с образованием гидроксида алюминия ((NH₄)₃AlF₆ + + 3NH₄OH = Al(OH)₃↓ + 6NH₄F), из которого кальцинацией получался глинозем (2Al(OH)₃ = = Al₂O₃ + 3H₂O). Осадок ГФСА в конденсаторе гидролизовался аммиачной водой с образованием мелкодисперсного аморфного кремнезема ((NH₄)₂SiF₆ + 4NH₄OH = SiO₂↓ + 6NH₄F + + 2H₂O).

В процессе комплексной переработки 100 кг золы на выходе получались 54.26 кг аморфного кремнезема, 21.01 глинозема, 8.09 кг красного железооксидного пигмента, а также 11.47 кг обогащенного редкими элементами минерала-концентратора (Ca, Y)F₂ [11].

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным и другими видами анализов. Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и др.) в пробах проводили на спектрометре BRUKER S4 PIO-NEER. Концентрацию фтора определяли ионометрическим методом, аммиака – титрованием. Для рентгенофазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Эмиссионный спектральный анализ микропримесей выполняли на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. Измерение содержания редких элементов осуществляли методом icp-ms на масс-спектрометре ICP-MS Elan 9000.

В ХР фторирования при исследуемой температуре T в момент времени t измерялись убыли масс навесок. На основании данных химического анализа на элементы данные по убыли массы навесок *т* пересчитывались в СПВ по формуле $\alpha = (m/m_0) \times 100\%$ (m_0 – теоретически возможное количество вещества). Зависимость СПВ а от MOB *t* изображена в виде ИКК на рис. 1а. Из рисунка видно, что реакция при трех нижних температурах продолжалась в течение всего эксперимента, а при верхней – прекращалась к 2 часам. Такое различие между длительностями реакции при различных температурах согласуется с соотношением значений констант скоростей в табл. 1: скорость реакции при верхней температуре примерно в 5 раз выше, чем при нижней.

Дифференциальные кинетические кривые (ДКК) изучаемой ХР спекания изображены на рис. 1б, из которого видно, что ДКК 2, 3 и 4, начинаются с высоких значений скоростей реакции, обусловленных большими количествами контактирующих частиц Р в начале реакции, но в течение получаса скорость реакции уменьшается из-за израсходования атомов Р: ДКК убывают на порядок величины. Но вследствие увеличения площади реакционной зоны [23] реакция не прекращается: ИКК 2, 3 и 4 только уменьшают свой наклон. К моменту 2 ч от начала опыта ДКК 4 обращается в 0, а ДКК 2 и 3 сохраняют неравные нулю значения до конца реакции, ИКК 2 и 3 не выходят на плато до конца реакции. ХР при ИТ 2, 3 и 4, вначале протекающие за счет химического взаимодействия между частицами, замедляются по мере уменьшения числа частиц Р. В результате увеличивается среднее расстояние между частицами и увеличивается роль диффузии частиц Р через обедненные частицами области. Низкие значения скоростей реакции на протяжении длительного времени (рис. 1б) говорит о протекании реакции в зоне диффузии [23], что подтверждается значениями энергии активации в табл. 1.

Термическая обработка в восстановительных условиях при температурах $350-550^{\circ}$ С полученного порошкообразного спека приводит к образованию нелетучего остатка, который состоит по данным рентгенофазового анализа из фторида алюминия AlF₃, минерала (Ca, Y)F₂ и гематита Fe₂O₃, а также небольшого количества щелочных фторидов, и улетучивающихся аммиака, фтороводорода, водяного пара и оседающего на стенках конденсатора сублимирующего ГФСА. В XP разложения с сублимацией при исследуемой температуре *T* в момент времени *t* измерялись убыли массы навесок аналогично тому, как



Рис. 1. Графики экспериментальных кинетических кривых для реакции спекания образца золы с ГДФА при температурах: $1 - 50^{\circ}$ С, $2 - 100^{\circ}$ С, $3 - 150^{\circ}$ С, $4 - 200^{\circ}$ С: (а) интегральная кинетическая кривая $\alpha(t)$; (б) дифференциальная кинетическая кривая $\Delta\alpha(t)/\Delta t$. Штриховой линией показан теоретический уровень степени превращения выделившегося аммиака.



Рис. 2. Графики экспериментальных кинетических кривых улетучивания для термообработки порошкообразного спека в восстановительных условиях при температурах: $1 - 350^{\circ}$ C, $2 - 450^{\circ}$ C, $3 - 550^{\circ}$ C: (а) интегральная кинетическая кривая $\alpha(t)$; (б) дифференциальная кинетическая кривая $\Delta\alpha(t)/\Delta t$.

это делалось в экспериментах по фторированию и пересчет убылей массы навесок в СПВ проводился по той же формуле.

На рис. 2а показаны ИКК реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей, полученные по данным убыли массы нелетучего остатка в процессе термообработки в восстановительных условиях, а на рис. 26 показаны соответствующие ДКК. Из рис. 2а видно, что реакция не прекращается при нижней температуре до конца эксперимента, тогда как при верхней протекает в течение 20–25 мин. Кривая I на рис. 26 только к концу эксперимента незначительно убывает, что говорит о малой скорости реакции, в то время как кривая 3 на рис. 26 быстро (в течение 20–25 мин) убывает практически до нуля, что свидетельствует об израсходовании реагирующих частиц. Из табл. 2 следует, что реакция разложения с сублимацией при всех температурах протекает в переходной зоне [24, 25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, при математическом моделировании химических реакций нами по форме кинетических кривых выбраны три параметрических функции: степенной и экспоненциальный законы и уравнение Ерофеева—Авраами. Все эти уравнения получены, исходя из предположений о правильной форме зерен исходного вещества и сферической формы зародышей [16]. Как показывают данные минералогического анализа с учетом процедуры подготовки сырья истиранием в планетарной

ПУШКИН и др.

Температура T_i , °С	50	100	150	200
Константа скорости $(c_r)_j^i$, мин ⁻¹	0.000804	0,002356	0.003131	0.003787
Коэффициент формы $(c_s)^i_j$	0.76	0.16	0.39	0.48
Погрешность аппроксимации є ^{<i>i</i>}	3	4	3	3
Энергия активации <i>Е^і</i> , кДж/моль	13	13	13	13
Уравнение реакции $\alpha^{i}(t)$	Степ	Степ	Степ	Степ
Зона реакции	Д	Д	Д	Д
Статистика Фишера для однородности дисперсии	4.74	4.21	1.64	3.75
$f_j^*(h_{l};h_2)$				
Коэффициент Фишера для однородности диспер- сии $f_{\beta}(h_1; h_2)$	19.37	19,37	19.37	19.37
Статистика Фишера для адекватности регрессии $(f^*)^i_j(p_1, p_2)$	2.0	3,59	2.9	3.72
Коэффициент Фишера для адекватности регрессии $f_{\beta}(p_1; p_2)$	4.46	4,46	4.46	4.46
Статистика для свободного члена $t^*(b_0)_j^i$	94.28	25.36	12.83	1,12
Статистика для углового коэффициента $t^*(b_1)_j^i$	39.19	7.66	12.19	4,4
Коэффициент корреляции $\left(r_{xy} ight)_{j}^{i}$	1	0.97	0.99	0.91
Показатель согласованности Стьюдента $(t_r)_j^i$	27.71	5.42	9,25	3.11
Коэффициент Стьюдента (<i>t</i> _β)	4.3	4.3	4.3	4.3

Таблица 1. Кинетические и статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций, для реакции спекания золы из ЗБТЭЦ с ГДФА

мельнице, приблизительно эти условия выполняются. Дополнительно следует обсудить уравнение Ерофеева-Авраами. Следует заметить, что уравнение Ерофеева-Авраами, в силу того, что при замене переменных в нем возникает двойной логарифм, сглаживающий многие отклонения экспериментальных точек от линейной регрессии, обладает "широкой описательной способностью". Поэтому его применение должно быть осторожным и, в частности, недопустимо в случае противоречия с его физическим смыслом, например, при наличии диффузионного торможения или в случае ускорения реакции в результате образования жидкой фазы [16]. В нашем случае, в реакции спекания золы с ГДФА фторирующий реагент ГДФА плавится при третьей и четвертой температурах. Поскольку в эксперименте при двух верхних температурах присутствовала жидкая фаза применение уравнения Ерофеева-Авраами для реакции спекания недопустимо при этих температурах. Кроме того, при расчете по *t*-критерию Стьюдента статистика для свободного члена при 100°С для уравнения Ерофеева–Авраами меньше коэффициента Стьюдента $t^*(b_0)_1^1 = 0.25 < t_\beta = 4.3$, т.е. свободный член незначим (для сравнения $t^*(b_0)_1^0 = 25.36 > t_\beta = 4.3$), а при 50°С погрешность аппроксимации меньше для степенного закона ($\varepsilon_0^0 = 3\% < \varepsilon_0^1 = 4\%$). Для реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей применение уравнения Ерофеева–Авраами возможно и будет конкурировать с другими параметрическими функциями по величине погрешностей аппроксимации и значениям статистических характеристик.

Математическая обработка данных по кинетике исследуемой реакции проводилась с использованием разрабатываемой нами расчетной

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

	1		, , ,
Температура T_j , °С	350	450	550
Константа скорости $(c_r)_j^i$, мин ⁻¹	0.017579	0.05915	0.071877
Коэффициент формы $(c_s)^i_j$	0.97	0.51	0.19
Погрешность аппроксимации ε_j^i	2	2	4
Энергия активации E^i , кДж/моль	30.8	30.8	30.8
Уравнение реакции $\alpha^{i}(t)$	EA	EA	EA
Зона реакции	П	П	П
Статистика Фишера для однородности дисперсии $f_j^*(h_1;h_2)$	2.91	7.38	12.14
Коэффициент Фишера для однородности дисперсии $f_{\beta}(h_1;h_2)$	19	19	19
Статистика Фишера для адекватности регрессии $(f^*)^i_j(p_1, p_2)$	5.42	2.42	1.49
Коэффициент Фишера для адекватности регрессии $f_{\beta}(p_1; p_2)$	10	10	10
Статистика для свободного члена $t^*(b_0)_j^i$	4.05	34.27	20.65
Статистика для углового коэффициента $t^*(b_l)_j^i$	67.08	20.61	6.61
Коэффициент корреляции $(r_{xy})_{j}^{i}$	1	0.99	0.95
Показатель согласованности Стьюдента $(t_r)_j^i$	51.96	15.96	5.12
Коэффициент Стьюдента (t _β)	3.18	3.18	3.18

Таблица 2. Кинетические и статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций, для процесса термообработки спека золы из ЗБТЭЦ с ГДФА

программы на языке Visual Basic [26], являющейся одним из результатов исследования.

В программе используются два типа координат: естественные относительные двумерные координаты *Time(j, k)* и *Alpha(j, k)*, получаемые нормировкой MOB t_{jk} и СПВ α_{jk} , и обобщенные трехмерные переменные *abs(i, j, k)* и *ord(i, j, k)*, обозначаемые в работе x^i и y^i , соответственно, и получаемые по формулам (2) и (3) из естественных относительных координат и параметрических функций $\alpha^i(t)$ и принимающие значения x_{ik}^i и y_{ik}^j .

В программе вычисляются точечные оценки коэффициентов ЛРМ в уравнении (4) по МНК. Затем по формулам (5) вычисляем точечные оценки КС $(c_r^*)_j^i$ и КФ $(c_s^*)_j^i$, по формулам (6) – ФО α_j^i , а по уравнению (7) – ЭА E^i для каждого из законов. Выбор закона протекания реакции (ее ФО α_j^i) при исследуемой температуре T_j происходит по минимуму ПА, вычисляемых по формуле (8) для каждой $\Phi O \alpha_j^i$ при каждой исследуемой температуре T_i .

Расчет показал, что реакция фторирования образца золы ГДФА при всех температурах протекает по степенному закону с энергией активации 13 кДж/моль (табл. 1). Зона реакции – диффузионная [27] (13 < 20 кДж/моль). Выбранные ПФ с параметрами $(c_r)_{j_0}^{i_0}$ и $(c_s)_{j_0}^{i_0}$ (строки 2 и 3 в таблице 1) для каждой температуры представляют собой функции отклика $\alpha_{j_0}^{i_0}(t)$ (формула (6)) для данной температуры, которые показаны на рис. 3. Из рисунка видно хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями.

Проверка достоверности полученных предварительных результатов расчета осуществляется путем сравнения значений соответствующих статистик для каждой из 5 статистических гипотез: для первых двух гипотез — статистик из строк 8 и 10 табл. 1 с коэффициентами Фишера из строк 9 и 11 той же таблицы по формулам (12) и (13) — первые две гипотезы достоверны. Срав-



Рис. 3. Графики расчетных функций отклика $\alpha(t)$ для реакции спекания образца золы с ГДФА. Температуры: $I - 50^{\circ}$ С, $2 - 100^{\circ}$ С, $3 - 150^{\circ}$ С, $4 - 200^{\circ}$ С. Ромбиками показаны значения точек, рассчитанные по степенному закону, крестиками экспериментальные точки. Штриховой линией показан теоретический уровень степени превращения выделившегося аммиака, соответствующий теоретическим 5.47% нелетучего остатка.

нение по формулам (15) значений КК и ПСС из 14-ой и 15-ой строк с числом 0.7 и коэффициентом Стьюдента из строки 16, соответственно, означает высокую степень связи между входными и выходными данными и статистическую значимость коэффициента корреляции.

Сравнение статистик для коэффициентов ЛРМ из строк 12 и 13 с коэффициентом Стьюдента из строки 16 по формуле (14) показывает, что все коэффициенты значимы за исключением свободного члена при четвертой температуре (1.12 < 4.3). Значения коэффициента корреляции из 14 строки говорят о наличии корреляции между входными и выходными данными, а значения показателя согласованности в 15 строке о достоверности коэффициента корреляции, во всех случаях кроме четвертой температуры $((t_r)_3^0 = 3.1 < t_\beta = 4.3$, хотя значение показателя согласованности и близко к значению коэффициента корреляции. Значения статистических характеристик, рассчитанных по экспоненциальному закону не лучше, при этом погрешности аппроксимаций больше. Поэтому продолжаем считать реакцию при 200°С протекающей по степенному закону.

Расчет реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей показал, что она протекает при температурах 350–550°С по уравнению Ерофеева–Авраами с энергией активации 30.8 кДж/моль в переходной зоне [27].



Рис. 4. Графики расчетных функций отклика $\alpha(t)$ для реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей в ходе термообработки в восстановительных условиях при температурах: $I - 350^{\circ}$ С, $2 - 450^{\circ}$ С, $3 - 550^{\circ}$ С. Крестиками показаны экспериментальные значения, треугольниками – расчетные по уравнению Ерофеева–Авраами. Пунктиром показан теоретический уровень улетучившихся продуктов реакции, соответствующий теоретическим 22.8% нелетучего остатка.

Константы скоростей и коэффициенты формы кинетических кривых указаны в табл. 2. Значения статистических характеристик в таблице 2 показывают, что для данной реакции статистические гипотезы об однородности дисперсии $f_{j}^{*}(h_{1};h_{2}) < f_{\beta}(h_{1};h_{2}) = 19$ и об адекватности регрессионной модели $(f^*)_j^1(p_1, p_2) < f_\beta(p_1; p_2) = 10$ достоверны при любой температуре, статистики для свободного члена $t^*(b_0)_i^1$ и для углового коэффициента $t^*(b_l)_j^l$ превышают при любой температуре значения коэффициента Стьюдента $t_{\rm B} = 4.3$. Значения коэффициента корреляции близки к 1, что говорит о хорошей корреляции, а значения показателя согласованности Стьюдента $(t_r)_i^1$ больше, чем коэффициент Стьюдента $t_{\beta} = 4.3$ при всех температурах. Функции отклика процесса улетучивания для температур 350-550°С изображены на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование кинетики топохимических реакций фторирования золы ГДФА и реакции разложения фтораммониевых солей с сублимацией. Изучены экспериментально и теоретически интегральные и дифференциальные кинетические кривые обеих реакций, определены кинетические параметры кривых, зоны протекания обеих реакций, уравнения обеих реакций (степенное для реакции фторирования и Ерофеева-Авраами для реакции разложения с сублимацией) и построены функции отклика в изучаемых температурных интервалах 50-200°С и 350-550°С. В ходе топохимических расчетов проводилась проверка статистических гипотез РКА. Для реакции спекания все проверяемые гипотезы достоверны за исключением реакции при температуре 200°С. При этой температуре оказываются незначимыми свободный член по *t*-критерию Стьюдента и коэффициент корреляции по значению показателя согласованности Стьюдента. Поскольку применение уравнения Ерофеева-Авраами при этой температуре недопустимо, а экспоненциальный закон показывает не лучшую статистику, по-видимому, потребуется введение в рассмотрение других параметрических функций. Реакция разложения с сублимацией протекает при всех температурах по уравнению Ерофеева-Авраами с кинетическими и статистическими характеристиками из таблицы 2. Проверка статистических гипотез показывает, что гипотезы об однородности дисперсии, об адекватности регрессионной модели выполняются, коэффициенты регрессии и корреляции значимы, коэффициент корреляции близок к 1.

обозначения

α	степень превращения вещества	(\mathbf{O}_{jk})
$\alpha^{i}(t)$	<i>i</i> -ая параметрическая функция	$\left(\sigma_{\max}^{*}\right)^{2}$
$\alpha_{j}^{i}(t)$	<i>i-</i> ая функция отклика при <i>j</i> -ой темпе- ратуре	$\left(\sigma_{\min}^{*}\right)^{2}$
α_{jk}	массив значений СПВ при <i>j</i> -ой темпе- ратуре в <i>k</i> -ый МОВ	$\left(\sigma_{y}^{2}\right)_{i}^{i}$
$\left(b_0 ight)^i_j$	первый коэффициент <i>і</i> -ой ЛРМ при температуре <i>Т_ј</i>	$\left(\sigma_R^2\right)_j^i$
$\left(b_0^*\right)_j^i$	точечная оценка первого коэффици- ента <i>i</i> -ой ЛРМ при <i>T_j</i>	$\sigma\left[\left(b_{\gamma}^{*}\right)_{j}^{i}\right]$
$(b_1)_i^i$	второй коэффициент i -ой ЛРМ при T_j	
$\left(b_{\mathrm{l}}^{*}\right)_{j}^{i}$	точечная оценка второго коэффици- ента <i>i</i> -ой ЛРМ при <i>T_j</i>	$\sigma^* \left[\left(b_{\gamma}^* \right)_j^{\prime} \right]$
$(b^*_{\gamma})^i_j$	общее обозначение для $(b_0^*)_j^i$ и $(b_1^*)_j^i$, $\gamma = 0,1$	t_{β} t_{ik}
c _r	константа скорости ХР	$(t_r)^i$.
Cs	коэффициент формы кинетической кривой	$t^*\left(\left(b^*_{\gamma}\right)^i\right)$
E^{i}	энергия активации для <i>і</i> -ой ЛРМ	T
$(f^*(h_1;h_2))_j$	статистика Снедекора—Фишера для гипотезы об однородности ДВ при тем- пературе <i>T_j</i> с ЧСС <i>h</i> ₁ и <i>h</i> ₂	$\frac{x_{jk}^{i}}{x_{jk}^{i}}$

	статистика Снедекора–Фишера для
$(f^*(p_1, p_2))_i^i$	гипотезы об адекватности <i>і</i> -ой ЛРМ
	при температуре T_j с ЧСС p_1 и p_2
	коэффициент Фишера для гипотезы об
$f_{\beta}(h_1,h_2)$	однородности ДВ при температуре T_j с
•	ЧСС h_1 и h_2 на уровне значимости β
	коэффициент Фишера для гипотезы об
c()	адекватности <i>і</i> -ой ЛРМ при темпера-
$f_{\beta}(p_1,p_2)$	туре T_i с ЧСС p_1 и p_2 на уровне значи-
	мости β
-	количество измерений в точке ФП с
l_{jk}	MOB t_{ik}
т	количество исследуемых температур
m.	теоретически возможная убыль массы
m_0	навески
m_{jk}	убыль массы навески к MOB <i>t_{jk}</i>
n:	количество отсчетов времени при <i>j</i> -ой
, 	температуре
p	число степеней своооды
R	(8.31 $\Pi_{W}/(MORE K)$)
	(0.51 Дж/(моль К))
$(r_{xy})_{i}^{\prime}$	ЛРМ при <i>i</i> -ой температуре
U U	точечная оценка среднеквадратиче-
σ^*_{\circ}	ского отклонения экспериментальных
-ε -	значений ординат от ЛРМ
$\left(\sigma_{jk}^{*}\right)^{2}$	точечная оценка ДВ в МОВ t_{jk}
$(*)^{2}$	максимальное значение ДВ при данной
(σ_{max})	температуре
$\left(\sigma^{*}\right)^{2}$	минимальное значение ДВ при данной
(^o min)	
$\left(\sigma_{y}^{2}\right)_{j}^{\prime}$	дисперсия воспроизводимости,
$\left(\sigma_{R}^{2}\right)^{i}_{.}$	дисперсия остаточная.
$\begin{bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \end{bmatrix}$	стандартная ошибка коэффициента
$\sigma \left[\left(b_{\gamma}^{*} \right)_{j} \right]$	$(b_{\gamma}^*)_{i}^i$
$\left[\left(\begin{array}{c} * \end{array} \right)^{i} \right]$	ТО стандартной ошибка коэффици-
$\sigma^* \left[\left(b_{\gamma}^* \right)_j \right]$	ента $(b_{\gamma}^{*})_{i}^{i}$
t	текущее время
t_{β}	коэффициент Стьюдента
<i>t</i>	<i>k</i> -ый МОВ при <i>j</i> -ой температуре

показатель согласованности Стьюдента,

статистика для t-критерия Стьюдента

j-ая исследуемая температура обобщенная абсцисса

среднее значение обобщенной абсциссы

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 **№** 5 2022

y_{ik}^{i}	обобщенная ордината
v_{i}^{i*}	обобщенная ордината линейной
JK	регрессии
$\overline{\mathbf{u}^{i}}$	среднее значение обобщенной ординаты
Y ik	

ПРИМЕЧАНИЯ К ТАБЛИЦАМ

В таблицах используются следующие сокращения:

3P	зона реакции
Степ	степенной закон
EA	уравнение Ерофеева–Авраами
Д	диффузионная зона
П	переходная зона

Коэффициенты Стьюдента и Фишера приводятся в соответствии с [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мельниченко Е.И.* Фторидная переработка редкометальных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 2002.
- 2. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Еранская Т.Ю., Гиренко И.В. Физико-химические процессы фторидной переработки алюминиевых руд // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 626. [Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovitskii Yu.N., Eranskaya T.Yu., Girenko I.V. Physicochemical processes of the fluoride processing of aluminum ores // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 6. Р. 844]
- 3. Макаров Д.В., Беляевский А.Т., Меньшиков Ю.П., Нестеров Д.П., Юсупов М.Ф. Исследование механизма и кинетики взаимодействия порошкового нефелина с гидродифторидом аммония // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 2. С. 177.
- 4. Андреев В.А., Буйновский А.С., Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 30.
- 5. UC Rusal хочет отказаться от импортного сырья Ведомости (vedomosti.ru)
- 6. Фомина Е.Ю., Артемова О.С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // ГИАБ. 2011. № 8. С. 273.
- 7. Кондратьев В.В., Немчинова Н.В., Иванов Н.А., Ершов В.А., Сысоев И.А. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевого и алюминиевого производств // Металлург. 2013. № 5. С. 92.
- 8. Лебедев В.В., Рубан В.А., Шпирт М.Я. Комплексное использование углей. М.: Недра, 1980. 387 с.
- 9. Сорокин А.П., Конюшок А.А. Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в буроугольных месторождениях Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. 2018. № 6. С. 658-661.
- 10. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Чарушова О.В. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 6. С. 250.

- 11. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Физико-химические исследования распределения полезных компонентов в техногенных отходах предприятий теплоэнергетики// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2020. № 3. С. 152. [*Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Pushkin A.A., Girenko I.V.* Physicochemical analysis of distribution of useful components in waste in the thermal energy sector // J. mining science. 2020. № 3. Р. 464]
- 12. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Статистическая обработка экспериментов по кинетике химических реакций // Журн. успехи современного естествознания. 2020. № 3. С. 76.
- 13. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Кинетика фторидно-аммониевой переработки золы углей предприятий теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. 2021. № 5. С. 114.
- Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. 8-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2002.
- Колемаев В.А., Староверов С.В., Турундаевский В.Б. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для экономических специальностей вузов. М.: Высш. шк, 1991.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.
- 17. Свиридова Т.В. Химия твердого тела. Топохимическая кинетика. Электронное учебное пособие. Минск, 2011.
- Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. С.-Пб.: АНО НПО "Профессионал". 2004.
- Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. Пособие для университетов и химико-технологических вузов. 2-е изд., доп. М.: Высш. Шк., 1976.
- Балдин К.В, Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Основы теории вероятностей и математической статистики. Учебник. 4-е издание. М.: Флинта. 2016. 489 с.
- Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник. 2-е изд. М.: Издательско-торговая корпорация "Дашков & K⁰", 2014. 473 с.
- Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Щека С.А., Крысенко Г.Ф. Способ переработки титансодержащего минерального сырья. RU2136771C1 Российский патент 1999 года по МПК C22B34/12 C22B1/02 C01G23/04.
- Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника. 1976.
- 24. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2005.
- 25. *Евдокимов А.Н.* Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Ч. 1. Гетерофазные реакции. Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2011.
- Дукин А.Н., Пожидаев А.А. Самоучитель Visual Basic 2010. Санкт-Петербург: БХВ-Петербург. 2010.
- 27. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 1999.
- Статистические таблицы. URL: https://math.semestr.ru/corel/table.php.

УДК 660:51.001.57+66

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ АЦЕТОН–ХЛОРОФОРМ–*H*-БУТАНОЛ

© 2022 г. Д. Г. Рудаков^{а, *}, П. С. Клаузнер^а, Е. А. Анохина^а, А. В. Тимошенко^а

^аМИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия *e-mail: rudakov@mirea.ru

> Поступила в редакцию 05.04.2021 г. После доработки 05.04.2022 г. Принята к публикации 28.05.2022 г.

Проведена оценка энергетической эффективности применения неадиабатической ректификации в процессе экстрактивной ректификации смеси ацетон—хлороформ—*н*-бутанол с диметилформамидом в качестве разделяющего агента. Рассмотрено два варианта организации теплоинтеграции: 1) между колонной регенерации разделяющего агента и экстрактивной колонной; 2) между колонной регенерации, экстрактивной колонной и колонной выделения хлороформа. Показано, что применение схем неадиабатической ректификации позволяет снизить приведенные энергетические затраты на 7.4—12.7% при теплоинтеграции между колоннами экстрактивной ректификации и регенерации диметилформамида, а в случае теплоинтеграции всех колонн схемы—до 20%, по сравнению с исходной схемой.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, неадиабатическая ректификация, ацетон, хлороформ, *н*-бутанол, теплоинтеграция, энергосбережение

DOI: 10.31857/S0040357122050189

введение

Экстрактивная ректификация (ЭР) – наиболее широко распространенный метод разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с относительной летучестью близкой к 1. Известно, что данный метод, также как и обычная ректификация, обладает низкой термодинамической эффективностью, и, как следствие, является крупным потребителем тепловой энергии. Повышение энергоэффективности процесса ректификации позволяет получить существенный экономический эффект, поэтому в химической технологии данному вопросу уделяется большое внимание. Один из подходов к снижению энергозатрат предполагает передачу тепла, отводимого из укрепляющей секции колонны, в отгонную секцию той же колонны. Однако его реализация требует искусственного повышения температуры потоков за счет их сжатия. На базе этой концепции предложено достаточно много различных вариантов схем ректификации с теплоинтеграцией. Самым простым и очевидным вариантом внешней тепловой интеграции являются схемы с тепловым насосом [1-5].

В качестве альтернативы схемам с тепловым насосом были предложены схемы с применением внутренней теплоинтеграции [6, 7], называемые в англоязычной литературе "HIDiC", которые со-

четают в себе концепцию схем с тепловым насосом и преимущества схем неадиабатической ректификации. Вместо передачи теплоты с верха колонны в куб, как в тепловом насосе, теплопередача в HIDiC осуществляется между тарелками отгонной и укрепляющей секций колонны, обеспечивая непрерывный ступенчатый подвод или отвод теплоты в каждой из секций. В этом случае, для обеспечения положительной разности температур между соответствующими тарелками, укрепляющая секция должна работать при более высоком давлении, чем отгонная секция. Концепция внутренней теплоинтеграции подробно рассмотрена авторами [8] в 1977 г., а первые работы, посвяшенные этому вопросу, были опубликованы еще раньше [9, 10]. Преимущества ряда схем с HIDiC были подтверждены, в том числе, и экспериментально [11]. Авторами [12] показано, что, с термодинамической точки зрения, конфигурации HIDiC могут быть более эффективными, чем схемы с тепловым насосом. Однако они пока не нашли широкого применения в промышленности из-за сложности организации эффективного теплообмена между двумя секциями колонны. Для решения этой проблемы предлагается использовать концентрические, многотрубные, разделенные перегородками с теплообменными панелями [13] или иные [14] конфигурации. Дополнительные трудности практической реализации схем с



Рис. 1. Традиционная схема ЭР из двухотборных колонн: К1 – экстрактивная колонна, К2 – колонна выделения хлороформа, К3 – колонна регенерации ДМФА *1* – исходная смесь, *2* – разделяющий агент, *3* – ацетон, *4* – хлороформ, *5 – н*-бутанол.

HIDiC связаны со сложной управляемостью процесса [15, 16], особенно в случае организации теплоинтеграции между паровым потоком дистиллята и питанием колонны [17, 18].

В качестве альтернативы схемам с тепловым насосом или с внутренней теплоинтеграцией можно предложить схемы неадиабатической ректификации, которые подразумевают внешний подвод (или отвод) теплоты на тарелки колонн за счет интеграции тепла потоков между различными аппаратами схемы. В этом случае нет необходимости в создании конструктивно сложных и дорогих аппаратов – для организации теплоинтеграции достаточно установить обычные циркуляционные теплообменники. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации в настоящее время рассмотрено явно недостаточно [19]. В данной работе проведена оценка энергетической эффективности применения неадиабатической ректификации в схеме разделения смеси

Таблица 1. Оптимальные рабочие параметры традиционной схемы ЭР из двухотборных колонн [20]

Колонны	K1	K2	K3	
N _{sum}	22	30	44	
N _F	8	10	13	
N _S	4	_	_	
$Q_{\rm reb},\kappa{ m Br}$	342.3	136.7	526.3	
$Q_{\rm cond}$, к B т	-211.6	-131.7	-526.7	
R	1.09	12.35	22.20	
$T_{\rm cond}$, °C	56.1	61.1	117.3	
$T_{\rm reb}$, °C	144.9	149.6	151.6	
S, кг/ч	2180	_	_	
$T_{\rm S}$, °C	60	_	_	
$Q_{\rm sum}$, к $ m Bт$	1005.3			

ацетон—хлороформ—*н*-бутанол с диметилформамидом в качестве разделяющего агента.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. В качестве основного метода исследования применяли математическое моделирование и вычислительный эксперимент, все расчеты проводили в программном комплексе *AspenPlus v. 12. 1.* Моделирование и оптимизация традиционной схемы (Рис. 1) ЭР смеси ацетон—хлороформ—*н*-бутанол с диметилформамидом были проведены авторами работы [20], эти данные были взяты нами в качестве исходных (табл. 1) для разработки схем неадиабатической ректификации.

В качестве модели описания парожидкостного равновесия в системе ацетон—хлороформ—*н*-бутанол—диметилформамид выбрано уравнение NRTL с параметрами, опубликованными авторами [20].

Одним из ключевых условий для организации схем неадиабатической ректификации является положительная разность температуры потока, теплоту которого предполагается использовать (источник тепла), и температуры на тарелках отгонной секции колонн, в которые это тепло направлено (приемник тепла). Эта разность температур должна обеспечить достаточную движущую силу процесса теплообмена. Исходя из этого, при моделировании схем ΔT между источником и приемником тепла принимали равной не менее 10°С. С целью достижения наилучших условий теплопередачи выбирали такой режим работы теплообменника, чтобы в нем происходила полная конденсация потока пара с горячей стороны, и испарение жидкости с холодной. Для предварительной оценки возможности реализации схемы неадиабатической экстрактивной ректификации с заданными параметрами теплообмена и выбора необходимой степени сжатия Е в компрессоре, были построены температурные профили для всех колонн (Рис. 2) традиционной схемы.

Видно, что наиболее высокие температуры наблюдаются в укрепляющей секции колонны К3, следовательно, именно теплоту потока пара, выходящего с ее верха, целесообразно использовать для обогрева отгонных секций других колонн схемы. Здесь можно рассмотреть несколько вариантов теплоинтеграции:

1) между колоннами КЗ и К1 посредством установки одного теплообменника (рис. За). Колонна К1 выбрана исходя из того, что затраты тепла в ее кипятильнике вносят более существенный вклад в общие энергозатраты схемы, чем энергозатраты в кипятильнике колонны К2;

2) между колоннами К3 и К1 посредством установки двух теплообменников (организация НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ



Рис. 2. Профили температур по высоте колонн схемы ЭР из двухотборных колонн: а – экстрактивная колонна K1, б – колонна выделения хлороформа K2, в – колонна регенерации K3, N_T – номер тарелки, N_F – тарелка питания.



Рис. 3. Неадиабатические схемы ЭР: *1* – исходная смесь, *2* – разделяющий агент, *3* – ацетон, *4* – хлороформ, *5* – *н*-бутанол.

ступенчатого подвода тепла для устранения зон возможного перегрева на тарелках, рис. 3б);

3) между колоннами К3 и К1 + К2, что является наиболее полным вариантом теплоинтеграции (рис. 3в).

Температура парового потока, выходящего с верха колонны K3 равна 117.3°С. Этого недостаточно для организации теплоинтеграции с отгонными секциями колонн K1 и K2 (см. рис. 2). Поэтому требуется установка компрессора с минимальной рабочей степенью сжатия E = 2.5 для вариантов (1) и (2) и степенью сжатия E = 3.0 для варианта (3), при этом температура потока пара после сжатия будет равна 155.1 и 164.2°С, соответственно. Для предотвращения возможной кавитации в компрессоре перед ним установлен дополнительный подогреватель, тепловая нагрузка которого обозначена $Q_{\rm PH}$.

Определение оптимальных значений номера тарелки расположения циркуляционного теплообменника (N_{HE}) и количества пропускаемой через него жидкости (SD_{HE}), производили посредством комбинации методов последовательно квадратичного программирования и утилиты автоматического перебора *Sensitivity Analysis*, встроенных в программный комплекс *Aspen Plus*. Критерий оптимизации – энергозатраты в кипятильниках колонн Q_{reb} .

N _{HE}	$SD_{HE},$ кг/ч	$Q_{ m HE},\kappa m B$ т	R	$Q_{\rm cond},\kappa{ m Br}$	$Q_{\rm reb}$, к $ m Br$
15	2815.2	415.5	2.46	-350.1	65.2
16	2650.9	390.7	2.21	-324.5	64.4
17	2406.7	354.5	1.85	-287.8	63.9
18	2276.1	335.1	1.66	-268.7	64.2
19	2162.8	318.5	1.51	-253.5	65.6
20	2056.2	303.1	1.40	-242.3	69.8

Таблица 2. Определение N_{HE} и SD_{HE} для варианта теплоинтеграции (1) в колонне K1

Результаты оптимизации N_{HE} и SD_{HE} для варианта теплоинтеграции (1) приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что оптимальной точкой подвода теплоты в колонну К1 является тарелка 17. Поскольку неадиабатические схемы ЭР существенно отличаются от традиционных наличием "горячих" компрессоров, а также дополнительного теплообменного оборудования, то для сопоставления схем целесообразно использовать критерий приведенных энергетических затрат (Q_{cons}) [21]:

$$Q_{\rm cons} = Q_{\rm sum} + 3W_{\rm comp},\tag{1}$$

где: Q_{sum} — суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн, а W_{comp} — потребляемая компрессором мощность.

Оптимальные рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР для варианта теплоинтеграции (1) приведены в табл. 3.

Далее был рассмотрен второй вариант теплоинтеграции, который предполагает подвод теплоты в K1 на два уровня. Результаты определения оптимальной совокупности номеров тарелок подвода теплоты N¹_{HE} и N²_{HE}, а также количества

Таблица 3. Рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР для варианта теплоинтеграции (1)

Колонны	K1	K2	K3	
N _{sum}	22	30	44	
N _{HE}	17	—	—	
$Q_{\rm reb}$, к $ m B$ т	63.9	136.7	526.3	
$Q_{\rm cond},\kappa { m Br}$	-287.8	-131.7	-595.4	
R	1.85	12.35	21.9	
$Q_{\rm HE}$, к $ m B$ т	354.5	_	—	
$T_{\rm cond/comp}$, °C	56.1	61.1	155.1	
$T_{\rm reb}$, °C	144.9	149.6	151.6	
$Q_{ m PH}$, к $ m B$ т	—	—	14.0	
E _{comp}	—	—	2.5	
$W_{\rm comp}$, кВт	—	—	63.1	
$Q_{\rm cons},\kappa{ m Br}$	930.2			

отбираемой жидкости SD_{HE}^{l} и SD_{HE}^{2} для варианта теплоинтеграции (2) приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что оптимальной точкой верхнего подвода теплоты ($Q_{\rm HE}^2$) в отгонную секцию колонны К1 является тарелка 14. При этом второй ($Q_{\rm HE}^1$) подвод теплоты оптимально направить на нижнюю тарелку К1. В результате за счет применения теплоинтеграции удалось снизить энергозатраты в кипятильнике К1 на 96.7%. Оптимальные рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР для варианта теплоинтеграции (2) приведены в табл. 5.

На следующем этапе работы был рассмотрен вариант теплоинтеграции, максимально возможный для исследуемой схемы ЭР. Он предполагает двухуровневый подвод теплоты в K1 и подвод теплоты в К2. Оптимальные рабочие параметры экстрактивной колонны К1 были такими же, как во втором варианте теплоинтеграции. Процедура оптимизации колонны К2 в целом аналогична процедуре, рассмотренной для колонны К1. Отметим, что при реализации теплоинтеграции с колонной К2 появляется ряд ограничений. Вопервых, распределение температур в К2 не позволяет использовать прежнюю степень сжатия в компрессоре, ее необходимо повысить до E = 3. При этом возрастает мощность компрессора и тепловая нагрузка его вспомогательного предварительного нагревателя. Однако с 595 до 615 кВт возрастает и количество теплоты, которое можно направить для обогрева отгонных секций колонн К1 и К2. На обогрев колонны К1 при выбранном режиме ее работы расходуется 477 кВт, следовательно, на обогрев К2 можно направить не более 138 кВт. Исходя из этого было определено количество отбора жидкости $SD_{HE}^3 = 900$ кг/ч, циркулирующей через теплообменник с тем условием, чтобы количество теплоты на ее полное испарение не превысило 138 кВт. Определение оптимальной тарелки подвода теплоты (N_{HE}) при

фиксированном SD_{HE}^3 для колонны K2 приведено в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что подвод теплоты В К2 оптимально направить на нижнюю тарелку, что
НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

$\mathrm{N}_{\mathrm{HE}}^2$	$N_{\rm HE}^1$	$SD_{HE}^{l},$ кг/ч	SD_{HE}^2 , кг/ч	$Q_{\rm HE}^{ m l},\kappa{ m Bt}$	$Q_{\rm HE}^2$, кВт	R	$Q_{\rm cond}$, кВт	$Q_{\rm reb},$ кВт
	19	892	2552	132.1	364.1	3.02	-406.5	41.0
13	20	965	2641	143.3	375.6	3.10	-414.9	26.6
	21	965	2640	142.1	375.4	3.11	-415.7	27.8
	19	864	2221	127.8	316.9	2.56	-359.9	45.8
14	20	914	2299	135.6	326.3	2.60	-364.2	33.0
	21	1025	2292	152.6	324.4	2.54	-357.7	11.4
	19	828	1948	122.3	280.2	2.19	-322.7	50.8
15	20	846	2012	125.3	287.1	2.18	-321.5	39.7
	21	963	2056	143.2	291.2	2.21	-325.0	21.3

Таблица 4. Определение N_{HE}^{1} , N_{HE}^{2} и SD_{HE}^{1} , SD_{HE}^{2} для варианта теплоинтеграции (2) в колонне K1

обеспечит снижение нагрузки на ее кипятильник на 96.4% за счет теплоинтеграции между колоннами K3 и K2 и перехода к неадиабатической ректификации. В этом случае организации второй точки подвода теплоты (как это было для аппарата K1) не требуется. Итоговые оптимальные рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР (вариант 3) приведены в табл. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе проведенных исследований были рассмотрены три различных варианта теплоинтеграции между колоннами схемы ЭР смеси ацетон– хлороформ—*н*-бутанол с диметилформамидом в качестве разделяющего агента. Сопоставление предложенных схем неадиабатической ректификации с традиционной схемой ЭР из двухотборных колонн по критерию приведенных энергозатрат представлено в табл. 8. Снижение приведенных энергозатрат ΔQ_{cons} рассчитывали по формуле:

$$\Delta Q_{\rm cons} = (Q_{\rm sum} - Q_{\rm cons})/Q_{\rm sum} \times 100\%, \qquad (2)$$

где: Q_{sum} — суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР, а Q_{cons} — приведенные энергозатраты схемы с теплоинтеграцией.

Из табл. 8 видно, что максимальное снижение приведенных энергозатрат обеспечивает вариант (3) неадиабатической схемы ЭР, который предполагает организацию теплоинтеграции колонны К3 с колоннами К2 и К1. Вместе с этим в колонне К1 возрастает флегмовое число и нагрузка на конденсатор, чего практически не наблюдается в колонне К2. Это объясняется тем, что при организации дополнительного подвода теплоты в отгонную часть экстрактивной колонны К1 снижается концентрация разделяющего агента ДМФА в жидкой фазе в экстрактивной секции (с 4 по 8 тарелки, см. рис. 4) примерно на 15% для варианта теплоинтеграции (1) и на 26% – для вариантов теплоинтеграции (2) и (3).

Такое снижение концентрации ДМФА в жидкой фазе приводит к некоторому ухудшению режима работы экстрактивной колонны, и для обеспечения заданного качества продуктовых потоков требуется повышение флегмового числа. Рост флегмового числа приводит к увеличению необходимого парового потока в колонне и, следовательно, к росту энергозатрат в конденсаторе. В свою очередь, увеличение парового потока в колонне приводит и к росту суммарного количества подвода теплоты, требуемого для его создания, на 18% для варианта теплоинтеграции (1) и на 30% – для варианта теплоинтеграции (2).

Таблица 5. Рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР для варианта теплоинтеграции (2)

Колонны	K1	K2	K3
N _{sum}	22	30	44
$\mathbf{N}_{\mathrm{HE}}^{\mathrm{l}}$	21	_	_
N_{HE}^2	14	_	_
$Q_{\rm reb},\kappa{ m Br}$	11.4	136.7	526.3
$Q_{\rm cond},\kappa { m Br}$	-357.7	-131.7	-595.4
R	2.54	12.35	21.9
$Q_{ m HE}^{ m l},\kappa$ Вт	152.6	_	_
$Q_{\rm HE}^2$, кВт	324.4	_	_
$T_{\text{cond/comp}}, ^{\circ}\text{C}$	56.1	61.1	155.1
$T_{\rm reb}$, °C	144.9	149.6	151.6
$Q_{ m PH}$, к $ m B$ т	_	_	14.0
E _{comp}	_	_	2.5
$W_{\rm comp},\kappa{ m Br}$	_	_	63.1
$Q_{\rm cons},\kappa{ m Br}$		877.7	

$N_{\rm HE}^3$	R	$Q_{\rm cond}$, кВт	$Q_{\rm reb}$, кВт
25	14.23	-149.7	18.4
26	13.81	-145.6	14.2
27	13.44	-142.0	10.7
28	13.13	-138.9	7.6
29	12.85	-136.2	4.9

Таблица 6. Определение SD_{HE}^3 в K2 для варианта теплоинтеграции (3)

Таблица 7. Рабочие параметры неадиабатической схемы ЭР для варианта с максимальной теплоинтеграцией

Колонны	K1	K2	K3
N _{sum}	22	30	44
$\mathbf{N}_{\mathrm{HE}}^{\mathrm{l(3)})}$	21	29	_
$\mathrm{N}^2_{\mathrm{HE}}$	14	_	_
$Q_{\rm reb}$, к B т	11.4	4.9	526.3
$Q_{\rm cond}$, к B т	-357.7	-136.2	-614.7
R	2.54	12.85	21.9
$Q_{ m HE}^{1(3)},$ кВт	152.6	136.3	_
$Q_{\rm HE}^2$, кВт	324.4	_	—
$T_{\rm cond/comp}$, °C	56.1	61.1	164.2
$T_{\rm reb}$, °C	144.9	149.6	151.6
$Q_{\rm PH}$, к B т	—	—	21.0
E _{comp}	_	_	3.0
$W_{\rm comp}$, к B т	—	—	80.1
$Q_{\rm cons},\kappa{ m Br}$		803.9	I

В случае применения теплоинтеграции технологическая схема несколько усложняется за счет появления дополнительных потоков между аппаратами и за счет использования горячего компрессора. Тем не менее, при выбранной степени сжатия E = 3 компрессор может быть одноступенчатым и, следовательно, его стоимость и стоимость технического обслуживания вполне приемлемы.



Рис. 4. Профили концентраций ДМФА в жидкой фазе по высоте экстрактивной колонны К1: *1* – традиционная схема, *2* – вариант (1) теплоинтеграции, *3* – варианты (2) и (3) теплоинтеграции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований было установлено, что применение схем неадиабатической ректификации с теплоинтеграцией между различными колоннами позволяет снизить приведенные энергозатраты всей схемы на 7.4–20%. При этом энергозатраты в кипятильнике экстрактивной колонны удается снизить на 96.7%, а

Таблица 8. Энергетическая эффективность различных вариантов схем ЭР

Вариант схемы	R _{K1}	R _{K2}	$Q_{\rm cond}^{\rm K1},\kappa m BT$	$Q_{\rm cond}^{ m K2}$, кВт	$Q_{ m cons}(Q_{ m sum}),$ $\kappa B au$	$\Delta Q_{\rm cons}, \%$
Традиционная схема	1.09	12.35	-211.6	-131.7	(1005.3)	_
Вариант (1) с теплоинтеграцией	1.85	12.35	-287.8	-131.7	930.2	7.4
Вариант (2) с теплоинтеграцией	2.54	12.35	-357.7	-131.7	877.7	12.7
Вариант (3) с теплоинтеграцией	2.54	12.85	-357.7	-136.2	803.9	20.0

в колонне выделения хлороформа — на 96.4%. Важным преимуществом предложенного варианта схем неадиабатической ректификации является то, что теплоинтеграция осуществляется между различными колоннами схемы, что не требует существенного изменения их конструктивных параметров при модернизации действующих установок.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ε	степень сжатия
Ν	номер тарелки
Р	абсолютное давление, кПа
Q	тепловая нагрузка, кВт
R	флегмовое число
S	расход разделяющего агента, кг/ч
SD	отбор, кг/ч
Т	температура, °С
W	потребляемая мощность, кВт
ДМФА	диметилформамид
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

comp	компрессор
cond	конденсатор
cons	приведенное значение
F	питание
HE	теплообменник
reb	кипятильник
PH	предподогреватель
S	разделяющий агент
sum	суммарный

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Государственного задания РТУ МИРЭА, тема № 0706-2020-0020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Tao S., Yue L., Haoshui Yu, Yang Ao, Shirui Sun, Weifeng S., Lee K.M., Jingzheng R. Improved design of heatpump extractive distillation based on the process optimization and multi-criteria sustainability analysis // Computers and Chemical Engineering. 2022. V. 156. P. 107552.

https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107552

 Yinggui X., Jinlong L., Qing Ye., Yudong Li. Design and optimization for the separation of tetrahydrofuran/isopropanol/water using heat pump assisted heat-integrated extractive distillation // Separation and Purification Technology. 2021. V. 277. P. 119498. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119498

- 3. *Yinggui Xu, Jinlong Li, Qing Ye, Yudong Li.* Energy efficient extractive distillation process assisted with heat pump and heat integration to separate acetonitrile/1,4-dioxane/water // Process Safety and Environmental Protection. 2021. V. 156. P. 144-159. https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.042
- 4. *Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Use of Partially Thermally Coupled Distillation Systems and Heat Pumps for Reducing the Energy Consumption in the Extractive Distillation of an Isobutanol–Isobutyl Acetate Mixture Using Dimethylformamide // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. № 3. P. 397–406. https://doi.org/10.1134/S0040579520030070
- Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Optimal modes of side-section flow in heat-pump-assisted extractive distillation systems for separating allyl alcohol—allyl acetate mixtures with butyl propionate // Fine Chemical Technologies. 2021. V. 16. № 3. P. 213–224. / https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-213-224
- Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T. Internally heat-integrated distillation columns: A review // Chemical Engineering Research and Design. 2003. V. 81 (A1). P. 162–177. https://doi.org/10.1205/026387603321158320
- Olujic Z., Fakhri F, Rijke A., Graauw J., Jansens P.J. Internal heat integration: The key to an energy-conserving distillation column // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2003. V. 78. № 2–3. P. 241–248. https://doi.org/10.1002/jctb.761
- 8. *Mah R.S., Nicholas J.J., Wodnik R.B.* Distillation with secondary reflux and vaporization: A comparative evaluation // AIChE Journal. 1977. V. 23. № 5. P. 651–658. https://doi.org/10.1002/aic.690230505
- Teynham Woodward. Vapor Reheat Distillation // Principles of Desalination. 1966. P. 117–150. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395660-6.50009-4
- Walker P.T., Newson I., Johnson K.D. Development of direct contact flash distillation concepts // Desalination. 1967. V. 2. № 7. P. 196–206. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)84137-5
- Naito K., Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Aso K., Nakanishi T. Operation of a bench-scale ideal heat integrated distillation column (HIDiC): An experimental study // Computers & Chemical Engineering. 2000. V. 24. № 2–7. P. 495–499. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00513-5
- Nakaiwa M., Huang K., Owa M., Akiya T., Nakane T., Sato M. Potential energy savings in ideal heat-integrated distillation column // Applied Thermal Engineering. 1998. V. 18. № 11. P. 1077–1087. https://doi.org/10.1016/S1359-4311(98)00030-1
- Gadalla M., Jimenez L., Olujic Z., Jansens P.J. A thermohydraulic approach to conceptual design of an internally heat-integrated distillation column (i-HIDiC) // Computers and Chemical Engineering. 2007. V. 31. № 10. P. 1346–1354. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2006.11.006
- Hugill J.A., Hugill A., Anthony H.J. System for stripping and rectifying a fluid mixture. World Patent WO2003011418-A, 2003.

 Nakaiwa M., Huang K., Owa M., Akiya T., Nakane T., Takamatsu T. Operating an ideal heat integrated distillation column with different control algorithms // Computers and Chemical Engineering. 1998. V. 22. P. 389–393.

https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00079-9

- Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Naito K., Owa M., Akiya T., Nakane T., Takamatsu T. Evaluating control structures for a general heat integrated distillation column (general HIDiC) // Computers and Chemical Engineering. 1999. V. 23. P. 851–854. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)80209-9
- Nakaiwa M., Huang K., Naito K., Endo A., Owa M., Akiya T., Nakane T., Takamatsu, T. A new configuration of ideal heat integrated distillation columns (HIDiC) // Computers and Chemical Engineering. 2000. 24(2–7), 239–245.

https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00464-6

18. *Huang K.J., Shan L., Zhu Q.X., Qian J.X.* A totally heatintegrated distillation column (THIDiC) – The effect of feed preheating by distillate // Applied Thermal Engineering. 2008. V. 28. № 8–9. P. 856–864. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.011

19. Nova-Rincón A., Ramos M.A., Gómez J.M. Simultaneous optimal design and operation of a diabatic extractive distillation column based on exergy analysis // International Journal of Exergy. 2015. V. 17. № 3. P. 287–312.

https://doi.org/10.1504/IJEX.2015.070500

- Anokhina E.A., Gracheva I.M., Akishin A.Yu., Timoshenko A.V. Acetone-chloroform-n-butanol mixture separation by the extractive distillation in schemes of two-outlet columns // Fine Chemical Technologies. 2017. V. 12. № 5. P. 34–46. (In Russ) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-34-46
- Aurangzeb Md., Jana A.K. Vapor recompression with interreboiler in a ternary dividing wall column: Improving energy efficiency and savings, and economic performance. App. Therm. Eng. 2018. V. 147. P. 1009–1023. https://doi.org/10.1016/japplthermaleng.2018.11.008

УДК 66.011

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2022 г. А. А. Саламатин^{а, b, *, **}, А. Г. Егоров^а, А. С. Халиуллина^b

^аИнститут механики и машиностроения, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия ^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

> *e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com **e-mail: salamatin@imm.knc.ru Поступила в редакцию 14.04.2021 г. После доработки 14.04.2022 г. Принята к публикации 18.05.2022 г.

В работе представлена новая модель сверхкритической флюидной экстракции масла из растительного сырья. Подробно учитывается внутренняя клеточная структура сырья, локализация масла в клетках и его диффузия по транспортным каналам. Сырье характеризуется двумя коэффициентами: диффузии по транспортным каналам и массоотдачи через клеточную мембрану. Получено аналитическое решение задачи для сырья с высокими начальными запасами масла. Исследованы основные режимы экстракции, предсказываемые в рамках модели. Показано, что описанные в литературе схематизации сжимающегося ядра и целых и разрушенных клеток являются предельными для новой модели. Таким образом, предложенный подход к описанию экстракции обобщает классические схематизации и описывает сырье с промежуточными свойствами.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, обобщенная модель, асимптотическое разложение, критерии подобия, модель сжимающегося ядра, диффузия

DOI: 10.31857/S0040357122050207

введение

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – современный технологический процесс, предлагаемый для извлечения ценных фракций масла из растительного сырья [1, 2]. В качестве сырья используются измельченные части растений (семена, листья, стебли), которые засыпают в аппарат-экстрактор [3, 4]. Из ансамбля частиц формируется стационарная пористая среда (зернистый слой) [5]. Процесс экстракции реализуется посредством прокачки растворителя (флюида) через пористый слой при заданном расходе [6, 7]. Во время экстракции запасенное масло растворяется во флюиде, диффундирует к поверхности частиц молотого сырья и выносится экстрагентом к выходному сечению аппарата, где флюид отделяют от экстракта [8, 9].

В качестве растворителя выступает, как правило, диоксид углерода (CO₂), находящийся в сверхкритическом состоянии. Оно реализуется за счет соответствующим образом регулируемого давления и температуры в системе, которые поддерживаются выше 7.38 МПа и 304.13 К (для CO₂). В этих условиях наблюдается сильное увеличение растворяющей способности экстрагента. Проникающая способность также остается высокой, сравнимой с таковой для газов в обычных условиях [10].

Технология СФЭ заметно превосходит традиционные способы экстракции по качеству получаемого продукта, в большей степени соответствует современным экологическим стандартам и оказывается более экономичной [1]. Это вызывает повышенный интерес к математическому моделированию процессов СФЭ из зернистого слоя измельченного растительного сырья.

Одним из основных вопросов при моделировании экстракции остается выбор адекватной схематизации процессов растворения и диффузии в масштабах индивидуальной (пробной) частицы растительного сырья. Соответствующая модель формализует представление о его внутренних свойствах и выражает законы межфазного массообмена между зернистым слоем и фильтрующимся потоком растворителя.

Часто предполагается, что частица имеет сферическую форму, и процесс массопереноса является сферически симметричным. Внутренняя клеточная структура сырья [11] схематично изображена на рис. 1. Известно, что извлекаемое масло (цифра 4 на рис. 1) запасено в клетках [12], которые окружены плазмалеммой (клеточной мем-



Рис. 1. Схема клеточного строения растительного сырья. 1 — насыщенный раствор масла в сверхкритическом CO₂, проникшем в клетку; 2 — клеточная стенка; 3 — межклеточное пространство; 4 — масляные капли, окруженные насыщенным раствором; 5 — клеточная мембрана.

браной), (5). Из клеток растворенное масло попадает в окружающие их клеточные стенки (2) и межклеточное пространство (3). Совокупность клеточных стенок и межклеточного пространства называется апопластной транспортной системой (апопласт). Сами клетки объединены в симпластную систему (симпласт), которая занимает ~90% объема сырья. Апопласт является основной транспортной системой в условиях СФЭ. Естественно, что и клеточные мембраны, и клеточные стенки оказывают сопротивление транспорту извлекаемых соединений в масштабах сырья.

В литературе предложено множество различных подходов [13–18] к описанию диффузионных процессов в отдельной частице. Наиболее употребительными являются схематизации сжимающегося ядра (SC) [19–21] и целых и разрушенных клеток (BIC) [22, 23]. Их апробация проводится в работах [8, 24–29] и [29–34] соответственно.

Модель SC основана на том, что проницаемость клеточных мембран значительно превосходит проводимость транспортных каналов. В модели BIC, наоборот, считается, что высока проводимость транспортных каналов при низкой проницаемости плазмалеммы. Таким образом, несмотря на свою высокую практическую значимость, (предельные) модели в значительной степени идеализируют внутренние свойства сырья и не позволяют проанализировать промежуточные режимы массопереноса в отдельной частице.

В данной работе изучаются процессы экстракции из так называемого "высокомасличного" сырья. Для него начальные запасы извлекаемых соединений существенно превосходят растворяющую способность экстрагента. Таким образом, на начальном этапе экстракции в клетках наблюдается двухфазное распределение масла. Одна фаза (цифра 4 на рис. 1) определяется маслом, которое изначально запасено в клетках. Далее флюид, проникая в клетку, образует отдельную фазу раствора (1) и насыщается до предельной концентрации θ_* . Она определяется термодинамически равновесным сосуществованием двух фаз и существенно зависит от температуры и давления в системе [35]. Движущей силой экстракции является градиент концентрации масла в растворе, по которому с течением времени оно диффундирует из частицы. При этом уровень концентрации раствора восполняется переходом масла из изначальной фазы в СО₂. По такому механизму постепенно истощаются извлекаемые соединения в сырье. Естественно, что и СО2 растворяется в фазе масла [36]. Однако рассмотрение этих эффектов остается вне предлагаемого исследования.

В настоящей работе представлена новая модель СФЭ в масштабах индивидуальной частицы, обобщающая известные предельные подходы SC и BIC. В первой части статьи представлены балансовые соотношения модели. Далее, на основе методов теории подобия и анализа размерностей определены границы применимости предельных моделей, получено аналитическое решение задачи для представляющего практический интерес класса высокомасличного сырья.

МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В МАСШТАБАХ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Характеристики транспортных систем

Совокупность двух систем (апопласт и симпласт) рассматривается в рамках концепции (двух) "взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов" [37-39]. Системы обмениваются целевыми соединениями через разграничивающую их клеточную мембрану – плазмалемму (см. рис. 1). Соответствующий приведенный коэффициент массоотдачи обозначим через β_c. Он выражает количество масла. проникающего через единицу поверхности мембраны клетки в единицу времени при единичной разности концентраций вещества в клетке и в окружающем ее апопласте, и отнесен к радиусу клетки. Будем считать, что массоперенос масла по межклеточным транспортным каналам (по апопласту) осуществляется по закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии D_a. Эффекты сорбции [16, 19, 40] для масличных культур несущественны и далее не рассматриваются.

Экстрагируемые целевые соединения — масло — рассматриваются в однокомпонентном приближении. Для обозначения характеристик апопластной системы будем использовать индекс *a*, а для симпластной — индекс *s*. По предположению, движущей силой массопереноса в апопластной транспортной системе является градиент концен-

трации θ_a . Последняя есть масса целевых веществ в единице объема транспортной системы. В то же время в симпласте масло содержится в двух фазах: в виде раствора в экстрагенте, проникшем в клетку, и нерастворенных "капель". Концентрацию раствора (плотность растворенных в его объеме целевых веществ) обозначим через θ_s . Полную массу текущих запасов масла в клетке, распределенную по обеим фазам и отнесенную к объему всей клетки, обозначим через x_s с начальным зна-

чением x_s^0 .

Объемную долю апопластной системы обозначим через ε . Исходя из толщины растительной стенки, ~1 мкм, объемную долю можно оценить как ε ~ 0.1 (при характерном радиусе клетки >10 мкм).

Термодинамическое равновесие фаз в клетке

Принята следующая схема растворения масла в клетке. Изначально в клетке сосуществуют две фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Это фаза раствора масла в СО₂, проникшем в клетку, и фаза нерастворенного масла. Диффузия масла из клетки через клеточную мембрану сопровождается мгновенным восполнением масла в растворе до насыщения посредством непрерывного перехода нерастворенного масла в фазу раствора. В результате на начальном этапе экстракции в клетке значение θ_{s} равно предельной концентрации насыщения, которую обозначим через θ_* . На этих временах раствор находится в термодинамическом равновесии с нерастворенным маслом в клетке. После полного истощения фазы масла в клетке остается только его раствор в CO_2 при текущей концентрации $\theta_s < \theta_*$.

С учетом предположения о локальном термодинамическом равновесии в клетке выражение для концентрации θ_s в симпластной системе примет следующий вид

$$\boldsymbol{\theta}_s = \min \left\{ \boldsymbol{\theta}_*, \boldsymbol{x}_s \right\}. \tag{1}$$

Выполнение условия $\theta_* = x_s$ определяет момент полного истощения масляных капель в клетке. Позднее в ней содержится только раствор при концентрации $\theta_s = x_s < 1$.

Уравнения баланса массы в частице

В принятых обозначениях общее изменение количества масла в единице объема частицы за счет его диффузии по апопласту запишется следующим образом

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial x_s}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\theta_a}{\partial r}\right),\tag{2}$$

где *r* — радиальная координата, отсчитываемая от центра сферически симметричной частицы. Здесь также учтена малость є и слагаемого $\varepsilon \partial \theta_a / \partial t$. То есть неявно предполагается, что є $\ll 1$ и $\theta_a \leq \theta_* \ll x_s^0$. Массоперенос по апопласту рассматривается, таким образом, в квазистационарном приближении. Отток масла из клетки в транспортную систему через плазмалемму описывается следующим балансовым соотношением

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = -3\beta_c(\theta_s - \theta_a). \tag{3}$$

Для замыкания уравнений (1)–(3) баланса массы в индивидуальной частице и определения трех искомых величин, x_s , θ_s и θ_a , необходимо задать начальные и граничные условия.

Вначале экстракции сырье выдерживается при заданных давлении и температуре до наступления термодинамического равновесия. Поэтому к началу экстракции концентрация масла в апопласте равна θ_* . С учетом закона сохранения массы это приводит к некоторому снижению плотности x_s масла к моменту t = 0. В то же время емкость апопласта, определяемая величиной $\varepsilon \theta_*$, достаточно мала по сравнению с исходной плотностью масла

 x_s^0 в клетках, и этим изменением часто пренебрегают [8]. Начальное значение x_s запишется следующим образом

$$x_{s}|_{t=0} = x_{s}^{0}.$$
 (4)

Тогда совместимые с уравнениями модели начальные значения θ_a и θ_s

$$\Theta_a|_{t=0} = \Theta_*, \ \Theta_s|_{t=0} = \Theta_*.$$
(5)

Одно граничное условие для концентрации θ_a в каналах апопласта определим из условия сферической симметрии, при r = 0. На поверхности частицы при r = a зададим граничное условие первого рода, пренебрегая диффузионным сопротивлением пограничного слоя вокруг частицы [41]. Окончательно,

$$\left(r\frac{\partial\theta_a}{\partial r}\right)\Big|_{r=0} = 0, \quad \theta_a\Big|_{r=a} = C(t)\theta_*.$$
 (6)

Здесь C(t) — нормированная на θ_* концентрация омывающего частицу раствора.

Макроскопический поток массы с единицы поверхности частицы за единицу времени при его переходе из частицы в поровое пространство аппарата определяется следующей формулой

$$J = -D_a \left(\frac{\partial \theta}{\partial r}\right)\Big|_{r=a}.$$
 (7)

Начально-краевая задача (1)–(7) является обобщенной диффузионной моделью исследуемого процесса в масштабах индивидуальной

пробной частицы. Она учитывает сложную внутреннюю структуру частиц, обусловленную ее клеточным строением и наличием мембран. Таким образом, модель обобщает известные подходы к теоретическому описанию процессов СФЭ на микроуровне. Далее представлен ее качественный анализ на основе методов теории подобия.

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ. БЕЗРАЗМЕРНАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Характерные масштабы

Рассмотрим пробную сферическую частицу

радиуса *а*. Характерное время t_{sc}^{c} ее истощения определяется действующими последовательно диффузионным сопротивлением клеточной мембраны (плазмалеммы) и транспортных каналов (апопласта) и равно

$$t_{sc}^{c} = \frac{x_{s}^{0}}{\theta_{*}} \left(\frac{1}{3\beta_{c}} + \frac{a^{2}}{6D_{a}} \right). \tag{8}$$

Формула (8) следует из анализа упрощенных моделей SC [24, 42] и BIC [22] и подтверждается представленными далее численными расчетами.

Физические параметры задачи x_s^0 и θ_* являются масштабами для текущих запасов масла x_s и концентраций θ_s и θ_a соответственно, радиус *a* частицы — характерный масштаб радиальной координаты *r*.

Нормируем далее эти функции и координату на соответствующие характерные значения, сохранив за их безразмерными аналогами прежние обозначения. Определим нормированное время

 $\tau_c = t/t_{sc}^c$ частиц радиуса *a*. Получим эквивалентную систему уравнений баланса массы в частице в безразмерном виде

$$\Delta \theta_a = 6 \mathbf{M} \left(\theta_a - \theta_s \right), \tag{9}$$

$$\frac{6M}{1+M}\frac{\partial x_s}{\partial \tau_c} = \Delta \theta_a,\tag{10}$$

$$\theta_s = \min(1, x_s / \Theta). \tag{11}$$

Соответственно, условия (4)-(6) примут безразмерный вид

$$\left(r \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0, \ \theta_a \Big|_{r=a} = C(t), \ x_s \Big|_{t=0} = 1,$$

$$\theta_a \Big|_{t=0} = 1, \ \theta_s \Big|_{t=0} = 1.$$

$$(12)$$

Модель (9)-(12) содержит два критерия подобия

$$\Theta = \frac{\theta_*}{x_s^0}, \quad \mathbf{M} = \frac{a^2 \beta_c}{2D_a}$$

На основе комплекса Θ , характеризующего начальные запасы масла, проводится классификация сырья. Так как обычно $\Theta \le 1$, то сырье можно разделить на масличное (маслосодержащее) с характерными значениями $\Theta \ll 1$ и немасличное, $\Theta \approx 1$.

Параметр М определяет интенсивность диффузионного сопротивления переносу через плазмалемму по отношению к сопротивлению клеточных стенок и межклеточного пространства. Непрерывное изменение М на всем интервале (0; ∞) допустимых значений соответствует постепенному переходу от одного предельного режима массопереноса по каналам апопласта, $M \rightarrow 0$, через режим умеренных значений $M \sim 1$ к другому пределу, $M \to \infty$. Здесь важно отметить, что кроме диффузионных характеристик сырья $(\beta_c, и D_a)$ реализующийся в частице режим массопереноса определяется и ее размером а [5]. Следовательно, уже в лабораторных условиях в полидисперсном зернистом слое при типичном разбросе значений 50 мкм < а < 1000 мкм соответствующие значения М(а) изменяются на два порядка, и в аппарате может одновременно реализовываться целый спектр различных режимов.

Общая микромасштабная картина экстракции

На рис. 2 демонстрируется общая микромасштабная картина экстракции. Здесь представлены текущие распределения $x_s(r)$ запасов масла в частице, соответствующие умеренным значениям критериев $M = 1, \Theta = 0.25$, в разные моменты времени $0 \le \tau_c \le 1.1$ (с постоянным шагом 0.1) при $C \equiv 0$. Вообще, можно выделить три микромасштабных этапа экстракции. В течение первого, $0 \le \tau_c \le \tau_1$, по всему объему частицы масло существует в двух фазах, и, как следует из уравнения (11), $x_s > \Theta$ (пунктирные линии). Приповерхностные клетки истощаются наиболее интенсивно, и на этом этапе формируется транспортная зона истошения. Правая вертикальная стрелка указывает на преимущественное уменьшение уровня масла у поверхности частицы. Первый этап заканчивается, когда нерастворенное масло здесь истощается, $x_{s}(\tau_{1}, 1) = \Theta$.

Второй этап, $\tau_1 \leq \tau_c \leq \tau_2$, характеризуется развитием транспортной зоны, ее расширением от поверхности вглубь частицы (сплошные линии). На это указывает горизонтальная стрелка. Маркеры на рис. 2 отмечают положение границы раздела $r = R(\tau_c)$ (фронта истощения) в частице на этом этапе. Фронт разделяет внутреннее маслосодержащее ядро, $0 \leq r \leq R$, где $x_s > \Theta$, и внешнюю транспортную зону, $R \leq r \leq 1$, где $x_s < \Theta$, и существует только растворенное масло. Положение фронта во времени определяется соотношением $x_s(\tau_c, R) = \Theta$, выражающим непрерывность текущих запасов масла при переходе из одной зоны в другую.



Рис. 2. Зависимость $x_s(r)$ в разные моменты времени при M = 1, $\Theta = 0.25$ и $C \equiv 0$. Пунктирные линии – начальный этап экстракции, $\tau < \tau_1$, сплошные линии – второй этап экстракции, $\tau_1 < \tau < \tau_2$, штрих-пунктирные линии – завершающий этап экстракции, $\tau_2 < \tau$. Маркеры указывают положение фронта $R(\tau_c)$ на втором этапе. Стрелки указывают увеличение времени на интервале $0 \le \tau_c \le 1.1$ с постоянным шагом 0.1.

В момент τ_2 , когда фронт достигает центра частицы, $x_s(\tau_2, 0) = \Theta$, начинается третий этап. В течение этого времени, $\tau_c > \tau_2$, в частице существует только растворенное масло (штрихпунктирные линии). При малых Θ маслом, оставшимся в частице после второго этапа, традиционно пренебрегают, третий этап не рассматривается, и момент τ_2 является временем полного истощения частицы высокомасличного сырья.

На этапе формирования зоны истощения, $\tau_c \leq \tau_1$, и после достижения фронтом центра частицы, $\tau_c > \tau_2$, зависимость $R(\tau_c)$ естественно дополнить непрерывным образом соответственно единицей и нулем. Получающаяся таким образом зависимость построена численно и при малых Θ изображена на рис. 3. Этот предел интересен тем, что для главного члена асимптотического разложения по $\Theta \rightarrow 0$ все основные микромасштабные характеристики процесса выражаются через функцию $R(\tau_c)$ и разность 1 - C.

Существенное влияние на решение микромасштабной задачи (9)–(12) оказывает критерий подобия М. Так, предел малых М отвечает равномерной выработке клеток по всему объему частицы и малой продолжительности $\tau_2 - \tau_1$ второго этапа экстракции. Иная картина свойственна другой предельной ситуации, М $\rightarrow \infty$. В этом случае зона выработки формируется практически мгновенно, $\tau_1 \rightarrow 0$, и в малой окрестности фронта истощения, r = R, функция x_s резко изменяется от своего максимального значения, единицы, до величины порядка $O(\Theta)$. Соответствующие рассуждения демонстрируются графиками на рис. 4, где изображена зависимость $x_s(r)$ при $\tau_c = 0.5$, $\Theta = 0.02$, $C \equiv 0$ и различных M.

В следующем пункте приводятся аналитические результаты асимптотического анализа сформулированной общей модели диффузионного транспорта в частице. Исследование проводится для масличного сырья, что соответствует пределу $\Theta \rightarrow 0$.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Концентрация растворенного масла в апопласте

Построим аналитическое решение задачи (9)– (12) на двух основных этапах экстракции маслосодержащей частицы. При $\tau_c < \tau$ текущие запасы $x_s > \Theta$, и $\theta_s \equiv 1$. Интегрируя уравнение (9) в сферических координатах, имеем

$$\theta_a = 1 - (1 - C) \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{6M}r)}{\operatorname{sh}(\sqrt{6M})r}, \quad \tau_c < \tau_1, \quad 0 < r < 1.$$
(13)

Подстановкой (13) в уравнение баланса (10) с последующим интегрированием по времени получим аналитическое представление x_s на первом этапе

619



Рис. 3. Зависимость $R(\tau_c)$ при различных М. Сплошные линии – численное решение задачи при $\Theta = 10^{-3}$, пунктирная линия – решение предельного уравнения (26). Стрелка показывает направление роста ln M с постоянным шагом 0.5 на интервале [-3; 5].



Рис. 4. Запасы масла x_s в клетках частицы при $\tau_c = 0.5$, $\Theta = 0.02$, $C \equiv 0$ и различных М. Стрелка указывает направление роста lg M = {-2, -1, -0.5, 0, 0.5, 1, 2, 3}.

$$x_{s} = 1 - (1 + M)(\tau_{c} - y) \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{6M}r)}{\operatorname{sh}(\sqrt{6M})r},$$

$$\tau_{c} < \tau_{1}, \ 0 < r < 1,$$
(14)

 $y(\tau_c) = \int_{0}^{\tau_c} C d\tau_c.$ (15)

Физический смысл функции (15) подробно раскрывается в работах [24, 42]. Для индивидуальной



Рис. 5. Концентрации растворов в апопласте θ_a и симпласте θ_s при $\Theta = \{0.001, 0.01, 0.02\}$, M = 1, $C \equiv 0$ и $\tau = 0.98$. Соответствующее значение R = 0.2413. Стрелка указывает направление убывания Θ . Красная линия – асимптотическое выражение для θ_a , уравнения (17) и (18).

частицы, находящейся в зернистом слое на удалении *z* от входного сечения, эта функция показывает нормированное количество масла, экстрагированное из части зернистого слоя в интервале [0; *z*]. Функция (15) характеризует связь между текущим состоянием пробной частицы и ходом экстракционного процесса.

Далее учтем, что в главном члене разложения внутренней задачи по $\Theta \to 0$ положение фронта истощения *R*, а также начало второго этапа экстракции характеризуются условием $x_s = 0$. Пренебрегая растворенным маслом, будем считать, что экстракция завершается при достижении внешней транспортной зоной центра частицы в момент времени τ_2 .

Приравнивая x_s к нулю при r = 1 получим следующее аналитическое выражение, определяющее продолжительность первого этапа

$$\tau_1 - y(\tau_1) = (1 + M)^{-1}.$$
 (16)

На втором этапе экстракции частицы, когда в ней существуют две области (соответственно насыщенная и обедненная маслом), $R(\tau_c)$ меняется строго монотонно, и θ_a определяется в каждой зоне отдельно. В то же время при $\Theta \rightarrow 0$ концентрация в апопласте перестает зависеть от масличности сырья, как следует из результатов расчетов, приведенных на рис. 5.

В маслосодержащей зоне, $0 \le r \le R$, где $\theta_s \equiv 1$, интегрируя уравнение (9) и учитывая граничное

условие (12) при r = 0, можно записать с точностью до неопределенной пока функции A(R)

$$\theta_a = 1 - A(R)(1 - C) \frac{\text{sh}(\sqrt{6Mr})}{r}, \qquad (17)$$

$$\tau_1 < \tau_c < \tau_2, \ 0 < r < R.$$

В зоне истощения, $R \le r \le 1$, где x_s в первом приближении равна нулю, устанавливается квазистационарное распределение концентрации в апопласте, функция θ_a является гармонической, и ее аналитическое представление дается следующей формулой (при неизвестной функции *B*)

$$\theta_a = C + B(R)(1 - C)(r^{-1} - 1),$$

$$\tau_1 < \tau_c < \tau_2, \quad R < r < 1.$$
(18)

Далее естественно потребовать непрерывность θ_a и ее производной (т.е. массового потока) на границе раздела двух зон, в точке r = R. Из этих алгебраических условий неизвестные функции *A* и *B* выражаются через $R(\tau_c)$

$$A^{-1}(R) = \operatorname{sh}(\sqrt{6}MR)(1 + \sqrt{6}M(1 - R)\operatorname{cth}(\sqrt{6}MR)),$$

$$B(R) = \frac{\sqrt{6}MR\operatorname{cth}(\sqrt{6}MR) - 1}{\sqrt{6}M(1 - R)\operatorname{cth}(\sqrt{6}MR) + 1}.$$
(19)

Выражение (17) при R = 1 переходит в полученное ранее уравнение (13) для вычисления θ_a на этапе формирования зоны истощения. Таким образом, формулы (17) и (19) определяют концентрацию θ_a

в области $0 \le r \le R$ и на первом этапе, когда $R \equiv 1$, и на втором, когда $0 \le R \le 1$.

На втором этапе экстракции с учетом сделанных предположений справедливо следующее выражение для θ_s

$$\boldsymbol{\theta}_s = \begin{cases} 1, & 0 \le r \le R; \\ \boldsymbol{\theta}_a, & R \le r \le 1. \end{cases}$$

Построенное решение допускает уточнение с учетом пограничного слоя по θ_{s} , рис. 5. Он образуется в области $r \to R$ со стороны транспортной зоны. Здесь θ_s резко растет от малых значений, $\theta_s \approx \theta_a$ при r > R, до насыщения, $\theta_s = 1$ при r = R. Тогда условия сопряжения для θ_a в той же области булут содержать дифференцирование по времени. Решение этих задач имеет смысл только при достаточно больших Θ , когда первое приближение оказывается недостаточно точным. В то же время в этом случае необходимо как учитывать третий этап экстракции, так и решать внешнюю задачу фильтрации растворителя в зернистом слое в нестационарном приближении. Таким образом, уточнение решения внутренней задачи не видится целесообразным.

Положение фронта истощения со временем

Для определения зависимости $R(\tau_c)$ в первом приближении служит условие $x_s(\tau_c, R) = 0$. Проинтегрируем уравнение (10) с учетом найденного выражения (17) по времени на отрезке [0; τ_c] и положим в конечной формуле r = R и $x_s = 0$. После дополнительных преобразований получим

$$\frac{R}{\operatorname{sh}(\sqrt{6\mathrm{M}}R)} = (1+\mathrm{M})\int_{0}^{\tau_{c}} A(R)(1-C)d\tau$$

Дифференцируя далее по времени, найдем

$$\dot{R} \frac{1 - \sqrt{6MR} \operatorname{cth}(\sqrt{6MR})}{\operatorname{sh}(\sqrt{6MR})} = (1 + M)A(R)(1 - C).$$

Выражая разность 1 - C и интегрируя по времени, получим алгебраическое соотношение для определения R на втором этапе экстракции частицы

$$\varphi(R) \equiv \frac{R}{1+M} + \frac{1-R}{1+M}\sqrt{6MR} \operatorname{cth}(\sqrt{6MR}) + \frac{M}{1+M}(2R^3 - 3R^2 + 1) = \tau_c - y.$$

Функция $\varphi(R)$ определена на отрезке $0 \le R \le 1$. Здесь она монотонно убывает от единицы при R = 0 до $(1 + M)^{-1}$ при R = 1. Следовательно, имеем следующее условие для определения времени τ_2 полного истощения частицы высокомасличного сырья

$$\tau_2 - y(\tau_2) = 1,$$
 (20)

так как $R(\tau_2) = 0.$

Важным следствием формулы (20) является то, что предложенный масштаб времени (8) полной экстракции частицы является на самом деле точным выражением в пределе $\Theta \rightarrow 0$ и при $C \equiv 0$.

Как следует из соотношений (16) и (20), определяющих времена τ_1 и τ_2 , неубывающая со временем разность $\tau_c - y$ не превосходит $(1 + M)^{-1} < 1$ на первом этапе экстракции, когда $R \equiv 1$, и больше единицы для истощенной частицы, когда $R \equiv 0$. Следовательно, выражение

$$\varphi(R) = \min\left[\max\left(\frac{1}{1+M}; \tau_c - y\right); 1\right]$$
(21)

определяет *R* неявно как функцию $\tau_c - y$ в течение всего времени экстракции, $0 \le \tau_c \le \infty$.

Формулы (13)–(21) определяют главное слагаемое асимптотического разложения решения внутренней задачи по малому параметру $\Theta \rightarrow 0$, что соответствует случаю высоких начальных запасов масла.

Массовый поток с поверхности частицы

Перейдем далее к вычислению массового потока J с поверхности пробной частицы. В зоне истощения θ_a — гармоническая функция, и интегрированием по объему этой области в результате применения теоремы Гаусса-Остроградского получим

$$\frac{a}{D_a \theta_*} J|_{r=1} = -R^2 \frac{\partial \theta_a}{\partial r}\Big|_{r=R} = \psi(R)(1-C),$$

$$\psi(R) = A(R)(R\sqrt{6M} \operatorname{csh}(\sqrt{6M}R) - \operatorname{sh}(\sqrt{6M}R)).$$
(22)

Следовательно, на первом этапе, $R \equiv 1$, при постоянной концентрации C = const омывающего частицу раствора поток *J* также является постоянной величиной. На втором этапе, при продвижении фронта *R* вглубь частицы, темпы ее истощения постепенно замедляются. Интересно, что выражение для потока факторизовано и представлено двумя множителями. Один, ψ , зависит только от *R*, второй – только от *C*.

Границы применимости предельных микромасштабных режимов удобно определять на основе следующей интегральной характеристики степени истощения пробной сферической частицы

$$s(\tau_c) \equiv 1 - 3\int_0^1 x_s(\tau_c, r) r^2 dr = \frac{3t_{sc}^c}{a x_s^0} \int_0^{\tau_c} J d\tau_c, \qquad (23)$$

равной объемной доле масла, извлеченного из частицы к моменту времени τ_c , или в размерных переменных

$$\frac{3}{a}J = x_s^0 \frac{\partial s}{\partial t}.$$
 (24)

Последний интеграл в (23) может быть вычислен явно



Рис. 6. Зависимость $s(\tau_c)$, построенная по формулам (25) при $y \equiv 0$ и разных М. Стрелка указывает направление роста In M с постоянным шагом 1 на отрезке [-3; 4]. Пунктирная линия отвечает предельному случаю М $\rightarrow \infty$, штрих-пунктирная – пределу М $\rightarrow 0$.

$$s = \begin{cases} \frac{1+M}{2M} \left(\sqrt{6M} \operatorname{cth} \left(\sqrt{6M}\right) - 1\right) (\tau_c - y), & \tau_c - y < (1+M)^{-1}; \\ 1 - \frac{R}{2M} \left(1 + 2MR^2 - \sqrt{6M}R \operatorname{cth} \left(\sqrt{6M}R\right)\right), & (1+M)^{-1} < \tau_c - y, \end{cases}$$
(25)

где $R(\tau_c - y)$ определяется из соотношения (21). Таким образом, величина *s* зависит только от разности $\tau_c - y$ в течение всего процесса СФЭ и устанавливает связь между микромасштабным уровнем описания экстракции и процессами, происходящими в масштабах зернистого слоя. Зависимость $s(\tau_c)$, когда $C \equiv 0$, представлена на рис. 6.

АНАЛИЗ ПРЕДЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТРАНСПОРТА

Рассмотрим предельные ситуации, характерные для малых и больших значений М. При малых М продолжительность $\tau_2 - \tau_1$ второго этапа экстракции мала по сравнению с общим временем истощения частицы. Следовательно, x_s определяется формулой (14). Дифференцируя (14) по τ_c и переходя к пределу М \rightarrow 0, получим

$$-\frac{\partial x_s}{\partial \tau_c} = 1 - C$$

В этом случае время истощения частицы определяется только сопротивлением клеточной мембраны, $t_{sc}^c \sim \beta_c^{-1}$, степень измельчения не играет никакой роли, и микромасштабная задача формулируется в рамках приближения сосредоточенной емкости. Полученный предел эквивалентен модели BIC. Количество масла, поступающего из пробной частицы в единицу объема аппарата,

$$\frac{3}{a}J = 3\beta_c \theta_*(1-C), \quad s = \tau_c - y$$

зависит только от *C*. Результаты расчетов, представленные на рис. 6, показывают, что микромасштабный режим массопереноса, равно как и функция *s*, практически совпадают с пределом BIC при $M \le exp(-3) \approx 0.05$.

В пределе больших M, наоборот, $\tau_1 \rightarrow 0$, и центральной становится формула (21). Выписывая ее главный член разложения при M $\rightarrow \infty$, получим

$$2R^{3} - 3R^{2} + 1 = \min(\tau_{c} - y; 1) + O(M^{-1/2}).$$
 (26)

Если внутренняя задача изначально формулируется в рамках схематизации SC, то, как показано в работах [43–46], в результате интегрирования микромасштабных уравнений получается в точности такое же соотношение (26) для определения *R*. Макроскопический поток принимает следующее значение

$$J = \frac{D_a}{a} \frac{R}{1-R} \theta_*(1-C), \quad s = 1-R^3.$$

Отсюда, в частности, следует, что $x_s(\tau_c, r) \equiv 1$ при $0 \le r \le R$ и М $\rightarrow \infty$. Согласно результатам расчетов, представленным на рис. 6, интегральная характеристика *s* перестает существенно зависеть от внутреннего режима уже при М > exp(4) ≈ 50 .

Итак, обобщенная диффузионная модель (9)– (12) баланса массы целевого продукта в отдельной частице в пределе масличных культур, $\Theta \rightarrow 0$, содержит известные модели ВІС и SC в качестве предельных. В результате прямого моделирования определены границы применимости предельных схематизаций. Исследование полного описания процесса СФЭ предполагает переход к анализу масштабов внешней задачи, что, однако, выходит за рамки данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено обобщение математической модели сверхкритической флюидной экстракции масла в масштабах индивидуальной частицы растительного сырья. В обобщенной модели более детально учитывается внутреннее клеточное строение сырья, а также обусловленные им транспортные характеристики. Так, в модели определены коэффициент массоотдачи масла с поверхности клетки и коэффициент диффузии масла по транспортным каналам.

Модель исследована на основе подходов теории подобия и анализа размерностей. Определены характерные масштабы процесса экстракции и идентифицированы два критерия подобия. Один, Θ , характеризует начальные запасы масла в сырье по отношению к растворяющей способности экстрагента, второй, М – диффузионное сопротивление транспортных каналов по отношению к клеточной мембране.

Построен главный член асимптотического разложения задачи при $\Theta \rightarrow 0$, что отвечает сырью с высоким начальным содержанием масла. Получены пространственные распределения всех основных характеристик процесса. Для масличного сырья исследованы характерные режимы экстракции. В частности, проанализированы два предельных случая. Один отвечает высокой проводимости клеточных мембран. $M \to \infty$. и известен в литературе как модель сжимающегося ядра (shrinking core – SC) [19]. Обратная ситуация наблюдается при высокой проводимости каналов апопласта, $M \rightarrow 0$, и описана в литературе на основе схематизации целых и разрушенных клеток (broken-and-intact cells – BIC) [47]. Определены границы применимости предельных схем SC и BIC.

	обозначения
a	радиус сферической частицы сырья, м
С	нормированная на θ_* массовая концентра-
	ция масла в сверхкритическом флюиде,
	омывающем частицу
D_a	эффективный коэффициент диффузии масла в апопласте, м ² с ⁻¹
Р	давление в аппарате, МПа
J	диффузионный поток масла с единицы поверхности зерна размера a в единицу времени, кг м ⁻² с ⁻¹
М	безразмерный комплекс, характеризующий транспортные свойства апопласта по отно- шению к проницаемости плазмалеммы,
	$= (a^2 \beta_c) / (2D_a)$
r	радиальная координата в сферической частице, нормирована на <i>а</i> , м
R	радиус маслосодержащего ядра в частице, м
S	объемная доля масла, извлеченного из частицы
t	время, с
t_{sc}^c	характерное время экстракции индивиду- альной частицы, определенное уравнением (8), с
Т	температура в системе, К
x_s	текущее отношение массы масла в клетке к
	ее объему, нормировано на x_s^0 , кг м ⁻³
\mathbf{r}^{0}	отношение массы начальных запасов масла в
λ_{S}	частице зернистого слоя к ее объему, кг м $^{-3}$
У	нормированное количество масла, экстраги- рованное из части зернистого слоя, располо- женного в аппарате выше по течению,
	$=\int_{0}^{\infty} Cd\tau_{c}$
β_c	проницаемость клеточной мембраны (плаз-
	малеммы), отнесенная к радиусу клетки, c^{-1}
ε	объемная доля частицы, занятая апопластом
Θ_a	концентрация растворенного масла в апо- пласте, нормирована на θ _*
θ_s	концентрация растворенного масла в сим- пласте, нормирована на θ _*
θ_*	равновесная (при заданных давлении и тем- пературе) концентрация масла в сверхкрити- ческом растворителе, кг м ⁻³

 Θ безразмерный комплекс, характеризующий начальные запасы масла в сырье, = θ_* / x_s^0

- сезразмерная продолжительность первого
 этапа экстракции частицы
- τ₂ безразмерная продолжительность второго этапа экстракции частицы
- τ_c безразмерное время в частице, = t/t_{sc}^c

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 19-31-60013. Создание и апробация численной схемы для решения уравнений модели выполнены при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гумеров Ф.М.*: Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Издательство Академии наук РТ, Казань (2019).
- Гумеров, Ф.М., Хайрутдинов, В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса. Теоретические основы химической технологии. 55, 273–285 (2021).
- Касьянов Г.И. Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 298. 79–82 (2007).
- Касьянов Г.И. Технологические основы CO₂-обработки растительного сырья. Россельхозакадемия, Москва (1994).
- Ахмадиев Ф.Г., Гиззятов Р.Ф. Стохастическое моделирование процесса разделения зернистых материалов по крупности на ситовых классификаторах. Теоретические основы химической технологии. 54. 554—564 (2020). https://doi.org/10.31857/s0040357120050024
- 6. Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций в реакторе идеального вытеснения. Теоретические основы химической технологии. 54. 643– 648 (2020).

https://doi.org/10.31857/s0040357120040089

- Ганин, П.Г., Маркова, А.В., Мошинский, А.И., Рубцова, Л.Н., Сорокин, В.В.: Расчет выхода вещества из пористой системы при переменном коэффициенте диффузии. Теоретические основы химической технологии. 54. 565–571 (2020). https://doi.org/10.31857/s0040357120050073
- Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода. Сверхкритические флюиды Теория и практика. 3. 20–32 (2008).
- Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Определение технологических параметров процесса сверхкритической экстракции семян масличных культур. Сверхкритические флюиды Теория и практика. 3. 39–48 (2008).

- Рютин С.Б., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов. Теплофизика высоких температур. 59. 203–211 (2021). https://doi.org/10.31857/S0040364421010129
- 11. Анисимов А.В., Егоров А.Г. Плазмодесмы как модулятор осмотических потоков воды в растениях. Физиология растений. 49, 758–766 (2002).
- Moura E.F., Ventrella M.C., Motoike S.Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of Acrocomia aculeata (Arecaceae). Sci. Agric. 67. 399–407 (2010). https://doi.org/10.1590/S0103-90162010000400004
- Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. Chem. Eng. Res. Des. 89. 1104–1117 (2011). https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025
- Perrut M., Clavier J.Y., Poletto M., Reverchon E. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO₂. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 430–435 (1997). https://doi.org/10.1021/IE960354S
- Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A. A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass. Energy Convers. Manag. 52. 652–657 (2011). https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.07.043
- del Valle J.M., Rivera O., Mattea M., Ruetsch L., Daghero J., Flores A. Supercritical CO2 processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. J. Supercrit. Fluids. 31. 159–174 (2004).

https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005

- De Melo M.M.R., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology, (2014). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007
- Викулов А.Г., Ненарокомов А.В. Уточненное решение вариационной задачи идентификации математических моделей теплообмена с сосредоточенными параметрами. Теплофизика высоких температур. 57, 234–245 (2019). https://doi.org/10.1134/S0040364419010356
- Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. J. Supercrit. Fluids. 9. 128–133 (1996). https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90009-1
- Roy B.C., Goto M., Hirose T., Navaro O., Hortacsu O. Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem. Eng. JAPAN. 27. 768–772 (1994). https://doi.org/10.1252/JCEJ.27.768
- Саламатин А.А., Халиуллина А.С. Оценка параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло. Теоретические основы химической технологии. 56. 72–87 (2022). https://doi.org/10.31857/S0040357121060117

Sovová H. Rate of the vegetable oil extraction with su-

 Sovova H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO2-I. Modelling of extraction curves. Chem. Eng. Sci. 49. 409–414 (1994). https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8

- Sovová H. Modeling the supercritical fluid extraction of essential oils from plant materials. J. Chromatogr. A. 1250. 27–33 (2012). https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.014
- 24. Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала. Теоретические основы химической технологии. 48. 43–51 (2014). https://doi.org/10.7868/S0040357114010011
- Ajchariyapagorn A., Kumhom T., Pongamphai S., Douglas S., Douglas P.L., Teppaitoon W. Predicting the extraction yield of nimbin from neem seeds in supercritical CO₂ using group contribution methods, equations of state and a shrinking core extraction model. J. Supercrit. Fluids. 51. 36–42 (2009). https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2009.06.022
- Del Valle J.M., Germain J.C., Uquiche E., Zetzl C., Brunner G. Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates. J. Supercrit. Fluids. 37. 178–190 (2006). https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2005.09.002
- Döker O., Salgin U., Yildiz N., Aydoğmuş M., Çalimli A. Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. J. Food Eng. 97. 360–366 (2010).

https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.030

- Salgin U., Döker O., Çalimli A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO2: Experiments and modeling. J. Supercrit. Fluids. 38. 326–331 (2006). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.015
- 29. *Duba K.S., Fiori L.* Supercritical fluid extraction of vegetable oils: Different approaches to modeling the mass transfer kinetics. Chem. Eng. Trans. 43. 1051–1056 (2015).

https://doi.org/10.3303/CET1543176

- 30. *Sovová H*. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. J. Supercrit. Fluids. 33. 35–52 (2005). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.03.005
- Mezzomo N., Mileo B.R., Friedrich M.T., Martínez J., Ferreira S.R.S. Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Process yield and extract composition. Bioresour. Technol. 101. 5622–5632 (2010).
 https://doi.org/10.1016/J.BIOPTECH.2010.02.020

https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.02.020

- Passos C.P., Silva R.M., Da Silva F.A., Coimbra M.A., Silva C.M. Supercritical fluid extraction of grape seed (Vitis vinifera L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity. Chem. Eng. J. 160. 634–640 (2010). https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.087
- Rochová K., Sovová H., Sobolík V., Allaf K. Impact of seed structure modification on the rate of supercritical CO₂ extraction. J. Supercrit. Fluids. 44. 211–218 (2008). https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2007.10.007
- 34. Sovová H. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. J. Supercrit. Fluids. 66. 73–79 (2012). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.004

- Деревич И.В., Шиндяпкин А.А. Расчет равновесных концентраций органических веществ в сверхкритических флюидах. Теплофизика высоких температур. 42. 38–47 (2004).
- 36. Calvignac B., Rodier E., Letourneau J.J., Dos Santos P.M.A., Fages J. Cocoa butter saturated with supercritical carbon dioxide: Measurements and modelling of solubility, volumetric expansion, density and viscosity. Int. J. Chem. React. Eng. 8. (2010). https://doi.org/10.2202/1542-6580.2191
- 37. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. Наука, Москва (1978).
- Кольцов Н.И. Метод решения обратной задачи химической кинетики для неизотермического безградиентного реактора по стационарным данным. Теоретические основы химической технологии. 54. 592–599 (2020). https://doi.org/10.31857/s0040357120050115
- 39. Оразбаев Б.Б., Шангитова Ж.Е., Оразбаева К.Н., Серимбетов Б.А., Шагаева А.Б. Исследование зависимости эффективности работы реактора клауса от значений технологических факторов и оценка качества серы на основе нечеткой информации. Теоретические основы химической технологии. 54. 726–732 (2020). https://doi.org/10.31857/s0040357120060093
- 40. *Marrone C., Poletto M., Reverchon E., Stassi A.* Almond oil extraction by supercritical CO₂: Experiments and modelling. Chem. Eng. Sci. 53. 3711–3718 (1998). https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00150-X
- 41. *Salamatin A.A.* Supercritical Fluid Extraction of the Seed Fatty Oil: Sensitivity to the Solute Axial Dispersion. Ind. Eng. Chem. Res. 59, 18126–18138 (2020). https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03329
- 42. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* Optimization problems in a theory of supercritical fluid extraction of oil. Russ. Math. 59. 48–56 (2015). https://doi.org/10.3103/S1066369X15020073
- Egorov A.G., Salamatin A.A. Bidisperse Shrinking Core Model for Supercritical Fluid Extraction. Chem. Eng. Technol. 38. 1203–1211 (2015). https://doi.org/10.1002/ceat.201400627
- 44. Salamatin A.A., Egorov A.G. Optimization of supercritical fluid extraction: Polydisperse packed beds and variable flow rates. J. Supercrit. Fluids. 105, 35–43 (2015). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.013
- 45. *Salamatin A.A.* Detection of Microscale Mass-Transport Regimes in Supercritical Fluid Extraction. Chem. Eng. Technol. 40. 829–837 (2017). https://doi.org/10.1002/ceat.201600599
- 46. *Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N.* Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide. Theor. Found. Chem. Eng. 44. 642–650 (2010). https://doi.org/10.1134/S0040579510050027
- Sovová H., Kučera J., Jež J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO2-II. Extraction of grape oil. Chem. Eng. Sci. 49, 415–420 (1994). https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6

УДК 678.021

СОЗДАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА

© 2022 г. И. Д. Симонов-Емельянов^а, К. И. Харламова^{а, *}, А. А. Пыхтин^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет" (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),

Москва, Россия *e-mail: kharlamki@gmail.com Поступила в редакцию 26.11.2021 г. После доработки 06.05.2022 г. Принята к публикации 07.05.2022 г.

В статье приводятся данные о построении дисперсных структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по обобщенным (Θ , *B* и *M*) и приведенным параметрам (Θ/B и $\Theta/S_{\rm H}$), которые учитывают основные положения теории Пригожина–Де Жена по формированию гетерогенности и функциональное деление полимерной матрицы на три составляющие: Θ – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для образования прослойки между частицами наполнителя; В – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для заполнения объема между частицами с прослойками; *М* – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) в граничных слоях с толщиной (δ). Приведены основные характеристики дисперсной фазы, а также деление дисперсных частиц на группы по размеру: наночастицы, ультрадисперсные частицы, микрочастицы, макрочастицы и крупные частицы. Предложена классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по структурному принципу (разбавленные, низко-наполненные, средне-наполненные: до предела текучести и с пределом текучести, высоконаполненные и сверх высоконаполненные системы) и схема формирования разных типов структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Представлены формулы для расчета обобщенных (Θ , *B* и *M*) и $(\Theta/B \cup \Theta/S_{u})$ приведенных параметров, а также значения параметра максимального содержания дисперсного наполнителя ф для дисперсных частиц разного размера и формы (шарообразных твердых крупных частиц, коротких жестких волокон, газообразных частиц, пластичных частиц). Содержание дисперсного наполнителя рассчитывают, что гарантирует формирование заданного типа структуры в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах. Установлено, что технологические и эксплуатационные свойства определяются типом и параметрами гетерогенной гетерофазной структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, дисперсная структура, обобщенные параметры структуры, содержание дисперсного наполнителя

DOI: 10.31857/S0040357122050219

введение

В многочисленных монографиях и научных статьях, посвященных дисперсно-наполненным полимерным композиционным материалам часто используется понятие высоконаполненные полимерные материалы, при этом авторы не приводят какие-либо параметры структуры, подтверждающие этот тезис, а содержание дисперсного наполнителя приводят в массовых единицах [1–5].

Параметр — содержание ($\phi_{\rm H}$) дисперсной фазы (наполнителя) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах, который практически всегда предлагают авторы работ, не является структурным параметром и не позволяет оценивать построение структуры в реальных дисперсно-наполненных полимерных материалах.

Параметр $\phi_{\rm H}$ [6, 7] только указывает на долю дисперсной фазы в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (в объемных единицах — об. д. или об. %) и не учитывает форму, размер, распределение частиц по размерам и упаковку дисперсных частиц.

Остается неясным, с какими типами дисперсной структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов работали исследователи? В этом случае не удается связать технологические и эксплуатационные характеристики наполненных полимерных материалов с параметрами дисперсной структуры.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ДНПКМ

В работах [8, 9] было показано, что форма и размер дисперсных частиц наполнителя существенно влияют на их упаковку в объеме.

В связи с этим выполненные работы по анализу построения дисперсных структур [6, 8–10] уже сегодня позволяют четко на количественном уровне рассчитать обобщенные и приведенные параметры дисперсных структур различных типов и дать классификацию по структурному принципу всех дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

В основу создания гетерогенных гетерофазных монолитных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов для описания построения гетерогенной фазы ($\phi_{\rm H}$) положены фундаментальные положения теории решеток и перколяции Пригожина–Де Жена [6–9], а также деление полимерной матрицы (связующего) на три функциональные составляющие – Θ , *B* и *M* ($\phi_{\rm n} = \Theta + B + M$), причем состав материала можно записать как: $\phi_{\rm H} + \Theta + B + M = 1$ [6, 8, 9].

Таким образом, для классификации дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по структурному принципу необходимы параметры, которые бы одновременно учитывали как построение гетерогенности с учетом формы, размера, распределения частиц по размерам и упаковки дисперсных частиц, так и трех составляющих ($\Theta + B + M$) полимерной матрицы.

Обобщенная модель дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов представлена в работе [8], в которой приведены необходимые основные характеристики дисперсной фазы (наполнителя), а также формулы для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры.

Основные характеристики дисперсной фазы (наполнителя) для построения гетерогенности в структуре дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов приведены ниже:

— форма частиц — коэффициент формы частиц — $k_{\rm e}$;

— размер частиц — диаметр — d или диаметр эквивалентной сферы — d_{3c} ;

- для коротких волокон - диаметр (d), длина (L) и критическая длина волокна ($L_{\rm кр}$);

– распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц)
 – гранулометрический состав наполнителя;

— удельная поверхность наполнителя — $S_{y_{A}}$ (общая — S_{ob} , внутренняя — S_{BH} и геометрическая — S_{r});

— шероховатость поверхности и пористость частиц наполнителя (суммарный объем пор – $V_{\rm n}$, размер пор, радиус – r);

— упаковка частиц (k_{yn}) и максимальная доля наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах — ϕ_m ;

— плотность частиц: истинная — ρ_{uct} , кажущаяся — ρ_{kax} и насыпная — ρ_{hac} .

Уровень гетерогенности дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов зависит от размеров частиц наполнителей, а также толщины слоя (δ) на границе раздела фаз.

По размеру частицы наполнителей для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов можно разделить на:

- наночастицы с размером 1-100 нм;

- ультрадисперсные с размером 0.01-1.0 мкм;
- микрочастицы с размером 1.0-10 мкм;
- макрочастицы с размером 10–40 мкм;
 крупные частицы с размером более 50 мкм.

Для коротких волокон диаметр (*d*) варьируется в зависимости от природы и метода получения волокна (природные растительные, минеральные или искусственные и синтетические) в интервале от ~0.5 до 100 мкм, а длина (L) – от ~0.5 мкм до 15 мм. Критическая длина волокна определяется для конкретной полимерной матрицы и волокна ($L_{\rm kp}$) экспериментально или рассчитывается по

Практическое создание дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами дисперсной структуры представляет собой достаточно простую задачу по введению и распределению в полимерной матрице разного количества дисперсной фазы (наполнителя) — от минимального (ϕ_{min}) до максимально возможного (рис. 1).

известным формулам [11].

Трансформация гетерогенной структуры с увеличением содержания дисперсной фазы от несвязанных в объеме частиц к бесконечному кластеру и далее к различным типам решеток с разной упаковкой дисперсных частиц, описаны в рамках теории построения решеток и модели Шкловского—Де Жена [8–10].

МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Максимальное содержание дисперсного наполнителя (ДН) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах ограничено параметром ϕ_m (предельная критическая точка), причем при превышении данной концентрации в структуре материала появляются поры, и формируется трехфазная структура (полимер—наполнитель—газ).

Как показано в работе [9] для дисперсных наполнителей параметр ϕ_m можно определить по



Рис. 1. Схема формирования разных типов структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов.

известным методикам, которые учитывают форму, размер, гранулометрический состав, упаковку и состояния поверхности дисперсных частиц.

Известно, что упаковка частиц зависит от их размера, так как с уменьшением диаметра происходит агломерация частиц, и образование пористых агломератов, а параметр ϕ_m снижается.

Ниже приведены осредненные значения параметра ϕ_m (об. д.) для твердых наполнителей с разными размерами частиц, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными:

– наночастицы (НЧ) размером 1–100 нм – $\phi_m \approx 0.05$ –0.20 об. д.

— ультрадисперсные (УДЧ) размером 0.1—1.0 мкм — $\phi_m \approx 0.20 - 0.255$ об. д.

— микрочастицы (МикЧ) размером 1.0—10 мкм — $\phi_m \approx 0.255 - 0.45$ об. д.

— макрочастицы (МакЧ) размером 10—40 мкм — $\phi_m \approx 0.45$ —0.62 об. д.

- крупные частицы (КрЧ) размером более 50 мкм — $\phi_m \approx 0.62 - 0.64$ об. д.

Как видно из представленных данных максимальное содержание дисперсного наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах достигается только для крупных и макрочастиц (до ~0.64 об. д.), которое снижается при введении наночастиц до ~0.05 об. д.

В работах [6—10] показано, что параметр ϕ_m зависит от природы, формы и деформируемости частиц под давлением:

— шарообразные твердые крупные частицы $\phi_m \approx 0.60 - 0.64$ об. д.

— короткие жесткие волокна (до 15 мм) — $\phi_m \approx 0.15 - 0.35$ об. д.

- газообразные частицы - $\phi_m \approx 0.80$ -0.98 об. д.

— пластичные частицы (деформируются под давлением) — $\phi_m \approx 0.80 - 0.94$ об. д.

Для увеличения содержания дисперсного наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах на практике применяют, так называемые, плотные составы, построенные по принципу прерывистой (или непрерывной) гранулометрии. Ниже приведены значения параметра ϕ_m (об. д.) для плотных составов наполнителей:

- -2-х фракционные $-\phi_m \approx 0.868$ об. д.
- -3-х фракционные $-\phi_m \approx 0.928$ об. д.
- -4-х фракционные $-\phi_m \approx 0.938$ об. д.

Использование плотных составов приводит к увеличению содержания наполнителя на ~20–30 об. % по сравнению с наполнителями, состоящими из крупных частиц ($\phi_m \approx 0.62-0.64$ об. д.).

Как видно из приведенных данных размер, форма, гранулометрический состав (кривая распределения частиц по размерам) и деформируемость частиц (наполнителя), определяют упаковку дисперсных наполнителей в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах и параметр ϕ_m .

Таким образом, максимальное содержание наполнителя (параметр ϕ_m) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах необходимо экспериментально определять для каждого реального наполнителя и на его основе прогнозировать создание составов с разным типом дисперсной структуры.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ДНПКМ

Нами предложено [8] модель гетерогенной гетерофазной структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов рассматривать, как единую целую, монолитную систему, в которой гетерогенность описывается в рамках теории Пригожина–Де Жена, а полимерная матрица (ϕ_{n}) представлена в виде трех составляющих (Θ , В и М), которые выполняют различную функциональную роль при формировании структуры:

$$\varphi_{\pi} = (\Theta + B + M), \tag{1}$$

где Θ — доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для образования прослойки между частицами наполнителя; *В* — доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для заполнения объема между частицами с прослойками; *М* — доля полимерной фазы-матрицы (связующее) в граничных слоях с толщиной (δ).

Параметры дисперсной структуры Θ , *B* и *M* являются обобщенными, для расчета которых используется несколько основных параметров (ϕ_m ,

 $\phi_{\rm H}$, d, δ), учитывающие формирование гетерогенности в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах, т.е. форму, размер, упаковку и содержание дисперсного наполнителя.

Обобщенный параметр структуры Θ непосредственно связан с образованием полимерной прослойки между частицами в объеме системы, который придает системе подвижность и его можно рассчитать по формуле:

$$\Theta = \left(\varphi_m - f^3 \varphi_{\rm H} \right) / \varphi_m \,, \tag{2}$$

где $f^3 = (1 + 2\delta/d)$, коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ , мкм) к диаметру (d) дисперсной частицы.

Для заполнения объема между дисперсными частицами с прослойками в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах необходима доля полимерной матрицы (связующего) *B*, которую можно определить как:

$$B = \left(\frac{(1 - \varphi_m)}{\varphi_m}\right) f^3 \varphi_{\rm H} \,. \tag{3}$$

Обобщенный параметр (*M*) структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, учитывающий формирование граничного слоя можно рассчитать по формуле:

$$M = \left(f^3 - 1\right)\varphi_{\rm H}.\tag{4}$$

Геометрический параметр δ является результатом физико-химического взаимодействия двух фаз, приведенных в молекулярный контакт с образованием межфазного слоя (*M*), размеры которого могут изменяться для полимерных систем в пределах от ~0.01 до 0.5 мкм.

При максимальном содержании дисперсного наполнителя (ϕ_m) в наполненной системе содержание полимерной матрицы (связующего) будет равно $\phi_{\Pi} = B + M$, так как при $\phi_{H} \approx \phi_{m}$ значение параметра $\Theta \rightarrow 0$ и обобщенный параметр *B* придает монолитность всей гетерогенной системе.

Основным параметром дисперсной фазы для построения гетерогенной структуры дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов является параметр ϕ_m — максимальное содержание дисперсной фазы в композите, который позволяет осуществить переход к обобщенным параметрам дисперсной структуры $\rightarrow \Theta$, *B* и *M*.

Новый подход к вопросам структурообразования дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов заключается в совместном рассмотрении основных положений теории решеток, упаковок, перколяции гетерогенных систем и модельных представлений о монолитной гетерофазной структуре, которая описывается в терминах обобщенных параметров, а полимерная матрица представлена в виде трех функциональных составляющих ($\phi_n = \Theta + B + M$), что позволяет провести классификацию всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу и найти количественные соотношения.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДНПКМ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИНЦИПУ

При создании классификации дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов удалось связь основные типы и параметры решеток (координационное число Z – число касаний сфер в объеме и плотность упаковки – k_{yn}) с обобщенным параметром Θ и типами дисперсной структуры (табл. 1).

В представленной классификации по структурному принципу основные типы решеток (ГР – гипотетическая решетка, БК – бесконечный кластер, ТР – тетраэдрическая и КР - кубическая решетка) связаны с построением ДНПКМ с разными типами дисперсных структур (РС – разбавленные, ННС – низко –наполненные, СНС – средне-наполненные – СНС-1 – до предела текучести и СНС-2 – с пределом текучести, ВНС – высоконаполненные и СВНС сверх высоконаполненные системы):

$$\Gamma P \rightarrow PC; \ БK \rightarrow HHC,$$

TP \rightarrow CHC и KP \rightarrow BHC.

В работах [9] для более полного описания гетерогенной гетерофазной структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов дополнительно были введены приведенные параметры — Θ/B и $\Theta/S_{\rm H}$.

Новые приведенные обобщенные параметры структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (Θ/B и $\Theta/S_{\rm H}$) связаны с соотношениями параметров при увеличении содержания дисперсной фазы с известными характеристиками. Так до определенного содержания наполнителя в структуре дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов превалирует доля полимерной матрицы, заключенная в прослойках (Θ), а затем возрастает роль объема полимерной матрицы В, что сказывается на комплексе технологических и эксплуатационных свойств.

Приведенный параметр $\Theta/S_{\rm H}$ отражает не только построение полимерной матрицы в дисперсной структуре, а также учитывает протяженность поверхности твердой фазы в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах для наполнителя с известной удельной поверхностью $S_{\rm va}$ и диаметром частиц d.

По приведенным параметрам Θ/B и $\Theta/S_{\rm H}$ также, как и по Θ , можно провести классификацию дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по структурному принципу с указанием типа дисперсной структуры [9].

Таким образом, предложены обобщенные и приведенные параметры структуры дисперсно-

п/п	Тип решетки	Координационное число, <i>Z</i> (число касаний сфер)	Плотность упаковки, k _{уп}	Обобщенный параметр Ө, об. д.	Тип дисперсной структуры
1	Гипотетическая	<1	<0.076	<0.90	PC
2	Faaranan	1	0.076	0.90	ННС
Z	весконечный кластер	2	0.16	0.75	ННС
		3	0.255	0.60	CHC-1
3	Тетраэдрическая	4	0.34	0.45	CHC-1
		5	0.43	0.30	CHC-2
4	Кубическая				
4.1		6	0.52	0.20	BHC
4.1	простая (хаотическая)	7	0.6	0.015	BHC
4.2	гранецентрированная	7	0.637	0.0	BHC
4.3	объемно-центрированная	8	0.68	0.0	BHC
5	Кубическая плотная	_	_	$\phi_{\rm H} > \phi_m$	СВНС

Таблица 1. Тип и параметры решеток, обобщенный параметр структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и их классификация по структурному принципу

Таблица 2. Тип структуры и содержание наполнителя ($\phi_{\rm H}$, об. д.) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах для частиц разного размера при значениях параметра $\phi_{\rm m}$ от 0.1 до 0.85 об. д.

Тип	Обобщенный	Содержание наполнителя ($\phi_{\rm H}$, об. д.) для частиц разных размеров и значений параметра $\phi_{\rm m}$, об. д.								
тип дисперсной структуры	параметр	НЧ	УДЧ	Ми	ікЧ	Ma	кЧ	Kl	рЧ	
	-,	0.1	0.25	0.35	0.40	0.45	0.60	0.64	0.85	
PC	0.99–0.90	0.001-0.01	0.001-0.03	0.001-0.04	0.001-0.04	0.001-0.04	0.001-0.06	0.001-0.06	0.001-0.09	
ННС	0.90-0.75	0.01-0.03	0.03-0.06	0.04-0.09	0.04-0.10	0.05-0.13	0.06-0.15	0.06-0.16	0.09-0.21	
CHC-1	0.75-0.45	0.03-0.06	0.06-0.14	0.09-0.19	0.10-0.22	0.13-0.25	0.15-0.33	0.16-0.35	0.21-0.47	
CHC-2	0.45-0.20	0.06-0.08	0.14-0.20	0.19-0.28	0.22-0.32	0.25-0.37	0.33-0.48	0.35-0.51	0.47-0.68	
BHC	0.20-0.0	0.08-0.1	0.20-0.25	0.28-0.35	0.32-0.40	0.37-0.45	0.48-0.60	0.51-0.64	0.68-0.85	

наполненных полимерных композиционных материалов, которые на количественном уровне позволяют четко провести классификацию дисперсных систем и определить их тип структуры для конкретного наполнителя и полимерной матрицы (PC; HHC, CHC-1, CHC-2, BHC и CBHC).

Впервые нами предлагается проектировать (конструировать) составы дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с заданным типом дисперсной структуры с учетом параметров решеток (Z, k_{yn}), обобщенных (Θ , B и M) и приведенных параметров (Θ/B и Θ/S_u).

От заданного типа структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и ее обобщенных и приведенных параметров следует переходить к определению содержания наполнителя с известным параметром ϕ_m , которое обеспечивает данную структуру.

Содержание дисперсного наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах с заданным типом дисперсной структуры при известном значении ϕ_m и заданным параметром Θ (согласно классификации) можно рассчитать по формуле:

$$\varphi_{\rm H} = \varphi_m \left(1 - \Theta \right)$$
об. д. (5)

Задавая разные значения обобщенного (Θ) или приведенных (Θ/B и $\Theta/S_{\rm H}$) параметров, ис-

следователь прогнозирует тип структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с используемым дисперсным наполнителем с известным параметром ϕ_m для любой полимерной матрицы.

В табл. 2 приведены расчетные значения содержания ($\phi_{\rm H}$, об. д.) дисперсных наполнителей с разными размерами частиц и параметром ϕ_m для ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC).

Таким образом, удается показать влияние уровня гетерогенности, упаковки, формы и содержания дисперсной фазы в полимерной матрице, а также функционального построения дисперсионной среды (полимерная матрица) на тип и параметры дисперсной структуры дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов и нанокомпозитов. Предложенные теоретические положения можно распространить на построение дисперсных структур композиционных материалов на основе металлических и керамических матриц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств, что убедительно было показано в работах по исследованию реологических [12], электрофизических и физико-механических свойств дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов [4, 9].

Дисперсно-наполненных полимерные композиционные материалы можно успешно переработать методами литья под давлением и экструзии со структурой PC, HHC, CHC-1 (до предела текучести) в изделия сложной конфигурации и разных типоразмера (до $\Theta > 0.45$ об. д.).

Минимальные значения удельного электрического сопротивления (ρ_v) у дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов получают при типе структуры СНС-2 и ВНС и $\Theta \approx 0.10-0.20$ об. д.

Максимальные значения физико-механических характеристик (прочность) ДНПКМ по данным многочисленных работ достигаются при создании типа дисперсной структуры СНС-1 (до предела текучести) и обобщенным параметром $\Theta \approx 0.5-0.6$ об. д. [8].

Показано, что зависимости технологических и эксплуатационных свойств дисперсных систем следует представлять только в координатах свойство – обобщенный (Θ) или приведенный параметр (Θ/B или $\Theta/S_{\rm H}$), которые отражают тип (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) гетерогенной гетерофазной структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и позволяют проводить сравнение экспериментальных зависимостей состав – свойство для дисперсных систем с любыми наполнителями и полимерными матрицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2017. № S.
- Колосова А.С. и др. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5-1. С. 245–256.
- 3. *Люкшин Б.А.* и др. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения. 2017.
- 4. *Kolosova A.S. et al.* Modern polymer composite materials and their application // International J. Applied and Basic Research. 2018. T. 1. C. 245–256.
- 5. Адаскин А.М., Красновский А.Н., Тарасова Т.В. Материаловедение и технология металлических, неметаллических и композиционных материалов. 2021.
- 6. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. "Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами" // Материаловедение 2020. № 6. С. 37–44.
- Фам К.З. Реологические свойства расплавов дисперснонаполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики / К.З. Фам, П.В. Суриков // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020": Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 09–13 ноября 2020 года. Москва: Общество с ограниченной ответственностью "МЕ-СОЛ", 2020. С. 174.
- Simonov-Emel'yanov I.D. The Structure and Calculation of Compositions of Disperse-Filled Polymer Adhesives and Sealants in Mass and Volume Units // Polymer Science, Series D. 2020. T. 13. № 2. C. 169–171. Polymer Science Series D V.13. Is. 3. 1 July 2020, P. 265–269.
- 9. Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. –T. 54. № 6. C. 1290–1296.
- Неуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 1. – С. 62–66.
- Шульга А.В. Композиты. Ч.1. Основы материаловедения композитных материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2013. 96 с.
- 12. *Krechetov D.D., Simonov-Emelianov I.D.* Structure, Generalized Parameters, and Rheological Properties of Dispersion-Filled Thermoplastics // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. T. 12. № 4. C. 889–896.

УДК 546.1,544.42/43

СИНТЕЗ И УПЛОТНЕНИЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ И ПОДАЧУ ВОЗДУХА

© 2022 г. А. А. Марков*

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН РФ, пр-т Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

> **e-mail: markov.ipm@yandex.ru* Поступила в редакцию 06.04.2021 г. После доработки 06.04.2022 г. Принята к публикации 16.06.2022 г.

Развита многотемпературная модель сопряженного теплообмена синтеза нитрида циркония. Модель включает температуру твердой фазы состоящей из микронных частиц ZrO₂, C, ZrN, температуру газовой фазы компонент CO,CO₂, O₂, N₂, температуру корпуса реактора из пористого графита и температуру слоя вольфрамового сплава к электродам которого приложена разность потенциалов. Исследованы режимы работы с многостадийным потоком воздуха на входе в реактор с целью снижения примеси углерода. Продемонстрировано снижение пористости на три порядка по сравнению со значением в начальный момент времени. Результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: переменная пористость, синтез нагревом электрическим током и горением углерода, многотемпературная модель

DOI: 10.31857/S0040357122050116

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид циркония привлекает все больше и больше внимания в последнее десятилетие благодаря сочетанию в себе превосходных термических, механических и электрических свойств, высокой температуры плавления, твердости и высоких прочностных характеристик [1]. Также нитрид циркония применяется в качестве защитных износостойких покрытий деталей, контактирующих с агрессивными средами, является заменителем нитрида урана для оптимизации параметров процесса изготовления нитридного топлива, которое используются в космических энергетических реакторах [1, 2] и для усовершенствования аварийно-стойкого топлива для реакторов [3, 4]. Керамика на основе нитрида циркония применятся в электротехнике и атомном материаловедении. Карбид циркония ZrC и керамика ZrN представляют интерес для использования при экстремально высоких температуpax, ZrC и ZrN обладают ценными характеристиками, такими как высокая теплопроводность и электропроводность. Представленные в литературе данные часто страдают разбросом из-за различий в методах обработки и сложности определения стехиометрии синтеза нитрида и карбида циркония, что существенно влияет на теплофизические свойства [1]. Однако методы обработки этих материалов могут изменить содержание примесей, таких как кислород в ZrC и кислород и углерод в ZrN [1-7]. Цирконий обладает замечательной способностью гореть в кислороде воздуха (температура самовоспламенения – 250°С) практически без дыма и с высокой скоростью. При этом развивается самая высокая температура для металлических топлив (4650°С). Были проведены эксперименты по использованию горения циркония в качестве источника света для накачки лазера. Нитриды циркония и гафния тугоплавки (>2500°С) и близки по твердости к сверхтвердым материалам [5, 6]. Эти материалы, обладая высокой тепло- и электропроводностью [1, 6, 7], находят применение в микроэлектронике [6, 8].

Для получения ZrC и ZrN используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [9–11] и метод химического осаждения из газовой фазы [1, 7, 8]. Осуществлен способ получения нитрида циркония на основе СВС путем обжига смеси, состоящей из оксида циркония и энергетического компонента, в присутствии азотирующего агента. При этом промежуточные продукты тушат, прерывая процесс горения через 20—90 с после инициирования, а в экзотермическую смесь дополнительно вводят активирующую добавку нанопорошка оксидов. Синтез карбидных и нитридных материалов обычно включает прямую реакцию с металлом, гидридом металла или оксидом металла, при этом оксид металла является основным прекурсором при переработке отработавшего топлива [1, 9—19].

Метод синтеза оксидов сжиганием углерода (CCSO) [20] стимулировал теоретические исследования [21-26]. Разработана вычислительная методика численного моделирования тепловых процессов [22]. С помощью численного моделирования были предсказаны движение теплового фронта и динамика газового потока, а также скорость роста частиц при CCSO. Предложены модели осреднения на основе взаимопроникающих континуумов, в которых утраченная детальная информация на микромасштабах, такая как конфигурация межфазных границ и др., представляется в виде коэффициентов тепло- и массообмена [27–33]. Концентрационная и тепловая дисперсия важны в усредненных уравнениях наряду с молекулярной диффузией тепла и вещества [27-33]. Рассеяние массы и тепла вызываются флуктуациями массового и теплового потока в осредненном движении, а диффузия – движением молекул. В работах [25-33] изучались различные модели тепловой дисперсии. Наряду с упомянутыми моделями осреднения развивается и прямое моделирование течения в пористой структуре см., например, [34].

Моделирование синтеза материалов развивалось в работах [21-26] в приближении постоянных размеров пор, заданных априори. Следует отметить, что размеры пор, как правило, распределены в реакторе синтеза неравномерно, размеры пор изменяются во времени, влияя на потоки тепла и массы реагентов и продуктов через пористую среду. Градиенты температуры и концентрации приводят к изменению объема и возникновению смещений и напряжений в твердой фазе. В [35-38] рассмотрены модели спекания и синтеза порошковых смесей твердой фазы с учетом взаимного влияния процессов объемных изменений в процессе спекания. Тепловое расширение является важной характеристикой композиционного топливного материала, такого как UN, диспергированного в ZrN. К сожалению, в литературе мало исследований механизма карботермического восстановления и азотирования ZrN с использованием в качестве реагента оксида ZrO₂ [1-3, 13-19]). Отмечалось зарождение фракций ZrC_xN_y и диффузии углерода в реакционный слой, что приводит к удалению углерода до появления ядра из ZrN.

В работах [35, 37] исследуется эффект концентрационного расширения твердой фазы в условиях межфазного тепломассообмена. Учтено объемное изменение при синтезе титаната бария ВаТіО₃ на основе двухфазной модели теплового и массового рассеяния [37, 38]. Предложена теоретическая модель, позволяющая прогнозировать характеристики волны горения, движущейся в образце переменной пористости, при поверхностном типе горения. Моделирование синтеза титаната бария проведено в осесимметричном реакторе искрового плазменного спекания (SPS-spark plasma sintering) [2, 4, 19], с каналом для подачи газа и с электропроводящим слоем вольфрамового сплава для нагрева смеси реагентов и инициирования горения, уплотнения и спекания продукта синтеза. Используется формула нестационарного изменения пористости в зоне синтеза при заданном распределении пористости в начальный момент времени [38]. Изучено влияние переменной пористости на процессы синтеза микронных частиц с термическим и массовым рассеянием, сопровождающимся конвективным и кондуктивным тепломассообменом.

В данной работе обобщается модель реактора SPS с графитовой оболочкой малой пористости и с подачей газа по каналу, специально расположенному в реакторе вблизи границы зоны синтеза, заполненной мелкодисперсным реагентом. Рассмотрен двух-стадийный процесс получения нитрида циркония, основанный на сжигании смеси, состоящей из циркония и азотирующего потока воздуха,который пропускают над смесью реагентов синтеза нитридов. Инициирование синтеза, уплотнения и спекания нитрида циркония осуществляется за счет регулируемого во времени тепловыделения при пропускании электрического тока через вольфрамовый канал. Степень азотирования регулируется интенсивностью потока воздуха (смеси азота и кислорода), подаваемого на входе в реактор. Для моделирования синтеза нитрида циркония наряду с уплотнением и спеканием применяются результаты теплового и концентрационного расширения [37, 38] и результаты термопластичности [40-43]. Моделирование мелкодисперсных частиц нитрида циркония в реакторе рассмотрено на основе уравнений макро-сохранения, записанных в безразмерных переменных. Проведено моделирование синтеза нитрида циркония методом горения и уплотнения на основе модели Олевского [42] в осесимметричном реакторе. Полученные результаты показывают существенное влияние объемных

изменений твердой фазы. Предложенная модель позволяет анализировать скорость синтеза, уплотнения и распределение продукта в зоне синтеза, а также уменьшать примесь углерода в нитриде циркония. В данной работе представлены результаты моделирования для частиц размером более микрона. Это исследование обобщает результаты [39] в следующих направлениях. Рассмотрена модель синтеза нитрида циркония, основанная на многоступенчатой подаче воздуха вместо чистого дорогостоящего азота и оксида циркония вместо чистого циркония. Исследованы режимы синтеза для различных входных данных. Представлены результаты моделирования, демонстрирующие устранение примесей углерода в синтезированном продукте.

Отметим, что для микронных размеров синтезированных частиц характерное значение числа Кнудсена мало, а эффекты скольжения и скачков температуры [44] пренебрежимо малы. Однако при субмикронных размерах частиц и пор влияние слоев Кнудсена в газе вблизи поверхности пор становится существенным и необходимо учитывать эффекты скольжения [21].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В исследованиях механизма карботермического восстановления и азотирования ZrO₂ [18, 45-49] сообщалось о стадии азотирования ZrC в атмосфере 10% легированного Н₂-N₂ при 1800-1873 К в течение 4-24 ч. Заметим, что кинетика синтеза ZrN характеризуется широким диапазоном применения стехиометрии [1-3, 13-18]. Азотирование ZrN и спекание ZrN сопровождается многостадийной подачей связанного азота [6, 45-49]. Интересно, что применение высокого давления приводит к увеличению отношения азота в порошках. Предполагается, что холодное прессование с повышенной нагрузкой до применения процесса SPS приводит к увеличению площади контакта с частицами, что приводит к уменьшению количества открытых пор, которые воздействуют на быструю диффузию азота [12]. Предлагаемая модель основана на синтезе нитрида циркония в SPS реакторе, дополненном протоком для подачи газа [39].

Кинетика синтеза ZrN. В модели компонентами газовой и твердой фазы являются соответственно: $N_2(g), O_2(g), CO(g), CO_2(g)$ и ZrO₂(s), C(s), ZrO_{2x_v}. $N_{4x_v/3}(s), ZrN(s)$. Рассмотрены следующие реакции

$$(2-2a_{O_2})ZrO_2(s) + (1-a_{O_2})N_2(g) + + a_{O_2}O_2(g) + (4-2a_{O_2})C(s) \rightarrow (1) \rightarrow (2-2a_{O_2})ZrN(s) + (4-2a_{O_2})CO(g),$$

$$\operatorname{ZrO}_2(s) + \operatorname{CO}(g) \to \operatorname{ZrO}(g) + \operatorname{CO}_2(g),$$
 (2)

$$\operatorname{ZrO}(g) + \operatorname{CO}(g) \rightarrow \operatorname{ZrC}_{x_{v}}O_{y_{v}}(s) + \operatorname{CO}_{2}(g), \quad (3)$$

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2 CO(g), \qquad (4)$$

$$2\mathrm{CO}(\mathrm{g}) + \mathrm{O}_2(\mathrm{g}) \to 2\mathrm{CO}_2(\mathrm{g}), \tag{5}$$

$$\operatorname{ZrC}_{x_{v}}\operatorname{O}_{y_{v}}(s) \to x_{v}\operatorname{ZrC} + 0.5y_{v}\operatorname{O}_{2}(g).$$
(6)

В реакциях компоненты твердой фазы диффундируют и перемещаются в твердой фазе [1, 5].

Коэффициенты расширения. Определяющая система уравнений включает уравнения сохранения массы, энергии и импульса для газовой фазы и уравнения термоупругости и термопластичности, основанные на соотношениях Дюамеля— Неймана и модели [35] для твердой фазы. Используем для компонент тензора напряжений обобщенные соотношения Дюамеля—Неймана (для изотропного линейно упругого тела соотношения Дюамеля—Неймана, представляют закон Гука)

$$\sigma_{ij} = 2\mu_{SI}\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\left(\mu_{S2}\sum_{k}\varepsilon_{kk} - K\omega\right),\,$$

и соотношение термоупругости между инвариантами

$$\sum_{k} \sigma_{kk} = (2\mu_{S1} + 3\mu_{S2}) \sum_{k} \varepsilon_{kk} - 3K\omega,$$

следующее из соотношений Дюамеля—Неймана и соотношение между инвариантами, где σ_{ij} компоненты тензора напряжений и ε_{ij} — компоненты тензора деформаций, зависящие от коэффициентов расширения ω_g, ω_s . Величины μ_{s1}, μ_{s2} — коэффициенты Ламэ *K* изотермический модуль всестороннего сжатия. Принимаем упрощенное воздействие газа на границы пор, а именно, допускаем что сумма нормальных напряжений в твердой фазе уравновешивается давлением газа на границу пор, т.е. $\sum_k \sigma_{kk} = -3p$ [35], тогда $\sum_k \varepsilon_{kk} = (K\omega + p)\mu_s^{-1}$, где $\mu_s = 2/3\mu_{s1} + \mu_{s2}, \sum_k \varepsilon_{kk} = (K\omega - p)\mu_s^{-1}$. Если нет внешних сил, то $\sigma_{ii} = 0$ и, следовательно $\sum_k \varepsilon_{kk} = K\omega\mu_s^{-1}$. Величин $\omega = \omega_T + \omega_g + \omega_s$ суммарный коэффициент объемного расширения, в котором $\omega_T = 3\alpha_T \left(-\frac{T_g}{T_g^0} + 1\right)$ коэффициент теплового расширения, ω_g, ω_s коэффициенты концен-

трационного расширения компонентов газовой и твердой фаз. Величины ω_g, ω_S [35–39] оцениваются через молярные объемы, занимаемые компонентами

$$v_{lg} = \frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}, \quad v_{jS} = \frac{M_{jS}}{\rho_{jS}},$$
$$\overline{\alpha}_{iS} = \frac{1}{3} \frac{v_{iS}}{\sum_{l=1}^{4} v_{lg} + \sum_{j=1}^{5} v_{jS}}, \quad i = 1, \dots, 5,$$
$$\overline{\alpha}_{lg} = \frac{1}{3} \frac{v_{lg}}{\sum_{l=1}^{4} v_{lg} + \sum_{j=1}^{5} v_{jS}}, \quad l = 1, \dots, 4,$$

 молярные концентрации компонентов с использованием соотношений

$$\omega_g = 1 + 3 \left[\sum_{j=1}^{4} \alpha_{jg} \left(-B_{jg} + B_{jg}^0 \right) \right] \qquad M$$
$$\omega_S = 3 \left[\sum_{j=1}^{5} \alpha_{jS} \left(-B_{jS} + B_{jS}^0 \right) \right],$$

в которых

$$\begin{aligned} \alpha_{ig} &= B_{ig}\overline{\alpha}_{ig}, \quad \alpha_{iS} &= B_{iS}\overline{\alpha}_{iS}, \\ B_{jg} &= \frac{Y_{jg}}{Y_{g,tot}}, \quad B_{jS} &= \frac{Y_{jS}}{Y_{S,tot}}, \\ Y_{lg} &= \frac{\rho_{lg}}{M_{lg}}, \quad Y_{g,tot} &= \sum_{l=1}^{4} Y_{lg}, \\ Y_{jS} &= \frac{\rho_{jS}}{M_{jS}}, \quad Y_{S,tot} &= \sum_{j=1}^{5} Y_{jS}, \end{aligned}$$

индекс ноль относится к величинам в начальный момент времени.

Положим $(2\mu_{S1} + 3\mu_{S2}) = 3\mu_S$, тогда

$$\sum_{k} \varepsilon_{kk} = (K\omega - p)\mu_{S}^{-1}, \quad \omega = \omega_{T} + \omega_{S}.$$

Переменная пористость смеси реагентов и продукта синтеза титаната бария находится с учетом эффектов теплового и концентрационного расширения компонент газовой и твердой фазы по формуле [38, 39]

$$\chi(t, x, r) = \frac{\chi(0, x, r)}{\chi(0, x, r) + (1 - \chi(0, x, r))(1 + E(t, x, r))},$$
(7)

где $E(t, x, r) = \sum_{k=1}^{3} \varepsilon_{kk}(t, x, r)$, далее $\chi(0, x, r) = \chi_0$. Из

начального условия t = 0: $\chi = \chi_0$ следует условие согласования E(0, x, r) = 0 $\omega_g(0, x, r) = E(0, x, r)$. Для моделирования воздействия давления газа на поверхность пор введем масштаб ζ_p . Используя условие согласования, получим

$$\zeta_{p} = -\frac{K}{P(0, x, r)} \big(\omega_{T}(0, x, r) + \omega_{S}(0, x, r) \big).$$
(8)

Определяющее уравнение термопластичности для SPS. Электропластичность обычно изучалась путем измерения напряжения, необходимого для деформации полностью плотных металлических образцов с электрическим током и без него при низких или высоких температурах [7, 8]. Предполагаем, что пластическая деформация материала активируется термически, скорость деформации $\dot{\gamma}$ может быть выражена следующим образом [40,

43]: $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-E_{pl}}{RT}\right)$, где – E_{pl} энергия активации (кДж/моль), *T*, абсолютная температура (К). Далее применяется модель [40], основанная на степенном законе пластичности $\sigma(W) = A_m W^m$, для пористого вязкого материала, $A_m = \frac{A_0 T}{r_p} \left(\frac{d}{b}\right)^p \exp\left(\frac{-E_{pl}}{RT}\right)$, где $d = 1, b = 0.05, p = 1, 1, A_0, A_m, -$ коэффициенты ползучести для степенного закона, r_p – размер частиц, $r_p \sim 5 \times 10^{-7}$, *T* – абсолютная температура, *R* – газовая постоянная, E_{pl} – энергия активации ползучести [42]. Далее считаем, $\frac{\sigma(W)}{W} = r_p A_m^m W^{m-1}$ где W – эквивалентная скорость деформации. Скорость уплотнения $\dot{\gamma}$ и изменения формы \dot{e} являются функциями компонентов тензора скорости деформации $\dot{\varepsilon}_{ij}$ [41]

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\left(\dot{\varepsilon}_{xy}^{2} + \dot{\varepsilon}_{xz}^{2} + \dot{\varepsilon}_{yz}^{2}\right) + 2/3\left(\dot{\varepsilon}_{x}^{2} + \dot{\varepsilon}_{y}^{2} + \dot{\varepsilon}_{z}^{2}\right) - 2/3\left(\dot{\varepsilon}_{x}\dot{\varepsilon}_{y} + \dot{\varepsilon}_{x}\dot{\varepsilon}_{z} + \dot{\varepsilon}_{z}\dot{\varepsilon}_{y}\right)}$$

Величина эквивалентной скорости деформации *W* для пористого материала определяется следующим образом:

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\chi}} \sqrt{\varphi \dot{\gamma}^2 + \psi \dot{e}^2}, \quad \dot{e} = \sum_k \dot{\varepsilon}_{kk},$$

e – след тензора скорости деформации $\dot{\mathbf{E}}_{ij}$.

Для степенной скорости деформации, эквивалентной пластичности (ползучести,) пористого твердого тела вводятся две функции пористости: нормализованный модуль сдвига $\phi = (1 - \chi)^2$ и

нормализованный модуль объемной упругости

 $\psi = \frac{2}{3} \frac{(1-\chi)^3}{\chi}$. Основываясь на континуальной теории спекания [41–43], определяющее уравнение, описывающее горячее прессование нелинейно-вязкого пористого материала с жесткой матрицей, выражается как:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma(W)}{W} \left[\phi \dot{\varepsilon}_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \phi \right) \dot{e} \delta_{ij} \right] + P_L \delta_{ij},$$

где σ_{ij} – тензор напряжений, δ_{ij} – единичный тензор, P_L – эффективное напряжение свободного спекания, $P_L = \frac{3\alpha}{r_p} (1-\chi)^2$, где *a* – поверхностная энергия, r_p – средний диаметр зерна (частицы).

энергия, P_p — среднии диаметр зерна (частицы). В пористой среде, состоящей из газовой и твердой фазы необходимо учесть давление газа P_g на границу пор и внешнее давление P_{ex} , при моделировании горячего прессования наряду с SPS

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma(W)}{W} \bigg[\phi \dot{\varepsilon}_{ij} + \left(\psi - \frac{1}{3} \phi \right) (P_{ex} + P_g) \delta_{ij} \bigg] + P_L \delta_{ij}.$$
(9)

Рассмотрим $\dot{\epsilon}_r = 0$ [42], в этом случае для скорости уменьшения пористости при уплотнении (также называемой определяющим уравнением для нелинейно-вязкого уплотнения) справедливо следующее соотношение

$$\begin{split} \dot{\chi} &= -\left[\frac{r_p}{A_0 T} \left(\frac{b}{d}\right)^p \exp\left(\frac{-E_{pl}}{RT}\right)\right] \times \\ &\times \left(\frac{3\chi}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\chi)^{\frac{m-3}{2m}} \left(\frac{\sigma_{tot}}{r_p}\right)^{\frac{1}{m}}, \end{split}$$

где $\sigma_{tot} = P_{tot} + P_L + \omega_T + \omega_g + \omega_s$. Определяющее уравнение, описывающее уплотнение нелинейно-вязкой пористой смеси твердых частиц, можно записать в виде [40–42]:

$$\dot{\chi} = -A_m^{-1} \left(\frac{3\chi}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\chi)^{\frac{m-3}{2m}} \left(\frac{\sigma_{tot}}{r_p}\right)^{\frac{1}{m}}.$$
 (10)

Расчет изменения пористости в двухстадийном реакторе синтеза-уплотнения проводится по формулам

$$\dot{\chi}(t, x, r) = \dot{\chi}_1(t, x, r) + \dot{\chi}_2(t, x, r),$$

$$\chi(0, x, r) = \chi_0,$$
(11)

где

$$\chi_{1}(t, x, r) = \frac{\chi_{0} (1 + \omega_{g}(t, x, r))}{\chi_{0} (1 + \omega_{g}(t, x, r)) + (1 - \chi_{0}) (1 + E(t, x, r))},$$
(12)

 $\dot{\chi}_{2}(t, x, r) = -\left[\frac{r_{p}}{A_{0}T}\left(\frac{b}{d}\right)^{p} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)\right] \times \\ \times \left(\frac{3\chi}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} (1-\chi)^{\frac{m-3}{2m}} \left(\frac{\sigma_{z}}{r_{p}}\right)^{\frac{1}{m}}.$ (13)

Безразмерные переменные. Применяем ниже безразмерные переменные, отмеченные тильдой [38, 39],

$$\begin{split} \tilde{x}_{i} &= \frac{x_{i}}{l_{0}}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_{0}}, \quad \tilde{u}_{i} = \frac{u_{i}}{u_{0}}, \quad \tilde{V}_{i,solid} = \frac{V_{i,solid}}{u_{0}}, \\ &\tilde{p} = \frac{p}{p_{0}}, \quad u_{0} = \frac{l_{0}}{t_{0}}, \quad i = 1, 2, 3, \\ \rho_{1g} &= \rho_{N_{2}}, \quad \rho_{2g} = \rho_{O_{2}}, \quad \rho_{3g} = \rho_{CO_{2}}, \quad \rho_{4g} = \rho_{CO}, \\ &\tilde{\rho}_{g} = \frac{\rho_{g}}{\rho_{0}}, \quad \tilde{\rho}_{jg} = \frac{\rho_{jg}}{p_{0}}, \quad j = 1, \dots, 4; \\ \tilde{c}_{pg} &= \frac{C_{pg}}{c_{p}}, \quad \tilde{D} = \frac{D}{D_{0}}; \quad \mu_{0} = \rho_{0}v_{air}, \quad \rho_{1S} = \rho_{C}, \\ &\rho_{2S} = \rho_{ZrO_{2}}, \quad \rho_{3S} = \rho_{ZrC}, \\ &\rho_{4S} = \rho_{ZrC_{Ny}}, \quad \rho_{5S} = \rho_{ZrN}, \\ &\tilde{\rho}_{IS} = \frac{\rho_{IS}}{\rho_{0Zr}}, \quad I = 1, \dots, 5; \\ \rho_{S} &= \rho_{1S} + \dots + \rho_{5S}, \quad \rho_{g} = \rho_{1g} + \dots + \rho_{4g}, \quad (14) \\ &\tilde{c}_{pg} = \frac{C_{pg}}{c_{p}}, \quad \tilde{D}_{m} = \frac{D_{m}}{D_{0}}, \quad \tilde{\lambda}_{g} = \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{0}}, \\ &\tilde{\lambda}_{S} = \frac{\lambda_{S}}{\lambda_{0}}, \quad \tilde{c}_{S} = \frac{C_{S}}{c_{p}}, \quad Ma^{-2} = \frac{\gamma_{air}p_{0}}{\rho_{0}u_{0}^{2}}, \\ ℜ = \frac{l_{0}^{2}}{t_{0}v_{air}}, \quad R_{solid} = p_{0}\left(\zeta_{p}\mu_{S0}\right)^{-1}, \\ Pe_{T} = \frac{l_{0}^{2}\rho_{0}c_{p}}{t_{0}\lambda_{0}}, \quad Pe_{1} = \frac{l_{0}^{2}}{t_{0}D_{0}}, \quad \tilde{Q} = \frac{Qt_{0}k}{\rho_{0}C_{pg}T_{0}}, \quad \tilde{k} = \frac{t_{0}k}{\rho_{0}}, \\ &\tilde{j}_{el} = \frac{j_{el}}{t_{i}}, \quad j_{el} = \sigma_{el}E_{el}, \quad Pe_{el} = \frac{l_{0}^{2}\rho_{el}c_{p,el}}{t_{i}\lambda_{i}}, \end{split}$$

$$R_{el} = \frac{j_0^2 t_0}{l_0^2 T_0 \rho_0 c_{p,el}}, \quad \text{Pe}_{gr} = \frac{l_0^2 \rho_{gr} c_{p,gr}}{t_0 \lambda_{gr}}, \quad \tilde{\sigma}_{el} = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{el,0}},$$
$$\tilde{E}_{el} = \frac{E_{el}}{E_{el,0}}, \quad \tilde{\varphi} = \frac{\varphi}{\varphi_0}, \quad \tilde{\kappa}_0 = \frac{\kappa_0 t_0 A}{c_p \rho_0 V}.$$

Здесь $t_9 = 1-10(s)$, $l_0 = 0.018$ (m), $A = l_0^2$ (m²), $V = l_0^3$ (m³), $c_p = C_{p,air} = 1114$ (J/kg/K), $\rho_0 = \rho_{air} = 0.4$ (kg m⁻³), $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06$ (W/m/K), $D_0 = 2 \times 10^{-5}$ (m²/s), $\mu_{S0} = 2 \times 10^9$ (Pa), $v_{air} =$

= $9.7 \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s}), \quad \lambda_{el} = 178 (\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}), \quad \text{Pe}_{el} =$ = $0.000945, \quad j_0 = 3500 (\text{A}), \quad \text{Pe}_{gr} = 3.132, \quad \rho_{el} =$ = $1.93 \times 10^4 (\text{kg m}^{-3}), \quad c_{p,el} = 24.27 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}),$ $E_{el,0} = 100 (\text{V m}^{-1}), \quad \varphi_0 = l_0 E_{el,0} (\text{V}), \quad \sigma_{el,0} =$ = $j_0 / E_{el,0} (\text{m}^{-1} \text{Om}^{-1}), \quad R_{el} = 2 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-5} (\text{m Om}),$ $j_0 = 3500 (\text{A}).$

 T_{g}, T_{S} — температура газа и смеси твердых компонентов, T_{gr}, T_{el} — температура графитовой оболочки вольфрамового канала . Температура находится по формуле

$$\begin{split} T_{ge} &= T_0 \left(1 + \beta \tilde{T}_{gr} \right), \quad T_{el} = T_0 \left(1 + \beta \tilde{T}_{el} \right), \\ T_g &= T_0 \left(1 + \beta \tilde{T}_g \right), \quad T_S = T_0 \left(1 + \beta \tilde{T}_S \right). \end{split}$$

Величина $\beta = RT_0/E_{comb}$ — безразмерный параметр, характеризующий энергию активации горения E_{comb} , $\beta_{pl} = RT_0/E_{pl}$ — безразмерный параметр, характеризующий энергию активации пластичности, $\beta = 0.084$, $\beta_{pl} = 0.05$. Величины R, E, Q — газовая постоянная, энергия активации, тепловой эффект горения; $p = \rho_g T_0 (1 + \beta \tilde{T}_g)$ давление газа; κ_0 — безразмерный коэффициент теплоотдачи; $\tilde{c}_S, \tilde{c}_{pg}$ — теплоемкость; $\tilde{\lambda}_S, \tilde{\lambda}_g$ — теплопроводность, \tilde{D} — коэффициент диффузии; Ма, Re — числа Маха и Рейнольдса; Pe_T, Pe₁ тепловое и диффузионное числа Пекле, индекс относится к параметрам воздуха при нормальных условиях.

Приведем основные уравнения в виде, допускающем регулярный предельный переход $\chi \to 0$ и $\chi \to 1$, [38, 39]. Система уравнений представлена ниже в безразмерных переменных, знак тильды опущен.

Уравнения сохранения плотности фаз

$$\frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\chi \rho_g \mathbf{u} \right) = -J_{g \to S},$$

$$\frac{\partial (1-\chi) \rho_S}{\partial t} = J_{g \to S}, \quad J_{g \to S} = \frac{M_{1g}}{M_{1s}} J_{1S}.$$
(15)

Уравнение сохранения массы для компонента азота

$$\frac{\partial \chi \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\chi \rho_g \mathbf{u} \right) = -\frac{M_{1g}}{M_{1S}} J_{1S}, \quad \rho_{N2} = \rho_g.$$
(16)

В реакциях для компонентов твердой фазы реагенты не смешиваются на молекулярном уровне, диффундируют и перемещаются внутри твердой фазы. Уравнение сохранения массы твердой фазы можно записать в виде

$$\frac{\partial (1-\chi)\rho_{1S}}{\partial t} = -J_{1S}, \quad \frac{\partial (1-\chi)\rho_{2S}}{\partial t} = \frac{M_{2S}}{M_{1S}}J_{1S}, \quad (17)$$

где поток массы для реакции (1) равен $(2)^2 2$

$$J_{1S} = \chi^2 (1-\chi) \left(\frac{\rho_{1g}}{M_{1g}} \right) \frac{\rho_{1S}}{M_{1S}} k_1 \exp\left(\frac{I_g}{\beta T_g + 1} \right).$$

Уравнение движения газа в порах [19–22] имеет вид:

$$\frac{\partial \chi \rho_g \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) + \mathrm{Ma}^{-2} \nabla p =$$

$$= \mathrm{Re}^{-1} \nabla \cdot \mathbf{\tau} + \mathbf{S}_{\mathbf{V}}, \qquad (18)$$

$$\mathbf{\tau} = \mu \Big[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \Big],$$

где **S**_V распределенное сопротивление газа в порах, $(\mathbf{S}_{\mathbf{V}})_j = -u_j \eta_j$, $\eta_j = \eta_{1j} |\mathbf{u}| + \eta_{0j}$, u_j – компоненты скорости в декартовой системе координат, $p = \rho_g (1 + \beta T_g)$ – давление газовой фазы.

Запишем уравнение фазы движения твердого тела в простейшем случае, пренебрегая влиянием работы механических напряжений на температурное поле [38, 39]

$$\frac{\partial (1-\chi) \rho_{S} V_{solid}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[(1-\chi) \rho_{S} V_{solid} V_{solid} \right] =$$

= $\mathbf{R}_{solid}^{-1} \nabla \cdot \mathbf{\sigma}, \quad \mathbf{\sigma}_{ij} = 2\mu_{S1} \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \left(\mu_{S2} \sum_{k} \varepsilon_{kk} - K \omega \right),$ ⁽¹⁹⁾

где R_{solid} – число Рейнольдса твердой фазы.

Уравнение теплового баланса газовой фазы с учетом дисперсии записывается в виде

$$\rho_{g}c_{pg}\chi\left(\frac{\partial T_{g}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_{g}\right) + c_{g}T_{g}\chi J_{S \to g} =$$

$$= \nabla \cdot \left(\chi \frac{\mathbf{D}_{Tg}}{\mathbf{P}\mathbf{e}_{Tg}}\nabla T_{g}\right) - \kappa\chi(1-\chi)(T_{g}-T_{S}) + \chi Q_{r},$$
(20)

$$Q_r = Q_r^0 \chi^2 (1 - \chi) \left(\frac{\rho_{1g}}{M_{1g}}\right)^2 k_1 \exp\left(\frac{T_g}{\beta T_g + 1}\right) - \text{TENIO-}$$

вой поток химического превращения, $D_{Tg} = \begin{pmatrix} \lambda_{1g} & \upsilon \\ 0 & \lambda_{2g} \end{pmatrix}$,

 $\lambda_{1g} = \lambda_{g} [\xi + \varphi_{1} (Pe_{1t})], \quad \lambda_{2g} = \lambda_{g} [\xi + \varphi_{2} (Pe_{2t})] -$ тензор [38] учитывающий продольную и поперечную дисперсию.

Уравнение теплового баланса твердой фазы имеет вид



Рис. 1. Схема реактора СПС (рис. 1а). Показана область моделирования, состоящая из зон 1–6. Зона 1: Зона 2: Зона 3: – графитовый корпус реактора. Зона 4: – вольфрамовый слой. Зона 5: – канал подачи воздуха. Зона 6: – пористая зона смеси реагентов и продуктов синтеза. На рис. 1в приводится зависимость от времени силы тока, пропускаемого через вольфрамовый слой (зона 4, рис. 1а). Рис. 1в и рис. 1г иллюстрируют сравнение с экспериментальным [6]. Воспламенение циркония инициировалось нагревом электрическим током слоя вольфрама (область 4 на рис. 1ф). На рис. 1 показано сравнение динамики температуры в зоне 6 рис. 1а с символами эксперимента. Символы экспериментов 1 и 2 относятся к цирконию массой 465 г (M = 0.5 моль) и массой 9.1 г (M = 0.1 моль) соответственно. Сплошными линиями 1.2 показана динамика температуры твердой фазы в зоне 6 рис. 16 в точках с координатами (5/7.0.5) и (5/7.0.25) соответственно.

$$\rho_{S}c_{S}(1-\chi)\left(\frac{\partial T_{S}}{\partial t}+V_{solid}\cdot\nabla T_{S}\right)=$$

$$=\nabla\cdot\left[(1-\chi)\frac{\lambda_{S}}{\operatorname{Pe}_{T_{S}}}\nabla T_{S}\right]+$$

$$+\kappa\chi(1-\chi)(T_{g}-T_{S})+(1-\chi)Q_{r}.$$
(21)

Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами описывается формулой Левека [22, 53] в виде $\kappa = \kappa_0 \left(1 + \operatorname{Re}_{loc}^{0.3} \operatorname{Pe}_{Tloc}^{0.3}\right)$. Здесь $\operatorname{Re}_{loc} = \operatorname{Re} |\mathbf{u}| \rho_g$, $\operatorname{Pe}_{Tloc} = \operatorname{Pe}_{Tg} |\mathbf{u}| \rho_g$ — локальные числа Рейнольдса и Пекле [22], (скорость и плотность безразмерны!).

Уравнение теплового баланса в графитовой оболочке имеет вид

$$\rho_{gr}c_{gr}\left(\frac{\partial T_{gr}}{\partial t}\right) = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda_{gr}}{\operatorname{Pe}_{gr}}\nabla T_{gr}\right).$$
(22)

Уравнение теплового баланса в вольфрамовом канале имеет вид

$$\rho_{Wr}c_{Wr}\left(\frac{\partial T_{Wr}}{\partial t}\right) = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda_{Wr}}{Pe_{Wr}}\nabla T_{Wr}\right) + Q_{J,Wr}, \qquad (23)$$
$$Q_{J,Wr} = \sigma_{Wr}j_{Wr}^2.$$

Уравнения электрического поля, основанные на законе Ома, имеют вид

$$\nabla \cdot \nabla \varphi = 0, \quad j_{Wr} = -\sigma_{Wr} \nabla \varphi, \tag{24}$$

где σ_{Wr} и j_{Wr} обозначают вольфрамовый электрический потенциал, проводимость и ток.

Граничные и начальные условия. Для реактора, состоящего из зон 1, ..., 6, установлены соотношения: Графитовое тело представлено зонами 1, 2, 3, вольфрамовый сплав инициирования горения — зоной 4, канал подачи N_2 , O_2 показана зоной 5, а пористая область синтеза, состоящая из частиц $ZrO_2(s)$, C(s), $ZrO_{2x_v}N_{4x_v/3}(s)$, ZrN(s) и $N_2(g)$, $O_2(g)$, CO(g), $CO_2(g)$, представлена зоной 6 (см. рис. 1а).

Граничные условия на графитовом теле (зоны 1, 2, 3).

x = -2, 0 < r < 1 - d; x = 5, 0 < r < 1 - d; -2 < x < 5, $r = 1 + \delta$; и внешней границе зоны 3 граничные условия следующие

$$\frac{\partial T_{gr}}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_{gr} \right), \quad при$$

$$-2 < x < 0, \quad r = 1 - d.$$
(25)

На границе x = -2, 0 < r < 1 - d; 3 < x < 5, r = 1 - d; условие теплового излучения/поглоще-

ния задавалось по закону Стефана-Больцмана, который в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_{g,rad}, \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = -q_{S,rad},$$

$$q_{g,rad} = \varepsilon_{\Sigma} \frac{A_W}{\beta} \Big[(1 + \beta T_W)^4 - (1 + \beta T_g)^4 \Big], \quad (26)$$

$$q_{S,rad} = \varepsilon_{\Sigma} \frac{A_W}{\beta} \Big[(1 + \beta T_W)^4 - (1 + \beta T_{gr})^4 \Big],$$

где T_{gr} — температура графитового тела на внутренней границе между зонами 3, 4; — постоянная Больцмана в безразмерных переменных [54],

$$A_W = \frac{2\chi l_0^2}{r_p} \frac{\sigma_B}{\lambda_0} T_0^3.$$

На внутренней границе между зонами 4, 5: -2 < x < 5, $r = 1 + \delta$ граничное условие имеет вид

$$\frac{\partial T_{gr}}{\partial n} = -q_{gr,rad},$$

$$q_{gr,rad} = \varepsilon_{\Sigma} \frac{A_W}{\beta} \Big[(1 + \beta T_{el})^4 - (1 + \beta T_{gr})^4 \Big].$$
(27)

На границе зоны 4 (сплав вольфрама) задается потенциал электрического поля $\phi(t)$, зависящий от времени, что позволяет генерировать напряжение электрического поля E(t) и электрический ток j(t) и управлять инициированием горения и тепловым режимом уплотнения нитрида циркония.

На внутренней границе между зонами 4, 5: -2 < x < 5, $r = 1 + \delta$ граничное условие имеет вид

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_{g,rad},$$

$$q_{g,rad} = \varepsilon_{\Sigma} \frac{A_W}{\beta} \Big[(1 + \beta T_{el})^4 - (1 + \beta T_g)^4 \Big].$$
(28)

Граничные условия на входе в зону реактора 5: x = -2, 1 - d < r < 1

$$u = u_{in}, \quad v = 0, \quad p = p_{in}, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_f(t),$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial n} = -N_{2f}.$$
(29)

Граничные условия на выходе из зоны 5:

$$t > 0; \quad x = 5; \quad 1 - d < r < 1; \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad v = 0,$$

$$p = p_{ex}, \quad \frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_g \right), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex} \left(T_{ex} - T_S \right).$$
(30)

На внутренних границах зоны: 5-2 < x < 0, r = 1 - d и -1 < x < 4, r = 1 граничное условие имеет вид

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = -q_{g,rad}, \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = -q_{S,rad},$$

$$q_{g,rad} = \varepsilon_{\Sigma} \frac{A_W}{\beta} \Big[(1 + \beta T_W)^4 - (1 + \beta T_g)^4 \Big].$$
(31)

Граничные условия для зон 1, 2, 6 на оси симметрии реактора: -2 < x < 5, r = 0 имеют вид

$$t > 0, r = 0; v = 0,$$

 $\frac{\partial T_g}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial T_{gr}}{\partial n} = 0.$
(32)

Условие на внутренней границе между каналом и зоной 6: 0 < x < 3, r = 1 - d, $\partial/\partial n$ обозначает нормальную производную, $R_1 = 1 - d$.

Первоначальные условия.

$$t = 0, \quad u = 0, \quad v = 0, \quad T_g = T^0, \quad T_S = T^0,$$

$$T_{gr} = T^0, \quad T_{el} = T^0, \quad T_g = T^0, \quad T_S = T^0,$$

$$t = 0; \quad 0 < x < 3; \quad 0 < r < 1 - d; \quad u = u^0$$

$$v = 0, \quad \rho_g = \rho_g^0, \quad \rho_{jS} = \rho_{jS}^0, \quad j = 1, 2,$$
(33)

где нулевой верхний индекс относится к значению переменной в начальный момент времени.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Был применен метод конечных элементов, апробированный в наших предыдущих работах [19-24]. Результаты моделирования были проверены с использованием различных сеток. Точность результатов моделирования проверялась с использованием различных сеток и адаптации сетки в зоне больших градиентов. Результаты были подтверждены сгущением сетки. Прогнозируемая температура при горении углерода в реакторах хорошо согласуется с экспериментальными измерениями [21]. Динамика уплотнения частиц синтеза нитрида циркония и прогрева в SPS реакторе удовлетворительно согласуется с экспериментами [42]. Результаты численного решения уравнений (10)-(19) с соотношениями (6)-(8), (20)-(28) представлены на рис. 1б, рис. 2, ..., рис. 8 с использованием кинетики (1) ...,(6).

Рис. 3–8 показано влияние многоступенчатой подачи воздуха в зону реактора 5 в интервалах времени расход = 1, 0 < t < 0.2, 5 < t < 10, расход = 0, 0.2 < t < 5, t > 10. На рис. 5а показано изменение во времени плотности O₂ в точках с координатами (1/7, 0, 5), (5/77, 0, 5), (10/7, 0, 5), (15/7, 0, 5), (20/7, 0, 5). Отметим дефицит реагента O₂ в интервале времени 0, 0.2 < t < 0.8, приводящий к зоне постоянной во времени плотности оксида циркония (линии 2–6 на рис. 36). Возобновление



Рис. 2. Сравнение с экспериментом. Сравнение пористости с экспериментом [42] для и см. формулу (8) показано на рис. 26 для повышения температуры со скоростью . Символы 1 относятся к рис. 2а и, рис. 26 соответственно. Сплошные линии 2, 3 на рис. 2а относятся к пористости в точках с координатами (0.9, 0.5), (1.42, 0.5) и линиях 2, 3 на рис. 26 относятся к пористости в точках с координатами (0.9, 0.75), (2.14, 0.75).



Рис. 3. Проиллюстрирована динамика кислорода, оксида циркония и нитрида циркония при двухступенчатом режиме подачи воздуха. Рис. 5а, рис. 5б и рис. 5в показаны зависимости O_2 , ZrO_2 и ZrN от времени соответственно. Строки 1, ..., 6 относятся к точкам с координатами (1/7, 0.5), (5/77, 0.5), (10/7, 0.5), (15/7, 0.5), (20/7, 0.5).

притока воздуха в интервале времени t > 1 активирует синтез нитрида циркония и выход на стационарную плотность (рис. 3в). Начальная плотность оксида циркония принимается за единицу, поэтому лимитирующим реагентом является ZrO₂ (рис. 36).

Обратите внимание на интервал нулевой плотности кислорода на рис. 5в, иллюстрирующий недостаточную интенсивность нагнетаемого воздуха и соответствующую задержку синтеза нитрида циркония на рис. 5в и удаление углеродных примесей.

Синтез практически завершается к моменту времени t = 2 (рис. 6а), и в зоне синтеза остается значительное количество примеси углерода (рис. 6б). Рис. 7 представляет динамику уплотнения нитрида циркония. Относительная пористость lg ($\chi(t, x, r)/\chi_0$) в логарифмической шкале в контрольных точках с координатами (0, 0.75), (0.14, 0.75), (0.9, 0.75), (1.42, 0.75), (2.14, 0.75), (2.86, 0.75) и (0, 0.) (0.14, 0.), МАРКОВ



Рис. 4. Динамика плотности CO (рис. 14а) и CO₂ (рис. 14б) для начальной плотности $\rho_{ZrO_2}(t, x, r) = 10^3$. Кривые на рис. 14а и рис. 14б относятся к положениям управления в реакторе, представленным на рис. 14в и рис. 14г с использованием горизонтального расположения оси симметрии. Строки 1, ..., 6 относятся к контрольным точкам (*x*, *r*) с координатами; (0, 0.5) (0.14, 0.5), (0.9, 0.5), (1.42, 0.5), (2.14, 0.5), (2.86, 0.5) соответственно. Рис. 4в показано расположение контрольных точек в реакторе с горизонтальной осью симметрии.



Рис. 5. Проиллюстрирована динамика компонентов воздуха N_2 (рис. 15а) и O_2 (рис. 15б). Кривые на рис. 15а и рис. 15б относятся к положениям управления в реакторе, представленным на рис. 15в и рис. 15г с использованием горизонтального расположения оси симметрии. Строки 1, ..., 6 относятся к контрольным точкам (*x*, *r*) с координатами; (0, 0.5) (0.14, 0.5), (0.9, 0.5), (1.42, 0.5), (2.14, 0.5), (2.86, 0.5) соответственно.



Puc. 6. Динамика $ρ_{ZrN}(t, x, r)$ (рис. 16а) и плотности углерода $ρ_C(t, x, r)$ (рис. 16б) для $ρ_{ZrO_2}(t, x, r) = 10^3$ проиллюстрирована. Кривые на рис. 16а и рис. 16б относятся к позициям управления в реакторе, представленным на рис. 16в и рис. 16г с использованием горизонтального расположения оси симметрии. Строки 1, ..., 6 относятся к контрольным точкам (*x*, *r*) с координатами; (0, 0.5) (0.14, 0.5), (0.9, 0.5), (1.42, 0.5), (2.14, 0.5), (2.86, 0.5) соответственно.



Рис. 7. Представлена пористость $\chi(t, x, r)$ твердой фазы в процессе уплотнения, найденная по формулам (2) и (5). Рис. 1а и рис. 76 показано изменение во времени десятичного логарифма lg ($\chi(t, x, r)/\chi_0$) в точках с координатами (0, 0.75), (0.14, 0.75), (0.9, 0.75), (1.42, 0.75), (2.14, 0.75), (2.86, 0.75) и (0, 0) (0.14, 0), (0.9, 0), (1.42, 0), (2.86, 0.) соответственно.

(0.9, 0.), (1.42, 0.), (2.14, 0.), (2.86, 0.) на рис. 7а и рис. 7в соответственно иллюстрирует уменьшение относительной пористости на три порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Излагаются результаты синтеза, уплотнения частиц нитрида циркония, не используя в качестве регентов чистый цирконий и чистый азот. Исследованы новые кинетические схемы синтеза нитрида циркония. Применен управляемый нагрев электрическим током, протекающем через область высокой электропроводимости (канал сплава вольфрама).

Представлены расчеты, включающие тепловое излучение, концентрационное расширение, тепловое и массовое рассеивание. Найдены коэффициенты концентрационного расширения в процессе горения циркония в пористой зоне реактора в зависимости от кинетики синтеза нитрида циркония при заданных начальных значениях газовой и твердой фазы для нестационарной подачи азота по газовому каналу. Подход позволяет контролировать скорость нитрирования.

Развита многотемпературная модель сопряженного теплообмена включающая температуру внутри смеси частиц ZrC, ZrN, ZrO₂, С, и молекул N₂,O₂,CO, CO₂, температуру газовой фазы и температуру пористого графитового корпуса реактора при заданном изменении во времени плотности электрического тока. Продемонстрировано снижение пористости на три порядка по сравнению со значением в начальный момент времени. Управляемый нагрев электрическим током в проводящем слое позволяет оценить изменение температуры при синтезе и уплотнении в зависимости от исходного фазового состава, эффект нагрева на конечное распределение ZrN в образце, а также на продолжительность процесса синтеза и величину примеси углерода.

Проведенное моделирование синтеза и уплотнения ZrN свидетельствует о неравномерном пористости ZrN в реакторе. Полученные результаты демонстрируют значительное влияние переменной пористости на синтез мелких частиц ZrN. Результаты для получение керамики на основе нитрида циркония можно применить для других материалов повышенной термостойкости.

Работа выполнена по теме государственного задания № госрегистрации АААА-А20-120011690135-5.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Α	плошаль M^2
ZrN	нитрил ширкония
ZrC	карбид циркония
ZrO ₂	оксид циркония
ZrC N	фракция нитрила циркония
$\Sigma_1 \mathcal{O}_{\chi^1} \mathcal{O}_{\chi}$	
<i>b b</i>	персии от докального числа Пекле
ν_0, ν_1	(безразмерные)
	характерная теплоемкость газовой
c = C	фазы при постоянном давлении,
$c_p, c_p = c_{p,air}$	$\Pi_{W} \kappa r^{-1} K^{-1}$
~ ~	
$c_S, c_{pg},$	безразмерные теплоемкости тверлой и
$\tilde{c}_S = C_S / c_p$	газовой фазы
$\tilde{c}_{pg} = C_{pg} / c_p$	L L
$C_{i} = 123$	массовые доли газовых компонент
$C_j, j = 1, 2, 3$	(безразмерные)
P_{lg}	молярные доли (концентрации) газо-
$D_{\text{lg}} - \frac{1}{Y_{g,tot}}$	вых компонент (безразмерные)
Y:s	молярные доли (концентрации) ком-
$B_{jS} = \frac{-\gamma_S}{V_{c}}$	понент тверлой фазы (безразмерные)
I S,tot	
$D_0 = 2 \times 10^{-5}$	
0	диффузии, м с
$\tilde{D}, \tilde{D} = D / D_0$	безразмерный коэффициент диффузии
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии
$\tilde{D}, \ \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg}	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, м ² с ⁻¹
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg}	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, м ² с ⁻¹ компоненты продольной и попереч-
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr}	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной лисперсии массы $m^2 c^{-1}$
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr}	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_T	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg}	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, м ² c ⁻¹ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, м ² c ⁻¹ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла $B т m^{-1} K^{-1}$
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{sc}, i = 15$	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1,5$	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $M^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $M^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Bт $M^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $M^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени-
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени-
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1,5$ k	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1}
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1,5$ k K	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон-
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- иментов концентрационного расши-
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный)
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K_{α} I_0	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный) характерный размер. м
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K_{α} I_0 Ma	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный) характерный размер, м
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K_{α} I_0 Ma	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, $m^2 c^{-1}$ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, $m^2 c^{-1}$ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт $m^{-1} K^{-1}$ массовые потоки, кг $m^{-2} c^{-1}$ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c^{-1} изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный) характерный размер, м число Маха (безразмерное)
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K_{α} I_0 Ma M_0	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, м ² c ⁻¹ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, м ² c ⁻¹ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт м ⁻¹ K ⁻¹ массовые потоки, кг м ⁻² c ⁻¹ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c ⁻¹ изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный) характерный размер, м число Маха (безразмерное)
$\tilde{D}, \tilde{D} = D/D_0$ D_{mg} D_L, D_{Tr} d_p D_{Tg} $J_{iS}, i = 1, \dots 5$ k K K_{α} I_0 Ma M_0	безразмерный коэффициент диффузии дисперсионный тензор диффузии массы, м ² c ⁻¹ компоненты продольной и попереч- ной дисперсии массы, м ² c ⁻¹ диаметр частиц (зерен), м дисперсионный тензор диффузии тепла Вт м ⁻¹ K ⁻¹ массовые потоки, кг м ⁻² c ⁻¹ частотный фактор в формуле Аррени- уса, c ⁻¹ изотермический модуль всесторон- него сжатия, Па параметр масштабирования коэффи- циентов концентрационного расши- рения (безразмерный) характерный размер, м число Маха (безразмерное)

	молярные массы компонент синтеза,	a_{g}
$M_{iS}, i = 1, \dots 5$	кг мол ⁻¹	8
p_0	характерное давление, Па	α,
p_g	давление газа, Па	5
P_L	эффективное напряжение свободного	
	спекания (безразмерное)	$\overline{\alpha}_{ig}$
P_{ex}, P_g	внешнее давление, давление газа на	ß
P – P _ P	пранице поры, па	Р
$I_{tot} - I_{ex} - I_g$	лиффузионное число Пекле (безраз-	ϵ_{ii}
rel	мерное)	ρ_{ig}
Pe_{1t}, Pe_{2t}	локальные числа Пекле для продоль-	. 58
	ной и поперечной дисперсии тепла,	
D. D.	(безразмерные)	= ρ
Pe_{Tg}, Pe_{Ts}	твердой фазы, (безразмерные)	ρ_{lS}
Q	тепловой эффект химической реак-	
	ции, Дж кг ⁻¹	
Q_r	теплота химической реакции Втм ⁻²	= ρ
Re	число Рейнольдса (безразмерное):	ρ_{tot}
$R_{c} =$	аналог числа Рейнольдса для твердой	<i>E</i> =
$-n(7)^{-1}$	фазы (безразмерное)	
$-p_0(\varsigma_p\mu_{S0})$	локальные числа Рейнольлса и Пекле	σ_{ij}
$\mathrm{Ke}_{loc},\mathrm{re}_{Tloc}$	(безразмерные)	n
$\mathbf{S}_{\mathbf{V}}$	слагаемое распределенного сопротив-	•1),
	ления газа в порах, Па м ⁻¹	λο
$T_0 = 1000$	характерная температура, К	0
T_g, T_S	температура газа и твердой фазы, К	
\tilde{T}_g, \tilde{T}_S	безразмерная температура.	$\tilde{\lambda}_{g}$
0	$T_{g} = T_{0} \left(1 + \beta \tilde{T}_{g} \right), \ T_{S} = T_{0} \left(1 + \beta \tilde{T}_{S} \right)$	
t_0	характерное время, с	μ
t ~	время, с	
t	безразмерное время $\tilde{t} = t/t_0$	μ_{S1}
V	удельный объем, м ³	
$V_{i,solid}$	компоненты скорости твердой фазы,	ν_{lg}
	$\mathrm{M}\mathrm{c}^{-1}$	
$V_{\rm l} = \frac{\rho_{\rm lg}}{\rho_{\rm lg}}$	молярные плотности компонент	v_{jS}
$M_{\rm lg} = M_{\rm lg}$	фазы, мол м ⁻³ ; газовой	с.
$Y_{is} = \frac{\rho_{jS}}{\rho_{is}}$	молярные плотности компонент твер-	; j
$M_{jS} = M_{jS}$	дой фазы, мол м ⁻³	κ
$V = \sum_{i=1}^{4} V$	суммарная молярная плотность газо-	
$I_{g,tot} = \sum_{l=1}^{n} I_{lg}$	вой фазы, мол м ⁻³	- 14
$V = \sum_{i=1}^{5} V$	суммарная молярная плотность твер-	- K
$\mathbf{I}_{S,tot} = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{I}_{jS}$	дой фазы, мол м ⁻³	к ₀

a_{σ}	коэффициент температуропроводно-
0	сти газа, м ² с ⁻¹
$\alpha_{j}, j = 1, 2, 3$	коэффициенты в формуле распреде- ленного сопротивления пористости
	$\eta_j = \alpha_j \left \mathbf{u} \right + \zeta_j \Pi \mathbf{a} \mathbf{m}^{-2} \mathbf{c}$
$\overline{\alpha}_{ig}, \overline{\alpha}_{iS}$	коэффициенты концентрационного
β	безразмерный параметр энергии акти-
٣	вации горения $\beta = RT_0/E$
ε _{<i>ii</i>}	тензор деформаций (безразмерный)
$\rho_{jg}, j = 1,, 4$	массовые плотности компонент газо-
	вой фазы кг м ⁻³
$\rho_g =$	суммарная плотность компонент газо-
$= \rho_{1g} + \ldots + \rho_{4g}$	вой фазы, кг м ⁻³
$\rho_{lS}, l = 1,,5$	массовые плотности компонент твер-
	дой фазы, кг м ⁻³
$\rho_S =$	суммарная плотность компонент
$=\rho_{1S}+\ldots+\rho_{5S}$	твердой фазы, кг м ⁻³
$\rho_{tot} = \rho_g - \rho_S$	суммарная массовая плотность, кг м $^{-3}$
$E = \sum \varepsilon_{kk}$	первый инвариант тензора деформа-
k	ций Коши осзразмерный
0 _{ij}	Па
$\eta_{j}, j = 1, 2, 3$	компоненты распределенного сопро-
·	тивления $\eta_j = \alpha_j \mathbf{u} + \varsigma_j$, Пам ⁻¹
λ_0	характерная величина коэффициента
	теплопроводности $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06$,
	$BT M^{-1} K^{-1}$
$ ilde{\lambda}_{g}, ilde{\lambda}_{S}$	безразмерные коэффициенты тепло-
п	проводности газовои и твердои фаз, коэффициент линамической вязко-
μ	$CTH F222 KE M^{-1} c^{-1}$
	коэффициенты Ламе) тверлой фазы
μ_{S1}, μ_{S2}	Па
$M_{ m lg}$	молярный объем компонента газовой
$v_{lg} = \frac{1}{\rho_{lg}}$	фазы, м ³
M_{iS}	молярный объем компонента твердой
$v_{jS} = \frac{1}{\rho_{jS}}$	фазы, м ³
$\varsigma_{j}, j = 1, 2, 3$	компоненты распределенного сопро-
	тивления $\eta_j = \alpha_j \mathbf{u} + \varsigma_j$, Пам ⁻¹
κ	коэффициент теплообмена, Вт $K^{-1} M^{-2}$
$\tilde{\kappa} =$	безразмерный коэффициент межфа-
$= \kappa t_0 A / (c_p \rho_0 V)$	зового теплообмена
κ ₀	размерный коэффициент в формуле
	Левека, Вт $K^{-1}M^{-2}$

коэффициент пористости (безразмерχ ный) начальная пористость, (безразмер- χ_0 ный) $\omega =$ суммарный коэффициент объемного $= \omega_T + \omega_{\sigma} + \omega_S$ расширения, (безразмерный) вклад в расширение изменения темпе- ω_T ратуры. (безразмерный) эффект концентрационного расшире- ω_g, ω_S ния компонентов газовой и твердой фазы, (безразмерный) тепловой поток излучения/поглоще $q_{g,rad}$ ния тепла, $BT M^{-2}$ постоянная Больцмана, коэффициент $A_W = \frac{2\chi l_0^2}{r_p} \frac{\sigma_B}{\lambda_0} T_0^3 \frac{\text{постоянная}}{\text{излучения}}$ γ̈́ пластическая деформация, скорость уплотнения. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ энергия активации пластической E_{pl} леформации. кДж/моль нормализованный модуль сдвига (без- $\varphi = (1 - \chi)^2$ размерный) нормализованный объемный модуль $\Psi = \frac{2}{3} \frac{(1-\chi)^3}{\chi}$ (безразмерный) $\sigma(W)$ эквивалентное напряжение для степенного закона, $\sigma(W) = A_m W^m$ напряжение, скорость уплотнения $\sigma_{z,ole}, \dot{\chi}_{ole}$ тензор скорости деформации (безразέ_{ii} мерный)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Harrison R.W., Lee W.E.* Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics," Advances in Applied Ceramics, 2016. V. 115. № 5. P. 294–307. https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000061
- 2. *Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.* The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasmasintering method // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 3. P. 763–777.
- 3. Shijiao Zhao, Jingtao Ma, Rui Xu, Xuping Lin, Xing Cheng Shaochang Hao, Xingyu Zhao, Changsheng Deng Bing Liu. Synthesis and Characterization of Zirconium Nitride Nanopowders by Internal Gelation and Carbothermic Nitridation // Scientific Reports. (2019)9: 19199.

https://doi.org/10.1038/s41598-019-55450-x

- Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K. A discussion on the absence of plasma inspark plasma sintering // Scr. Mater., 2009. V. 60. № 10. P. 835–838.
- Jackson H.F., Lee W.E. Properties and characteristics of ZrC," in Comprehensive nuclear materials, (Ed. R.J.M. Konings), 2012. P. 339–372, Oxford, Elsevier.
- 6. *Дити А.А.* Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных

порошков металлов на воздухе // Диссертация ктн. Томск.2006. С. 163.

- Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. К.: Наукова думка., 1969. С. 371
- Химия синтеза сжиганием / Под. ред. Коидзуми. Перевод с янон. М.: Мир, 1998. С. 247
- Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник // Под. ред. акад. Колотыркина Я.М. М.: Химия. 1983. 224 с.
- Сычев А.Е. Самораспросграняющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов // Успехи химии. 2004. Т. № 2. С. 157–170.
- Ch'ng H.N., Pan J. Cubic spline elements for modelling microstructural evolution of materials controlled by solid-state diffusion and grain-boundary migration. // J. Computational Physics. 2004. 20-5.
- 12. Russias J., Cardinal S., Esnouf C.Ю. Fantozzi G., Bienvenu K. Hot pressed titanium nitride obtained from SHS starting powders: influence of a pre-sintering heat-treatment of the starting powders on the densification process // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 1. P. 327–335.
- Sakai T., Iwata M. Effect of oxygen on sintering of AlN // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. № 8. P. 1659–1665.
- Adachi J., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Thermal and electrical properties of zirconium nitride // J. Alloys Compd, 2005. 399. (12). 242–244.
- Merja P., Masahide T., Tsuyoshi N. Sintering and characterization of (Pu,Zr)N // J. Nucl. Mater., 2014. V. 444. P. 421–427.
- 16. Harrison R., Rapaud O., Pradeilles N., Maitre A., Lee W.E. On the fabrication of ZrC_xN_y from ZrO₂ via two-step carbothermic reduction-nitridation // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 5. P. 1413–1421.
- 17. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of $Ti(C_xN_x)$, $Zr(C_xN_x)$, $Hf(C_xN_{1-x})$ and TiN_x from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // J. Alloys Compd, 1994, 215, (1–2), 121–126.
- Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: Advances in Applied Ceramics, 2016. 115:5, 294–307, https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000061
- Lee G., Yurlova M.S., Giuntini D., Grigoryev E.G., Khasanov O.L., McKittrick J., Olevsky E.A. Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis // Ceram. Int., V. 41. № 10. P. B. 2015. P. 14973–14987.
- Martirosyan K.S., Luss D. Carbon Combustion Synthesis of Oxides Process Demonstration and Features // AIChE, V. J 51 10. 2005. P. 2801–2810.
- 21. *Markov A.A., Hobossian M.A., Martirosyan K.S.* Investigation of the synthesis of ferrites behind the combustion wave using models of sliding and temperature jumps and concentrations of the components of the gas phase on the surface of the pores of the solid phase // Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics, 2015. V. 16. № 1.

http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-1/articles/506/

22. [Марков А.А., Филимонов И.А., Мартиросян К.С. Моделирование синтеза сложных оксидов субмикронной дисперсности // Теорет. основы хим. технологии 2017 V. 51. № 1. С. 31.] Markov A., Filimonov I.A., Martirosyan K.S. Modeling of Submicron

МАРКОВ
Complex Oxides Synthesis // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 1. P. 31. *Markov, A. A., Filimonov, I. A., and Martirosyan, K. S.* Carbon Combustion Synthesis of Oxides: Effect of Mach, Peclet, and Reynolds Numbers on Gas Dynamics // International J. Self Propagating High Temperature Synthesis, 2013. V. 22. № 1. P. 11–17.

- Markov A.A., Filimonov I.A., Martirosyan K.S. Simulation of front motion in a reacting condensed two phase mixture // J. Comput. Phys. 2012. V. 231. № 20. P. 6714–6724.
- 24. *Markov A.A.* On Thermal and Mass Dispersion Effect on Barium Titanate Synthesis via CCSO // Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics, 2019. V. 20. № 4. http://chemphys.edu.ru/issues/2019-20-4/articles/870/
- Markov A.A. "On fine particles synthesis using threezone reactor," August 2020 // J. Physics: Conference Series, 1611:012047, 2020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012047
- Berre F., Doster E., Keilegavlen, Flow in fractured porous media: a review of conceptual models and discretization approaches, Transp. Porous Media. 2019. 130, 215–236.
- Whitaker S. Transport equations for multi-phase systems // Chemical Engineering Scienc. 1973. V. 28. P. 139–147.
- Hsu C.T., Cheng P. Thermal dispersion in a porous medium // Int. J. Heat Mass Transf. V. 33. 1990. P. 1587– 1597.
- Fatehi M., Kaviany M., Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion // Int. Heat Mass Transfer, 1997. V. 11. P. 2607–20.
- Oliveira A.A.M., Kaviany M. Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media // Progress in Energy and Combustion Science, 2001. V. 27. P. 523–45.
- Pereira F.M., Oliveira A.A.M., Fachini F.F. Theoretical analysis of ultra-lean premixed flames in porous inert media // J. Fluid Mech. 2010. V. 657. P. 285–307.
- 32. *Delgado J.M.P.Q.* Longitudinal and transverse dispersion in porous media // Chem. Eng. Res. Des., Elsevier, 2007. V. 85. № 9. P. 1245–1252.
- Betelin V.B., Galkin V.A., Shpilman A.V., Smirnov N.N. Digital core simulator – a promising method for developming hard-to-recover oil reserves technology // Materials Physics and Mechanics, из-во ΦΓБУ ИП-Маш.РАН (Санкт-Петербург) 2020. Т. 44. С. 186–209.
- Сорокова С.Н., Князева А.Г. Связанная модель спекания порошков системы Ti-TiAI₃ // Изв. ТПУ. 2009. Т. 314(2) С. 96.
- Князева А.Г. Введение в термодинамику необратимых процессов. Томск: Изд-во "Иван Федоров", 2014. 170 с.
- 36. Markov A. Modeling the Synthesis of Barium Titanate Micron Particles in Axisymmetric Direct-Flow and Three-Zone Reactors // J. Eng. Phys. Thermophy, 2021. V. 94. P. 1312–1325. https://doi.org/10.1007/s10891-021-02412-8
- 37. [*А.А. Марков.* Эффект теплового и концентрационного расширения при синтезе титаната бария в прямоточном реакторе // Теорет. основы хим. технологии 2021 V. 55. № 5. С. 929–041.] *Markov A.A.* Thermal and Concentration Expansion in the Synthesis of Barium Titanate in a Once-Through Reactor // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021. V. 55. № 5. Р. 929–941.

 Markov A.A. Multitemperature model of a sps reactor for the synthesis and densification of zirconium nitride // Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics 2021 V. 22(6).

http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-6/articles/962/.

- Lee G., Olevsky E.A., Maniere C., Maximenko A., Izhvanov O., Back C., McKittrick J. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering // Acta Materialia, 2017. https://doi.org/10.1016/i.actamat.2017.11.010
- 40. Olevsky E., Timmermans G., Shtern M., Froyen L., Delaey L. The permeable element method for modeling of deformation processes in porous and powder materials: Theoretical basis and checking by experiments // Powd. Technol. 1997. 93/2, 123–141.
- Olevsky E.A. Theory of sintering: from discrete to continuum // Mater. Sci. & Eng. R: Reports. 1998. V. 23. № 2. P. 41–100.
- Olevsky E., Tikare V., Garino T. Multi-scale modeling of sintering // Review," J. Amer. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 6. P. 1914–1922.
- Markov A.A. Jump-Slip simulation technique for combustion in submicron tubes and submicron pores // Computers and Fluids, 2014. V. 99. C. P. 83–92.
- 44. Xie Z., Fu Y., Wang S., Lee W., Niihara K. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating // J. Eur. Ceram. Soc., 2014. V. 34. № 1. P. 13e1–13e7.
- 45. Bardelle Ph., Warin D., Mechanism and kinetics of the uranium-plutonium mononitride synthesis // J. Nucl. Mater., 1992. V. 188. https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90451-p
- 46. *Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P.* Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C_xN_x), Zr(C_xN_x), Hf(C_xN_{1-x}) and TiN_x from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // J. Alloys Compd., 1994. V. 215. № 1–2. P. 121–126.
- 47. Ortega A., Alcala M.D., Real C. Carbothermal synthesis of silicon nitride (Si₃N₄): kinetics and diffusion mechanism // J. Mater. Process. Technol., 2008. V. 195. № 13. P. 224–231.
- Weimer A.W., Eisman G.A., Susnitzky D.W. Beaman D.R., McCoy J.W. Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of alpha-silicon nitride // J. Am. Ceram. Soc., 1997. V. 80. № 11. P. 2853–2863.
- 49. Боли Б., Уийиер Дж. Теория температурных напряжений. М.: Мир., 1964.
- 50. *Conrad H*. Electroplasticity in metals and ceramics // Mat. Sci. Eng. A., 2000. V. 287. № 2. P. 276–287.
- Olevsky E., Tikare V., Garino T. Multi-scale modeling of sintering // Review, J. Amer. Ceram. Soc., 2006. 89(6). 1914–1922.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука (3-е, испр и доп). 1987.
- 53. Markov A.A., Filimonov I.A. Model of thermal radiation using heat absorption by CO₂ in submicron pores with application to magnesium-zinc ferritefine disperse particles synthesis via combustion // APhM 2017 IOP Publishing IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series 1009, 2018, 012040. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1009/1/012040

УДК 66.011

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ СУШКЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ТЕЛА В НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

© 2022 г. С. П. Рудобашта^{а,} *, Э. М. Карташов^b, Г. А. Зуева^c

^а Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия ^b Российский технологический университет — МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) Россия, Москва, Россия

 c Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: srudobashta@rgau-msha.ru Поступила в редакцию 11.04.2021 г. После доработки 10.06.2022 г. Принята к публикации 16.06.2022 г.

Рассмотрен тепломассоперенос в теле цилиндрической формы при его сушке в электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты. Сформулирована и аналитически решена линейная (постоянство параметров процесса) задача нагрева цилиндрического тела при этих видах энергоподвода в условиях его конвективной сушки и с учетом его конвективного тепло- и массообмена с внешней газовой средой — как в общем случае, так и при сушке в первом периоде. В первом случае интенсивность сушки описана на основе аналитического решения задачи массопроводности (диффузии влаги) при условии, что фазовые превращения происходят у поверхности тела. Во втором случае принято, что вся подводимая к телу теплота расходуется на испарение влаги и поэтому нагрев тела не происходит и что парциальное давление пара у поверхности цилиндра равно давлению насыщенного пара при температуре поверхности цилиндра. При этом зависимость давления насыщенного пара от температуры описана уравнением Антуана. Решения задач нагрева получены применительно к локальной и средней по объему цилиндра температуре. На их основе проведено численное моделирование процесса нагрева тела и его влияния на кинетику сушки гранул цилиндрической формы (прутков из полиамида РА-6), показывающее методику расчета кинетики сушки зональным методом с использованием полученных уравнений. Применительно ко второй задаче выполнен численный расчет процесса испарения пленочной влаги с поверхности прутка из полиамида РА-6.

Ключевые слова: сушка, электромагнитный нагрев, токи высокой и сверхвысокой частоты, конвективный тепломассообмен, аналитическое решение

DOI: 10.31857/S0040357122050190

введение

Сушке материалов в электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты в последние годы уделяется большое внимание [1-3]. Это объясняется тем, что при этих видах энергоподвода имеет место объемное поглощение теплоты телом, что приводит к существенной интенсификации сушки вследствие того, что среднеобъемная температура тела в ходе процесса оказывается более высокой, чем при чисто конвективной сушке, при которой теплота к телу подводится через его поверхность. Кроме того, при электромагнитном теплоподводе токами высокой и сверхвысокой частоты температурный градиент направлен по внутренней нормали к поверхности тела, а не по внешней, как при конвективной сушке, что также способствует увеличению скорости сушки, т.к.

перенос влаги по механизму термовлагопроводности происходит по потоку тепла [4], который при конвективной сушке направлен против потока влаги и, следовательно, тормозит процесс сушки, а при сушке токами высокой и сверхвысокой частоты оба потока по направлению совпадают. Сушка токами высокой и сверхвысокой частоты уже достаточно широко применяется в промышленности – как самостоятельный процесс, так и в комбинации с конвективной сушкой [1–3].

Для термолабильных материалов для сохранения их качества электромагнитный энергоподвод осуществляется, как правило, в прерывистом режиме [5–15], который позволяет не перегревать материал. Математические модели, описывающие прерывистый процесс конвективной, электромагнитной и комбинированной сушки, приведены в [6, 7, 11, 15–21].

Осциллирующий подвод электромагнитной энергии, как отмечено выше, необходим при сушке термолабильных материалов. Однако, на практике высушивается достаточно большое количество материалов, которые таковыми не являются. Кроме того, как показано в [22], при надлежащем выборе мощности электромагнитного источника теплоты при непрерывном электромагнитном энергоподводе можно также создавать режимы, не приводящие к перегреву материала при его сушке и-за стока теплоты на испарение влаги. Для расчета и анализа тепломассопереноса при непрерывной ТВЧ- и СВЧ- сушке материала необходимы математические модели, описывающие их непрерывный электромагнитный нагрев с учетом стока теплоты на испарение влаги. В [23] приведены математические модели для "чистого" (без массообмена) нагрева тела в форме пластины – при постоянном внутреннем источнике теплоты. В [22] представлена математическая модель, описывающая тепломассоперенос при сушке тел пластинчатой формы в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты.

Целью данной работы является разработка аналитических математических моделей, описывающих тепломассоперенос при сушке цилиндрических тел в непрерывно действующем электромагнитном поле высокой и сверхвысокой частоты с учетом стока теплоты на испарение влаги и конвективный теплообмен поверхности тел с внешней газовой средой, в процессе которого может происходить либо дополнительный нагрев тела (при температуре внешней среды выше температуры поверхности тела), либо его охлаждение, когда температура поверхности тела ниже температуры внешней среды. В сочетании с представленв работе математическим описанием ным массообмена эти модели позволят рассчитывать кинетику сушки.

Постановка задачи нагрева цилиндрического тела при испарении из него влаги

При сушке дисперсных материалов в аппарате, в котором происходит облучение материала по всей поверхности частиц, можно принять, что при ТВЧ- и СВЧ сушке в силу большой глубины проникновения электромагнитного поля (ЭМП) во все частицы (тела) внутренний объемный источник теплоты q_v (Вт/м³) в каждой частице (теле) постоянен. Величину внутреннего объемного источника теплоты q_v можно определить из теплового баланса аппарата, содержащего этот источник

$$N_{em}\eta_t = q_V V = q_V V_{rab} (1 - \varepsilon), \tag{1}$$

откуда получаем

$$q_{\rm v} = N_{em} \eta_t / (V_{rab} (1 - \varepsilon), \qquad (2)$$

где N_{em} — действующий внутри аппарата источник электромагнитной энергии, Вт; η_t — термический кпд источника; V, V_{rab} — внутренний и рабочий объем аппарата соответственно, м³; $(1 - \varepsilon)$ — доля рабочего объема, занятого материалом, м³/м³. При известных размерах цилиндрического тела количество цилиндрических тел одинакового размера, загруженных в аппарат, составляет:

$$n = V_{rab} (1-\varepsilon)/V_{T}$$

где $V_{\rm T}$ – объем одного тела, а.

Примем, что все цилиндрические тела, загруженные в аппарат, имеют одинаковые размеры и что длина цилиндрического тела намного больше его диаметра. С учетом вышеизложенного сформулируем задачу нагрева влажного бесконечного цилиндра при его сушке в поле токов высокой и сверхвысокой частоты, приняв следующие условия и допущения:

— объемный источник теплоты в теле постоянен: $q_v = \text{const};$

 у поверхности цилиндра имеет место его конвективный тепло-и массообмен с внешней газовой средой в соответствии с граничными условиями теплообмена [23] и массообмена [24] 3-го рода;

- температура внешней среды постоянна;

 в момент начала процесса температура в цилиндре распределена равномерно;

 все теплофизические характеристики процесса постоянны;

 – цилиндр равномерно облучается по поверхности;

 испарение влаги происходит у поверхности цилиндра (внутренние фазовые стоки теплоты отсутствуют);

- термовлагопроводность пренебрежимо мала;

- усадка цилиндра отсутствует.

С учетом изложенного сформулируем линейную одномерную (температура и влагосодержание тела изменяются только по радиальной координате) задачу электромагнитного нагрева цилиндра, поместив начало координат на его центральной оси, в виде

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) + q_v^*, \quad 0 < r < R, \quad \tau > 0; \quad (3)$$

$$t(r,\tau)\big|_{\tau=0} = t_n, \quad 0 \le r \le R; \tag{4}$$

$$-\lambda \frac{\partial t(r,\tau)}{\partial r}\Big|_{r=R} = \alpha \left[t(r,\tau) \Big|_{r=R} - t_s \right] + r^* i, \quad \tau > 0; \quad (5)$$

$$\frac{\partial t(r,\tau)}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0, \ \tau \ge 0.$$
(6)

Когда температура цилиндра больше температуры внешней среды (за счет электромагнитного

энергоподвода), то левая часть уравнения (5) положительна и, поскольку $t(x, \tau)|_{r=R} - t_s > 0$, то имеет место теплоотдача с поверхности цилиндра во внешнюю более холодную среду, кроме того, отводимая от цилиндра теплота расходуется на испарение влаги: $r^*i(\tau)$. При $t(r, \tau)|_{r=R} - t_s < 0$ (температура внешней среды больше температуры цилиндра) теплота из этой среды подводится к цилиндру, часть ее расходуется на испарение влаги у поверхности, а оставшаяся часть идет на нагрев цилиндра. Таким образом, уравнение (5) учитывает как теплопотери в окружающую холодную среду, так и комбинированный нагрев цилиндра за счет электромагнитного энергоподвода и подвода теплоты конвекцией от внешней горячей среды. В обоих случаях учитывается сток теплоты на испарение влаги.

Интенсивность сушки *i* изменяется в ходе процесса, ее можно представить в зависимости от скорости сушки $\left|\frac{d\overline{u}}{d\tau}\right|$ в виде [24]: $i = \left|\frac{d\overline{u}}{d\tau}\right| R_V \rho_0$, где R_V — отношение объема тела к его поверхности (для цилиндра $R_V = R/2$). Воспользуемся аналитическим решением линейной задачи массопроводности для среднеобъемного влагосодержания в цилиндре при граничном условии масообмена 3го рода [24]

$$\overline{E} = \frac{\overline{u} - u_r^*}{u_n - u_r^*} =$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\mathrm{Bi}_m^2}{\mu_k^2 \left(\mathrm{Bi}_m^2 + \mu_k^2 + \mathrm{Bi}_m\right)} \exp\left(-\mu_k^2 \mathrm{Fo}_m\right), \qquad (7)$$

из которого найдем $\left| \frac{d\overline{u}}{d\tau} \right|$ и далее, имея ввиду, что Fo_m = Lu Fo, запишем *i*(Fo)в виде

$$i(\text{Fo}) = \left[\frac{\rho_0 a}{2R} \text{Lu} \sum_{k=1}^{\infty} B_k \mu_k^2 \exp(-\mu_k^2 \text{LuFo})\right] (\overline{u}_n - u_r^*), (8)$$

где

$$B_{k} = \frac{2\mathrm{Bi}_{m}^{2}}{\mu_{k}^{2} \left(\mathrm{Bi}_{m}^{2} + \mu_{k}^{2} + \mathrm{Bi}_{m}\right)},$$
(9)

 μ_k — корни характеристического уравнения

$$\frac{J_0(\mu_k)}{J_1(\mu_k)} = \frac{\mu_k}{\operatorname{Bi}_m}.$$
(10)

Здесь J_0 , J_1 — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядка соответственно. Задача (3)—(6) представляет собой параболическую модель нестационарной теплопроводности. Отметим, что наряду с параболическими моделями нестационарной теплопроводности в последнее время развиваются гиперболические модели — для быстро протекающих процессов теплообмена [24].

Найдем решение задачи (3)–(6), считая a, $q_{v}^{*} = \frac{q_{v}}{c\rho}$, λ , r^{*} , α , R, t_{n} , k, t_{s} , $u_{r}^{*} = \text{const.}$ В случае линейной равновесной зависимости: $u_{r}^{*} = u_{r}$, а в случае нелинейной величина u_{r}^{*} находится через равновесное влагосодержание u_{r} по методике, описанной в [25].

Решение.

Введем безразмерные переменные:

$$\rho = r/R; \quad \text{Fo} = a\tau/R^2; \quad W(\rho, \text{Fo}) = \frac{t(r, \tau) - t_n}{t_s - t_n};$$

Bi = $\alpha R/\lambda; \quad Q_v = \frac{q_v^* R^2}{a(t_s - t_n)}; \quad R_0 = \frac{r^* i R}{\lambda(t_s - t_n)}.$

Тогда задача (3)-(6) будет иметь вид:

$$\frac{\partial W}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho} + Q_v, \quad 0 < \rho < 0, \text{ Fo > 0;} \quad (11)$$

$$W(\rho, Fo)\Big|_{Fo=0} = 0, \ 0 \le \rho \le 1;$$
 (12)

$$\frac{\partial W(\rho, Fo)}{\partial \rho}\Big|_{\rho=1} =$$
(13)

=
$$-Bi\left[W(\rho, Fo)\Big|_{\rho=1} - 1\right] - R_0, Fo > 0;$$

$$\frac{\partial W(\rho, Fo)}{\partial \rho}\Big|_{\rho=0} = 0, \quad Fo > 0.$$
(14)

Задачу (11)—(14) решаем методом интегральных преобразований по таблицам Карташова [26, 27]. Запишем три формулы:

интегральное преобразование:

$$\overline{W}(\mu_n, \operatorname{Fo}) = \int_0^1 \rho J_0(\mu_n \rho) W(\rho, \operatorname{Fo}) d\rho; \qquad (15)$$

изображение оператора $\Delta W(\rho, Fo) = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho}$:

$$\int_{0}^{1} \rho J_{0}(\mu_{n}\rho) \left(\frac{\partial^{2} W}{\partial \rho^{2}} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho} \right) d\rho =$$

$$J_{0}(\mu_{n}\rho) \left(\frac{\partial W}{\partial \rho} + \operatorname{Bi} W \right)_{\rho=0} - \mu_{n}^{2} \overline{W}(\mu_{n}, \operatorname{Fo});$$
(16)

формулу обращения:

=

$$W(\rho, Fo) = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 J_0(\mu_n \rho) \overline{W}(\mu_n, Fo)}{(\mu_n^2 + Bi^2) J_0^2(\mu_n)}.$$
 (17)

Здесь $\mu_n > 0$ — корни уравнения $\mu J_1(\mu) = \text{Bi } J_0(\mu), J_0(\mu), J_1(\mu)$ — функции Бесселя

1-го рода, нулевого и первого порядка соответственно.

Далее учтем также, что

$$\int_{0}^{1} \rho J_{0}(\mu_{n}\rho) d\rho = \frac{1}{\mu_{n}} J_{1}(\mu_{n}).$$
 (18)

Решение для локальной температуры в безразмерных переменных имеет вид:

$$W(\rho, Fo) = 2(\text{Bi} - R_0) \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n \rho)(1 - \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}))}{(\mu_n^2 + \text{Bi}^2)J_0(\mu_n)} +$$
(19)
$$\sum_{n=1}^{\infty} J_n(\mu_n) J_n(\mu_n) (1 - \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}))$$

+ $2Q_{v}\sum_{n=1}^{}\frac{J_{1}(\mu_{n})J_{0}(\mu_{n}\rho)(1-\exp(-\mu_{n}FO))}{\mu_{n}(\mu_{n}^{2}+Bi^{2})J_{0}^{2}(\mu_{n})}$

Среднее значение решения *W*(р, Fo) вычислим по формуле:

$$\overline{W}(Fo) = 2\int_{0}^{1} \rho W(\rho, Fo) d\rho.$$
(20)

Получим:

$$W(Fo) = 4(Bi - R_0) \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_n)(1 - \exp(-\mu_n^2 Fo))}{\mu_n(\mu_n^2 + Bi^2)J_0(\mu_n)} +$$
(21)
+ $4Q_V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1^2(\mu_n)(1 - \exp(-\mu_n^2 Fo))}{\mu_n^2(\mu_n^2 + Bi^2)J_0^2(\mu_n)}.$

Решение при i = const.

При i = const имеет место первый период сушки. Найдем для него отдельное решение задачи электромагнитного нагрева цилиндра в процессе сушки, приняв, что в периоде постоянной скорости сушки вся подводимая теплота расходуется на испарение влаги и поэтому температура пластины во времени не изменяется. Сформулируем для этого случая задачу в виде

$$a\left(\frac{d^2t}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right) + q_v^* = 0, \quad 0 < r < R;$$
(22)

$$-\lambda \frac{dt(r)}{dr}\Big|_{r=R} = \alpha [t(r)|_{r=R} - t_s] + r * i_1, \quad t > 0; \quad (23)$$

$$\frac{dt}{dr}\Big|_{r=0} = 0, \quad r = 0, \tag{24}$$

где $a, q_v^*, r^* \lambda, \alpha, i_1, R, t_s = \text{const.}$

Получим решение задачи (22)–(24). Введем безразмерные переменные:

$$\rho = r/R; \quad \text{Bi} = \alpha R/\lambda; \quad W(\rho) = \frac{t(r)}{t_s};$$
$$Q_v = \frac{q_v^* R^2}{at_s}; \quad R_0 = \frac{r^* i_1 R}{\lambda t_s}.$$

Задача (22)-(24) будет иметь вид:

$$\frac{d^2 W}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dW}{d\rho} + Q_v = 0, \quad 0 < \rho < 0;$$
(25)

$$\frac{dW(\rho)}{d\rho}\Big|_{\rho=1} = -\text{Bi}\Big[W(\rho)\Big|_{\rho=1} - 1\Big] - R_0, \text{ Fo } > 0; \quad (26)$$

$$\left. \frac{dW(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=0} = 0. \tag{27}$$

Уравнение (25) — это обыкновенное линейное дифференциальное уравнение второго порядка, его можно записать в виде

$$\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\rho\frac{dW}{d\rho}\right) = -Q_{\rm v}, \quad 0 < \rho < 0.$$

Интегрируя последовательно и используя граничные условия (26), (27), находим

$$W(\rho) = -(Q_v/4)\rho^2 + \frac{(\mathrm{Bi}+2)Q_v}{4\mathrm{Bi}} - \frac{R_0 - \mathrm{Bi}}{\mathrm{Bi}}, \quad (28)$$

среднее значение:

$$\overline{W} = \frac{Q_v - 2(R_0 - \mathrm{Bi})}{4\mathrm{Bi}}.$$
(29)

Численный анализ полученных решений.

Пример 1.

Для иллюстрации развитых математических моделей рассмотрим процесс сушки прутка из полиамида марки РА-6, равномерно облучаемого по поверхности электромагнитным полем. Примем, что длина прутка намного больше его диаметра, поэтому будем его рассматривать как цилиндр бесконечной длины. При переработке полиамида в изделия начальное влагосодержание, ввиду гигроскопичности этого материала, может составлять 4.5%, а высушить его, согласно технологическому регламенту, необходимо до остаточного влагосодержания ~0.05%. Из-за окисляемости полиамида для исключения его контакта с кислородом применяют две технологии сушки [28]: сушку в токе азота при температуре азота до 140°С и сушку в вакууме. Примем в данном примере, что сушка осуществляется в токе азота. Пусть диаметр прутка равен d = 3 мм и l/d = 5, его начальное влагосодержание $\overline{u}_{\rm H} = 0.045$ кг/(кг сух. м-ла), конечное — $\overline{u}_{\rm k} = 0.05 \times 10^{-2}$ кг/(кг сух. м-ла), начальная тем-пература прутка $t_{\rm H} = 18^{\circ}$ С, температура сушильного агента (азота), обдувающего пруток, в разных вариантах расчета различна. Теплофизические характеристики полиамида ПА-6 [29]: $\lambda =$

= 0.28 Вт/(м К); $c = 2100 \text{Дж/(кг K)}; \rho = 1120 \text{ кг/м}^3$ (следовательно, $a = 0.12 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{c}$); максимально допустимая температура нагрева прутка $t_{\text{max}} =$ = 140°C, т.к в противном случае начинается размягчение материала, которое может приводить к слипанию гранул в аппарате. Проанализируем влияние мощности электромагнитного источника и температуры сушильного агента на кинетику нагрева прутка и кинетику его сушки.

Для обеспечения глубокой сушки полиамида необходимо использовать осушенный азот, примем в этом расчете для его упрощения влагосодержание азота равным нулю. Интенсивность сушки рассчитывали по уравнению (8). Установлено [25, 30], что при глубокой сушке гранулированных полимеров, в том числе полиамида ПА-6, кинетика сушки контролируется внутренней диффузией. Поэтому в уравнении (7) значения B_k и β_k находили как для внутренней задачи, соответствующей условию $\text{Вi}_m \rightarrow \infty$. Для этого случая уравнения (9) и (10) трансформируются соответственно к виду [25]

а именно:

$$B_k = \frac{4}{\mu_k^2},\tag{32}$$

$$J_0(\mu_k) = 0. (33)$$

Примем далее в расчете $N_{em} = 75 \times 10^3$ Вт; $\eta_t = 0.9$; $\varepsilon = 0.8$ (такая порозность может иметь место при сушке гранул полиамидного прутка в виброожиженном слое); $r^* = 2400 \times 10^3$ Дж/кг; $V = 1.0 \times 0.5 \times$ $\times 0.4 = 0.2$ м³. Коэффициент теплоотдачи будем считать равным $\alpha = 10$ Вт/(м² K) – с ориентацией на данные [28], расчет числа Ві при этом дает значение: Ві = 0.054 – чисто внешняя задача теплообмена.

Полиамид РА-6 относится к числу непористых полимеров, перенос влаги в которых происходит путем молекулярной диффузии [25, 30, 31]. Поэтому коэффициент массопроводности k в данном случае является эффективным коэффициентом молекулярной диффузии влаги: $k \equiv D_e$. Он существенно зависит от влагосодержания и температуры материала, причем температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [27, 30]

$$D_e = D_{\infty,u} \exp\left[-\frac{E_{D,u}}{R^*T}\right],$$
(34)

где $D_{\infty,u} = D_0 e^{-b^* u}$ — формальное значение коэффициента диффузии при $T \to \infty$ и любом u. В [27] для полиамида РА-6 было найдено: $D_0 = 94.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{c};$ $b' = 31.7; E_{D,u} = 65.0 \times 10^3 (1 - 2.87u) \text{ кДж/кмоль}.$ Кинетику сушки в примере рассчитывали зональным методом [25], разбивая весь диапазон удаляемой из полимера влаги на три концентрационные зоны: $\overline{u}_{n,i} - \overline{u}_{k,i}$ × 10⁻² : (4.5–2.5), (2.5– 1.0), (1.0–0.05) кг/(кг сух. м-ла) и используя в каждой из них средние значения коэффициента диффузии D_e на интервалах $\overline{u}_i \in (\overline{u}_{k,i}, \overline{u}_{n,i})$, т.е. при $\overline{u}_{\text{sr},i} = (\overline{u}_{n,i} + \overline{u}_{k,i})/2$. Влияние температуры материала на величину коэффициента диффузии учитывали по средней температуре материала в зоне: $\overline{t}_{sr,i} \in (\overline{t}_{n,i}, \overline{t}_{k,i})$.

Расчет проводили методом приближений в следующей последовательности: 1) задавали продолжительность сушки прутка в рассматриваемой концентрационной зоне т, 2) используя полученное аналитическое решение (21), рассчитывали соответствующую этому времени конечную среднеобъемную температуру прутка, 3) рассчитывали для рассматриваемого промежутка времени среднее значение среднеобъемной температуры прутка \overline{t}_{sri} , 4) по этой температуре и среднему значению влагосодержания материала на рассматриваемом концентрационном интервале $\overline{u}_{\text{sr},i}$ определяли значение коэффициента диффузии D_{e,i}, 5) по уравнению (35) рассчитывали продолжительность сушки прутка в *i*-той зоне τ_i , 6) сопоставляли рассчитанное значение т_i с предварительно принятым и при значительной разнице повторяли расчет с найденным значением τ_i .

Формула для расчета времени сушки в *i*-той концентрационной зоне для ограниченного цилиндра имеет вид [25]

$$\tau_{i} = \frac{1}{D_{e,i} \left(\frac{\mu_{ts,i}^{2}}{R_{ts}^{2}} + \frac{\mu_{pl,i}^{2}}{R_{pl}^{2}} \right)} \ln \frac{B_{ts,i}B_{pl,i}}{\overline{E}_{i}}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (35)$$

где коэффициенты *B*_{tsi} и *B*_{pl,i} согласно рекомендациям [25] приняли равными единице. Первые положительные корни характеристических урав-

нений $\mu_{ts,i}$ и μ_{pli} для внутренней задачи массообмена равны [25]: для цилиндрической поверхности $\mu_{ts,i} = \mu_{ts,1} = 2.4048$; для плоской поверхности (торцы цилиндра) $\mu_{pli} = \mu_{pl,1} = \pi/2$; $R_{ts} \equiv R$; $R_{pl} = l/2$; $\overline{E}_i = \frac{\overline{u}_{k,i} - u_{r,i}}{\overline{u}_{n,i} - u_{r,i}}$ (в этом расчете $u_{r,i} = 0$).

Средняя по времени τ_i среднеобъемная температура прутка $\overline{t}_{sr,i}$ определяется выражением

$$\overline{t}_{sr,i} = \frac{1}{\tau_i} \int_0^{\tau_i} \overline{t_i} d\tau, \qquad (36)$$

где функция $\overline{t_i}$ находится из уравнения (21).



Рис. 1. Изменение температуры прутка во времени: 1 - на его поверхности, 2 - в центре, 3 - среднеобъемной температуры ($N_{em} = 75 \times 10^3$ BT; $t_n = 18^{\circ}$ C; $t_s = 20^{\circ}$ C).

Результаты расчетов приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1. На рис. 1 показано изменение температуры на поверхности прутка (линия 1), на оси прутка (линия 2) и его среднеобъемной температуры (линия 3). Как видно из рисунка, все три температуры плавно возрастают во времени от начального значения $t_n = 18^{\circ}$ С до некоторого стабилизированного значения, которое максимально на оси прутка и минимально у его поверхности. Это объясняется тем, что температура сушильного агента, с которым контактирует пруток в этом примере низка ($t_s = 20^{\circ}$ C), поэтому вскоре после подъема температуры прутка начинается его охлаждение сушильным агентом, что в конечном счете стабилизирует температуру. Этот пример показывает нецелесообразность в данном случае чисто электромагнитного энергоподвода.

Рассмотрим далее комбинированный конвективно-электромагнитный энергоподвод, при котором теплота к прутку подводится как конвективно – с помощью предварительно нагретого до температуры $t_s = 127$ °C сушильного агента, так и от электромагнитного источника мощностью $N_{em} = 5 \times 10^3$ Вт. Остальные параметры – те же.



Рис. 2. Изменение температуры прутка во времени: 1 - на его поверхности, 2 - в центре, 3 - среднеобъемной температуры ($N_{em} = 5 \times 10^3$ BT; $t_n = 18^{\circ}$ C; $t_s = 127^{\circ}$ C).

Результаты этих расчетов приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, при указанных параметрах процесса температурные кривые для оси прутка, его поверхности и для среднеобъемной температуры практически сливаются. Это является следствием того, что при выбранных условиях проведения процесса режим теплообмена является внешним (число Bi = 0.054), а электромагнитный источник мал, чтобы вносить в распределение температуры по радиусу большие коррективы. Отметим, что при таком комбинированном энергоподводе, энергия, подводимая от электромагнитного источника, не теряется на нагрев сушильного агента.

В табл. 1 приведены результаты расчета кинетики сушки прутка из полиамида РА-6 при $t_s =$ = 127°С, $N_{em} = 5 \times 10^3$ Вт и указанных выше остальных условиях. Как видно из таблицы, средняя на каждом временном интервале температура прутка $\overline{t_{sr.i}}$ от первой к третьей концентрационной зоне возрастает (так как уменьшается интенсивность сушки), но остается меньше 140°С, что важно для предотвращения слипаемости гранул.

Проиллюстрируем далее применение решения (28), полученного при i = const.

№ зоны	$(\overline{u}_{n.i}-\overline{u}_{k.i})\times 10^2$	$\overline{u}_{\mathrm{sr.}i} = (\overline{u}_{n.i} + \overline{u}_{k.i})/2$	$\overline{t}_{sr.i}$, °C	$D_{\infty,u} \times 10^2$	$E_{D.u} \times 10^{-4}$	$D_{e.i} \times 10^{10}, \mathrm{m^2/c}$	$\tau_i \times 10^{-3}$, c	$\tau_{\rm c} = \sum_{1}^{3} \tau_i,$
i = 1	(4.5–2.5)	3.5×10^{-2}	128	0.31	5.84	0.7581	2.965	
i = 2	(2.5–1.0)	1.75×10^{-2}	132	0.54	6.17	0.5844	5.998	$2.960 \times 10^4 \text{ c}$
<i>i</i> = 3	(1.0-0.05)	1.0525×10^{-2}	134.5	0.67	6.30	0.5552	20.640	= 8.22 Y

Таблица 1. Расчеты кинетики сушки прутка из полиамида РА-6

Пример 2.

При глубокой сушке прутков из полиамида РА-6 на сушку могут поступать прутки после их промывки водой от внешних загрязнений (например, при вторичной переработке гранулята). В этом случае процесс сушки состоит из двух стадий: 1) испарение пленки воды с внешней поверхности прутка, 2) его глубокая сушка от $\overline{u}_{\rm H}$ до \overline{u}_{ν} . Расчет продолжительности первой стадии при электромагнитном энергоподводе можно рассчитать по уравнению (28). Примем те же исходные данные, что и в предыдущем примере, а именно: $d = 3 \text{ MM}; l/d = 5; N_{em} = 5 \times 10^3 \text{ BT}; \eta_t = 0.9; \epsilon = 0.8;$ $r^* = 2400 \times 10^3 \text{ Дж/кг}; V_{rab} = 1.0 \times 0.5 \times 0.4 = 0.2 \text{ M}^3;$ $\alpha = 10 \text{ Br/(м}^2 \text{ K})$. Пусть толщина пленки на поверхности прутка равна $\delta = 0.1$ мм, тогда ее масса составляет $M_w = \pi d(l + d/2)\delta\rho_w = 1.48 \times 10^{-5}$ кг, где $\rho_{w} = 1000 \text{ кг/м}^{3} -$ плотность воды.

Продолжительность испарения пленки воды найдем из соотношения $\tau_1 = M_w/(i_1F)$, где i_1 – интенсивность испарения влаги, кг/(м²c); *F* – поверхность прутка, равная: $F = \pi d(l + d/2) = 1.55 \times 10^{-4}$ м². Интенсивность испарения определяется уравнением массоотдачи

$$i_1 = \beta_c (C_{s.p} - C_s) = \beta_p (p_{par.p} - p_{par.s}),$$
 (37)

где β_c , β_p — коэффициенты массоотдачи, отнесенные соответственно к разности концентраций пара в сушильном агенте (кг/(м² с (кг/м³)) и к разности парциальных давлений пара (кг/(м² с Па); $C_{s,p}$, C_s — концентрация пара соответственно у поверхности тела и в ядре потока внешней фазы (в среде), кг/м³; $p_{par,p}$, p_{pars} — давление пара соответственно у поверхности испарения и в ядре потока внешней фазы (в среде), Па. В соответствии с принятым в расчете условием, что сушильный агент является абсолютно сухим, имеем: $C_s = p_{pars} = 0$.

Коэффициент массоотдачи β_c пересчитаем из коэффициента теплоотдачи, используя соотношение [32]:

$$\frac{\alpha}{\beta_c} = \rho c_p \frac{P - p_{par.sr}}{P},$$
(38)

где $p_{par.sr}$ — среднее парциальное давление пара в пограничном слое, Па, которое принимаем равным: $p_{par.sr} = (p_{par.p} + p_{par.s})/2 = p_{par.p}/2$; ρc_p — объемная изобарная теплоемкость азота (Дж/(м³ K)). Для сухого азота в расчетном температурном интервале приняли $\rho c_p = 1300$ Дж/(м³ K) [33].

Коэффициент масоотдачи β_c , пересчитываем в коэффициент массоотдачи β_p по соотношению [32, 34]:

$$\beta_p = \beta_c / (R_{par}^* T_{sr}), \qquad (39)$$

где $T_{sr} = \frac{T_p + T_s}{2}$ – средняя температура пограничного слоя, К [34].

Парциальное давление пара у поверхности испарения будем находить по уравнению Антуана [35], считая пар насыщенным ($p_{par,p} = p_{nas}$):

$$p_{nas} = 10^5 \exp(A - B/(T - C))/760,$$
 (40)

где p_{nas} – давление насыщенного пара при температуре t_p , Па; А, В, С – константы, для воды равные: А = 18.3036; В = 3816.44; С = 46,13; T = t + 273, К.

Расчет интенсивности испарения по уравнению (37) будем проводить методом последовательных приближений в следующей последовательности: 1) задаем произвольно температуру поверхности тела t_n ; 2) по этой температуре по уравнению Антуана рассчитываем давление насыщенного пара p_{nas} ; 3) по уравнению (38) пересчитываем коэффициент теплоотдачи α в коэффициент массоотдачи β_c, который затем пересчитываем в коэффициент β_p по уравнению (39); 4) по уравнению (37) рассчитываем интенсивность испарения i_1 ; 5) по уравнению (28) определяем температуру поверхности тела t_n и сопоставляем ее с предварительно заданной; 6) при несовпадении рассчитанной температуры t_n предварительно принятой по рассчитанной температуре t_p по уравнению Антуана определяем новое значение p_{nas} и повторяем расчет (вторая итерация). Итерации повторяем до нужного совпадения предыдущего и последующего значений t_n; 7) получив необходимое совпадение значений t_p , по уравнению (37) находим окончательно интенсивность испарения i_1 .

По данной методике была рассчитана интенсивность испарения пленки воды толщиной $\delta = 0.1$ мм с поверхности прутка полиамида РА-6 и продолжительность этого процесса для двух случаев проведения этого процесса (при температурах $t_s = 20^{\circ}$ С и $t_s = 127^{\circ}$ С), результаты расчетов приведены в табл. 2.

Приведенные в табл.2 результаты расчетов показывают, что наложение электромагнитного поля в рассматриваемом примере приводит к интенсификации испарения как при низкой, так и при высокой температуре сушильного агента — за счет повышения температуры поверхности материала. Сравнительно небольшая мощность N_{em} (5 кВт) существенно повышает интенсивность испарения и, соответственно, сокращает продолжительность процесса. Это показывает целесообразность применения комбинированного (конвективно-электромагнитного) подвода для удаления поверхностной влаги.

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ СУШКЕ

+ °C	$N_{em} = 0 \text{ KBT}$			$N_{em} = 5 \text{ KBT}$			
l_s, C	$t_{m.t}$, °C	<i>i</i> ₁ , г/(м ² ч)	$\tau_{1,} c$	$t_p, {}^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$	<i>i_{1.em}</i> , г/(м ² ч)	$\tau_{1.em,} c$	
20	6.8	199	1731	10.9	262	1313	
127	37	1067	322	42.0	1402	245	

 $q_v^* = \frac{q_v}{c\rho}$

R

 $R_{\rm v}$

V

t

 $R^* = 8.31$

 $R_{par}^{*} = 462$

 $P = 0.98 \times 10^5$

Таблица 2. Влияние электромагнитного энергоподвода на интенсивность сушки в первом периоде

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Развиты аналитические математические модели, описывающие нагрев цилиндра в условиях его сушки (для общего случая и для периода постоянной скорости сушки) при действующем внутри тела непрерывном постоянном электромагнитном источнике энергии и при конвективном тепло-и массообмене поверхности цилиндра с внешней газовой средой.

2. На основе полученных решений выполнен численный анализ процесса тепло- и массообмена применительно к глубокой сушке прутков полиамида РА-6, показывающий работоспособность полученных зависимостей как в условиях "чисто" электромагнитного, так и комбинированного "электромагнитно-конвективного" энергоподвода.

обозначения

	ОБОЗНАЧЕНИЯ	\overline{t}	среднеобъемная температура цилин- дра, °C
1 10	коэффициент распределения функ-	Т	температура, К
$A_r = u_r / C_s$	ции концентрационного равновесия, (кг/(кг сух. м-ла)/(кг/м ³) коэффициент температуропроводно-	u, \overline{u}	локальное и среднее по объему цилин- дра влагосодержание соответственно, кг/(кг сух. м-ла)
C _s	сти цилиндра, м ² /с концентрация пара в ядре потока	u_r^*	приведенное равновесное влагосодер- жание, кг/(кг сух. м-ла)
3	внешней фазы (в среде), кг/м ³	r	радиальная координата, м
с	массовая теплоемкость цилиндра, Дж/(кг K)	α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² К)
c _p	изобарная массовая теплоемкость азота, Дж/(кг К)	β_c	коэффициент массоотдачи, отнесен- ный к разности концентраций пара в сущильном агенте. (кг/(м ² с (кг/м ³))
D _e	эффективный коэффициент диффузии влаги в непористых полимерах, м ² /с	β_p	коэффициент массоотдачи, отнесен- ный к разности парциальных давле- ний пара, (кг/(м ² с Па)
d = 2R	диаметр прутка, м	ε	лоля своболного объема аппарата м ³ /м ³
F	поверхность прутка, м ²	-	толшина пленки волы на поверхности
i	интенсивность сушки, кг/(м ² с)	δ	прутка, м
k	коэффициент массопроводности, м ² /с	λ	коэффициент теплопроводности
l	длина прутка, м		цилиндра, Вт/(м К)
М	масса, кг	ρ	плотность материала цилиндра, кг/м ³
N _{em}	мощность электромагнитного источ- ника, Вт	$ ho_0$	плотность абсолютно сухого матери- ала, кг/м ³
<i>N_{em}</i> η	внутренний объемный источник теп-	W	вода
$q_v = \frac{1}{V(1-\varepsilon)}$	лоты в цилиндре, Вт/м ³	τ	время, с

внутренний объемный источник теп-

общее давление сушильного агента, Па

кДж(кмоль К) универсальная газовая

отношение объема цилиндра к его

газовая постоянная водяного пара,

теплота парообразования, включая

внутренний объем аппарата, м³

теплоту десорбции влаги, Дж/кг локальная температура в цилиндре, °С

лоты в цилиндре, отнесенный к его

объемной теплоемкости, °С/с

радиус цилиндра, м

поверхности. м

постоянная

Дж/(кгК)

$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda}$	число Био тепловое, безразмерное
$\mathrm{Bi}_m = \frac{\beta_c R}{k \rho_0 A_r}$	число Био массообменное, модифи- цированное, безразмерное
$\overline{E} = \frac{\overline{u}(\tau) - u_r}{u_n - u_r}$	среднеобъемное относительное влаго- содержание цилиндра, безразимерное
Fo = $a\tau/R^2$	число Фурье тепловое, безразмерное
$\mathrm{Fo}_m = k\tau / R^2$	число Фурье массообменное, безраз- мерное
Lu = k/a	число Лыкова, безразмерное
$R_{ m v}$	отношение объема тела к его поверх- ности, м

ИНДЕКСЫ

em	электромагнитный
k	конечный
m	массообменный
m.t	мокрый термометр
n	начальный
nas	состояние насыщения
р	поверхность цилиндра
par	пар
pl	пластина
r	равновесный
rab	рабочий
S	сушильный агент
Sr	среднее значение
ts	цилиндр
v	отнесен к объему
w	вода
1	первый период сушки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kudra T., Strumillo Cz.* Thermal Processing of Bio-materials. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- 2. Акулич П.В., Драгун В.Л., Куц П.С. Технологии и техника сушки и термообработки материалов. Минск: Белорусская наука, 2006.
- 3. *Ratti C., Mujumdar A. S.* Handbook of Industrial Drying. 3rd edition. *A.S. Mujumdar* (Ed). Boca Raton, FL.: CRC Press, 2007.
- 4. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968.
- Gunasekaran S. Pulsed microwave-vacuum drying of food materials // Drying Technology. 1999. V. 17. Is. 3. P. 395.
- Bon J., Kudra T. Enthalpy-Driven Optimization of Intermittent Drying // Drying Technology. 2007. V. 25. Is. 4. P. 523.

- Vaquiro H. A., Clemente G., Garcia-Perez J. V., Mulet A., Bonb J. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of Mangifera indica L. // Chemical engineering research and design. 2009. V. 87. P. 885.
- Soysal Y., Arslan M., Keskin M. Intermittent microwave-convective air drying of Oregano // Food Science and Technology International. 2009. V. 15. Is. 4. P. 397.
- 9. *Рудобашта С.П., Григорьев И.В.* Импульсная инфракрасная сушка семян // Пром. теплотехника. 2011. Т. 33. № 8. С. 85.
- 10. Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зуев Н.А. Тепломассоперенос при сушке в осциллирующем электромагнитном поле // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 641.
- Esturk O. Intermittent and continuous microwave-convective air-drying characteristics of sage (Salvia officinalis) leaves // Food and Bioprocess Technology. 2012. V. 5. Is. 5. P. 1664.
- Zhao D., An K., Ding S., Liu L., Xu Z., Wang Z. Twostage intermittent microwave coupled with hot-air drying of carrot slices: Drying kinetics and physical quality // Food and Bioprocess Technology. 2014. V. 7. Is. 8. P. 2308.
- Kumar C., Karim M.A., Joardder M.U.H. Intermittent drying of food products: A critical review // Journal of Food Engineering. 2014. V. 121. P. 48.
- 14. *Kumar C., Joardder M.U.H., Farrell T.W., Millar G.J., Karim M.A.* Mathematical model for intermittent microwave convective drying of food materials // Drying technology. 2016. V. 34. № 8. P. 962.
- Гринчик Н.Н., Акулич П.В., Адамович А.Л., Куц П.С., Кундас С.П. Моделирование неизотермического тепло- и влагопереноса в капиллярнопористых средах при периодическом микроволновом нагреве // Инж.- физ. журнал. 2007. Т. 80. № 1. С.
- 16. *Акулич П.В.* Тепломассообмен капли раствора при комбинированном энергетическом воздействии и углублении зоны испарения // Инж.- физ. журн. 2016. Т. 89. № 3. С. 527.
- 17. Акулич П.В., Темрук А.В., Акулич А.В. Моделирование и эксперименталь ное исследование тепло- и влагопереноса при СВЧ-конвективной сушке растительных материалов. Инж.-физ. журн. 2012. Т. 85. № 5. С. 951.
- Rudobashta S.P., Zueva G.A. Heat and mass transfer when drying a spherical particle in an oscillating electromagnetic field // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. Is. 5. P. 718.
- 19. *Rudobashta S.P., Zueva G.A., Kartashov E.M.* Heat and mass transfer in the drying of a cylindrical body in an oscillating electromagnetic field // J. Engineering Physics and Thermophysics. 2018. V. 91. № 1. January. P. 227.
- Rudobashta S., Zueva G., Zuev N. Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Oscillating Infrared Seeds Drying Process // Drying Technology. 2014. V. 32. № 11. P. 1352.
- Rudobashta S., Zueva G. Drying of seeds through oscillating infrared heating // Drying Technology. 2016. V. 34. № 5. P. 505.
- 22. Rudobashta S.P., Kartashov E.M., Zueva G.A. Heat and Mass Transfer in Drying of a Plate in a Continuous

High- and Superhigh-Frequency Electromagnetic Field // Theoret. Found. of Chem. Eng. 2021. V. 55. N_{\odot} 2. P. 261.

- 23. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. Москва: Высшая школа. 1968.
- 24. Карташов Э.М. Аналитические решения гиперболических моделей нестационарной теплопроводности // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 81.
- 25. *Рудобашта С.П.* Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980.
- Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Часть 1. М: Юрайт, 2015.
- Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Часть 2. М: Юрайт, 2015.
- Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зайцев В.А. Моделирование процесса глубокой сушки гранулированного полиамида при конвективно-инфра- красном энергоподводе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 94.

- Справочник по пластическим массам. Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. М.: Химия. 1967.
- 30. *Rudobashta S.P., Dmitriev V.M.* Kinetics and apparatustechnological arrangement of convective drying of disperse polymer materials // J. Eng. Phys. Thermophys. 2005. V. 78. № 3. P. 463.
- 31. *Рудобашта С.П., Плановский А.Н.* Исследование кинетики сушки при переносе влаги в материале по закону молекулярной диффузии // Теорет. основы хим. технологии. 1976. Т. Х. № 2. С. 197.
- 32. *Krischer O.* Die wissenchaftlichen Grundlagen der Trocknung Technick. Heidelberg: Springer-Verlag, 1957.
- 33. Рабинович О.М. Сборник задач по технической термодинамике. М.: Машиностроение, 1969.
- 34. Лыков А.В. Теория сушки. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1950.
- 35. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.

АКАДЕМИК САРКИСОВ ПАВЕЛ ДЖИБРАЕЛОВИЧ (1932-2012)

DOI: 10.31857/S0040357122050220

АКАДЕМИК САРКИСОВ ПАВЕЛ ДЖИБРАЕЛОВИЧ (1932 – 2012)



Академик, лидер отечественного химико-технологического образования, советский и российский химик-специалист в области физико-химии и технологии силикатных материалов.

Павел Джибраелович Саркисов родился 19 сентября 1932 г. в городе Тбилиси. После окончания средней школы приехал в Москву где поступил в Московский химико-технологический институт на факультет химической технологии силикатов. Плеяда великолепных ученых и педагогов составляла костяк дружного коллектива факультета. Имена И.И. Китайгородского, В.Н. Юнга, П.П. Будникова, Ю.М. Бутта, Н.М. Павлушкина, И.А. Булавина, И.Д. Гинзбурга, Т.Н. Кушиняна и М.А. Матвеева известны многим поколениям отечественных и зарубежных технологов-силикатчиков. Своим первым учителем в МХТИ П.Д. Саркисов считал доцента, ветерана Великой отечественной войны С.И. Сильвестровича, под руководством которого он выполнил в 1956 г. дипломную работу.

По государственному распределению молодой инженер-технолог Павел Саркисов был направлен на один из старейших российских стекольных заводов в Гусе-Хрустальном Владимирской области. Начал работу на заводе мастером смены, перед поступлением в аспирантуру МХТИ. Работал заместителем начальника цеха завода.

С 1959 г. Павел Саркисов – аспирант кафедры химической технологии стекла, где под руководством профессора И.И. Китайгородского он подготовил и в 1963 г. зашитил блестяшую (по оценке членов диссертационного совета и производственников) кандидатскую работу "Исследование новых составов листового стекла с повышенной термической и химической устойчивостью", определившую дальнейшую направленность его научных исследований. Результаты исследования не остались только научным багажом молодого ученого: линия листового стекла на Ашхабадском стекольном заводе стала первым "полигоном", на котором научные идеи молодого кандидата наук П.Д. Саркисова были опробованы и восприняты промышленностью. С тех пор. постоянное внимание к производственным проблемам станет общей визитной карточкой ученого.

Вся дальнейшая разносторонняя деятельность П.Д. Саркисова связана с Менделеевским институтом (Университетом), где он работает младшим и старшим научным сотрудником, доцентом, профессором, деканом родного факультета XTC, проректором по научной работе, а с 1985 г. – ректором. Под его началом МХТИ имени Д.И. Менделеева с 1992 г. был преобразован в Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

Научная карьера П.Д. Саркисова — четко прорисована во времени — в 1978 г. он защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему: "Исследование процессов кристаллизации шлаковых стекол, синтез шлакоситаллов и разработка способов его производства". В 1990 г. П.Д. Саркисова избирают членом-корреспондентом АН СССР, а через семь лет действительным членом — академиком Российской академии наук.

Еще одна стезя жизни академика – многогранная общественная деятельность: Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, член бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, член комиссии РАН по присуждению золотой медали имени Д.МИ. Менделеева, член бюро Национального комитета российских химиков, член Президиума ВАК РФ, Председатель правления общества дружбы ССР-Тунис. И это далеко не полный перечень его общественных нагрузок. Указанные области деятельности П.Д. Саркисова — образование, наука, общественная работа хорошо уживаются на поле подготовки химико-технологических кадров.

Работа со студентами безусловно требует от преподавателя не только глубокого знания дисциплины, но и умения заинтересовать ею студента, способности эмоционально и выразительно излагать материал. Сила и талант преподавателя, ректора вуза состоит в умении говорить с молодежью на понятном ей языке и на волнующие ее темы. В ответ он получает глубокое уважение и искреннюю любовь студенческой аудитории. Этим арсеналом мастерства педагога в совершенстве владел Павел Джибраелович.

Запомнилось стремление Павла Джибраеловича как воспитателя молодежи сохранить преемственность поколений. Он всегда трепетно относился к своим учителям — знаменитым основателям кафедры технологии стекла МХТИ. Павел Джибраелович не упускал возможности поделиться со студентами, аспирантами, молодыми сотрудниками своими воспоминаниями, личными впечатлениями от общения с корифеями высшего образования и химической технологии — Н.М. Жаворонковым, И.И. Китайгородским, С.В. Кафтановым, Д.Н. Полубояриновым, Н.М. Павлушкиным, М.Г. Слинько и др.

Он постоянно стремился привить уважение подрастающей смене к делам и заслугам тех, кто "закладывал кирпичи" фундамента высшей химикотехнологической школы страны.

Поля научных исследований академика П.Д. Саркисова просторны. На первом стартовом месте глубокие исследования и анализ закономерностей высокотемпературных процессов синтеза многофункциональных стеклообразных и стеклокристаллических материалов с заданными свойствами. Синтез новых стеклокристаллических материалов на основе переработки отходов и техногенных образований различных производств на многие годы стал любимым детищем ученого. Анализ и обобшение колоссального объема исследований и активное личное участие в создании первой в мире промышленной линии по производству нового листового стеклокристаллического материала на основе доменного шлака методом непрерывного проката предопределили высокую оценку научной общественностью докторской диссертации П.Д. Саркисова, посвященной исследованию процессов кристаллизации шлаковых стекол, синтезу шлакоситаллов и разработке способов их производства. За освоение промышленной технологии шлакоситалла на заводе "Автостекло" (в Константиновке, на Донбассе) Павлу Джибраеловичу присуждена Государственная премия Украинской ССР 1980 года.

Им были созданы научные основы технологии направленной кристаллизации стекол различных систем: CaO-Al₂O₃-SiO₂; CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂; CaO-MgO-Fe₂O₃-(FeO)-Al₂O₃-SiO₂, обеспечившие в присутствии инициаторов кристаллизации получение ситаллов различного фазового состава (волластонитовых, пироксеновых, геденбергитовых, мелилитовых, анортитовых), которые обладают уникальными механическими, термическими и химическими свойствами.

Яркий этап деятельности П.Д. Саркисова и его научной школы — создание новых материалов, обладающих декоративными свойствами. Их создание базируется на процессах направленной кристаллизации стекла, позволяющих регулировать степень кристалличности, размер, количество кристаллов, их морфологию, распределение в объеме и поверхности. Так материал синтетический мрамор, продемонстрировал наряду с высокими декоративными качествами важные физико-химические свойства.

Выпуск многих видов таких материалов был промышленно освоен, что ощутимо расширило ассортимент облицовочных материалов и сократило дефицит, испытываемый отечественной строительной отраслью.

В начале 2000-х годов под руководством академика П.Д. Саркисова успешно проводились исследования в области медицинского материаловедения, создания физико-химических основ биоактивных неорганических материалов. Оценить возможные масштабы их использования сложно, но ясно, что они чрезвычайно велики. Можно упомянуть об их применении в виде лечебных препаратов, костных имплантатов и эндопротезов в челюстно-лицевой и ортопедической хирургии, стоматологии, отоларингологии. Нейрохирургия нуждается в материалах для восстановления костных дефектов и деформаций. Необходимо помнить и о материалах для протезирования, о разработке неметаллических соединительных элементов костных фрагментов. Широкий диапазон их применения обусловлен биосовместимостью кальший-фосфатных материалов с живым организмом и их уникальной биологической активностью по отношению к живой костной ткани. Последние исследовательские работы академика были связаны с работой возглавляемой им научной школы: "Строение, ориентированная кристаллизация и наноструктурирование оксидных стекол".

Можно ли было встретить академика П.Д. Саркисова в других областях, кроме образования и науки? Безусловно, например, в дни премьер в зале Большого театра или в Московской консерватории. Среди любимых его произведений оперы П.И. Чайковского, М.П. Мусоргского, Н.А. Римского-Корсаково, Ж. Бизе, Д. Пучинни и др.

Для Павла Джибраеловича пламенной страстью был футбол — он всегда подчеркивал слова философа — "игра — это нечто большее и нечто другое, чем может предположить в ней человек".

Научная педагогическая и общественная деятельность академика П.Д. Саркисова высоко оценена в нашей стране: он награжден орденами "Трудового Красного Знамени", "Дружбы", "За заслуги перед отечеством IV степени" и многими медалями. П.Д. Саркисов – лауреат Государственной премии Российской Федерации, а также премии Президента РФ в области образования, премии имени И.В. Гребенщикова РАН и премии Правительства РФ в области образования. Светлая память о нем навсегда сохраняется в сердцах его коллег и учеников

Академик Кузнецов Н.Т., академик Цивадзе А.Ю., академик Мешалкин В.П., профессор Кулов Н.Н., профессор Воротынцев И.В., профессор Жуков А.П.